



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Thanh Hoai Lucie Nguyen

le mardi 16 décembre 2014

Titre :

ELABORATION DE COMPOSITES POLYMERE FERROELECTRIQUE/FILS
SUBMICRONIQUES FERROMAGNETIQUES : ANALYSE DES PROPRIETES
MAGNETOELECTRIQUES

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

CIRIMAT/Physique des Polymères

Directeur/trice(s) de Thèse :

Dr Eric Dantras

Jury :

Pr Maximilien Cazayous, Université de Paris Diderot (Président du jury)

Dr Gisèle Boiteux, CNRS Université de Lyon (Rapporteur)

Pr Laurent Lebrun, INSA de Lyon (Rapporteur)

Dr Gilbert Teyssèdre, CNRS Université de Toulouse

Pr Colette Lacabanne, Université de Toulouse

Dr Antoine Lonjon, Université de Toulouse

Dr Eric Dantras, Université de Toulouse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans l'équipe Physique des Polymères du CIRIMAT-Institut Carnot de l'Université de Toulouse III.

Je remercie Monsieur Maximilien Cazayous, Professeur à l'Université de Paris Diderot, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Monsieur Laurent Lebrun, Professeur au Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité à l'INSA de Lyon, a accepté d'examiner et juger mon travail de thèse. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et mon respect.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Gisèle Boiteux, Directrice de recherches CNRS du Laboratoire de l'Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Université Claude Bernard Lyon I, pour l'intérêt qu'elle a porté et le temps qu'elle a consacré à ces travaux en acceptant d'être rapporteur.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur Gilbert Teyssède, Directeur de recherche CNRS au Laboratoire Plasma et Conservation d'Energie-Laplace de Toulouse, pour avoir examiné avec attention ce mémoire.

Je tiens également à remercier vivement le docteur Antoine Lonjon, Maître de conférences à l'Université de Toulouse, pour son aide incontestable grâce à ses connaissances et sa rigueur scientifiques durant ces trois années.

Mes vifs remerciements vont à Lydia Laffont, Maître de conférences à l'Ecole Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, pour avoir su si bien mettre en valeur mon travail grâce à son professionnalisme et sa persévérance.

J'exprime ma profonde gratitude à Colette Lacabanne, Professeur émérite à l'Université de Toulouse et Eric Dantras, Maître de conférences à l'Université de Toulouse, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe Physique des Polymères et avoir accepté de diriger ma thèse. Leur savoir, leur disponibilité et leur soutien en font des personnes rares.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des membres de l'équipe Physique des Polymères qui m'ont accompagnée quotidiennement durant mes travaux de thèse, et plus particulièrement Jany Dandurand et Sébastien Racagel.

Merci à Luis, Simon, Nicolas et Delphine pour m'avoir soutenue, écoutée, motivée et fait en sorte que ces trois années de thèse fussent un moment agréable.

Enfin, ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le soutien sans faille de ma famille, parents, frères, ma grand-mère adorée, oncles, tantes et cousins. J'ai particulièrement une très forte pensée pour Léo. Mes plus vifs remerciements vont à Julien qui a été capable de me soutenir et de me supporter durant les périodes intenses de rédaction et de pré-soutenance.

Sommaire

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
1 Matériaux électroactifs.....	7
1.1 Matériaux ferroélectriques	7
1.1.1 Matériaux inorganiques.....	7
1.1.2 Matériaux organiques.....	8
1.1.3 Piézoélectricité.....	9
1.2 Composites hybrides à matrice polymère	10
1.2.1 Propriétés électriques.....	10
1.2.1.1 Percolation électrique.....	10
1.2.1.2 Mécanismes de conduction	11
1.2.2 Propriétés mécaniques : modèles d'homogénéisation	12
2 Matériaux ferromagnétiques	13
2.1 Ferromagnétisme	13
2.2 Anisotropie magnétique.....	15
2.2.1 Anisotropie magnétocristalline.....	15
2.2.2 Anisotropie magnétoélastique	16
2.2.3 Anisotropie de forme.....	17
2.3 Magnétostriction.....	18
3 Couplage magnétoélectrique	19
3.1 Définitions	19
3.2 Effet magnétoélectrique intrinsèque	21
3.3 Effet magnétoélectrique extrinsèque	23
3.4 Applications.....	25

CHAPITRE 2 : METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE	27
1 Microscopie électronique	27
1.1 Microscopie électronique à balayage	27
1.2 Microscopie électronique à transmission	27
1.3 Analyse Thermogravimétrique	27
2 Analyse calorimétrique diatherme passive.....	27
2.1 Principe	27
2.2 Thermogramme du P(VDF-TrFE).....	28
3 Spectroscopie mécanique dynamique	30
3.1 Principe	30
3.2 Dispositif expérimental	30
3.3 Relaxations mécaniques : exemple du P(VDF-TrFE)	31
4 Spectroscopie diélectrique dynamique	33
4.1 Principe	33
4.2 Dispositif expérimental	33
4.3 Phénomènes de relaxation : exemple du P(VDF-TrFE)	34
5 Mesure de la conductivité électrique	36
6 Mesures magnétoélectriques.....	37
6.1 Mesure des propriétés électroactives	37
6.1.1 Protocole de polarisation	37
6.1.2 Mesure de l'activité piézoélectrique	37
6.2 Magnétomètre à SQUID.....	37
6.3 Mesure du couplage magnétoélectrique.....	39
6.3.1 Principe	39
6.3.2 Dispositif expérimental.....	40
CHAPITRE 3 : ÉLABORATION DES FILS SUBMICRONIQUES ET DES COMPOSITES	43
1 Elaboration des fils submicroniques.....	43
1.1 Elaboration des fils par voie « template »	43
1.1.1 Membrane poreuse d'alumine	43
1.1.2 Principe de l'électrodéposition.....	44
1.1.3 Dispositif expérimental.....	45
1.1.4 Electrodeposition du nickel, cobalt et fer	46

1.1.5	Electrodéposition des alliages de fer-nickel et fer-cobalt	47
1.2	Caractérisation des fils submicroniques	47
1.2.1	Morphologie	47
1.2.2	Nanotexture cristalline	49
2	Mise en œuvre des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques.....	56
2.1	Matériaux	56
2.1.1	Matrice : le copolymère P(VDF-TrFE)	56
2.1.2	Particules à faible facteur de forme	56
2.1.2.1	Nickel.....	56
2.1.2.2	Cobalt.....	57
2.1.3	Particules à haut facteur de forme	58
2.2	Protocole d'élaboration	58
2.3	Etude de la dispersion	59
2.3.1	Microscopie électronique à balayage.....	59
2.3.2	Analyse thermogravimétrique.....	60
CHAPITRE 4 : TRANSITIONS ET RELAXATIONS DANS LES COMPOSITES P(VDF-TRFE)/FILS SUBMICRONIQUES DE COBALT		63
1	Structure physique.....	63
1.1	Phase cristalline.....	63
1.2	Phase amorphe	66
2	Propriétés mécaniques	66
2.1	Partie conservative du module mécanique	67
2.2	Partie dissipative du module mécanique.....	68
3	Propriétés électriques.....	70
3.1	Comportement diélectrique des composites en deçà du seuil de percolation	70
3.1.1	Mise en évidence de l'hystérèse électrique par la permittivité diélectrique.....	70
3.1.2	Détermination de la constante de Curie-Weiss.....	71
3.1.3	Influence du taux de charge sur la permittivité diélectrique	72
3.2	Seuil de percolation électrique	73
4	Discussion.....	74
4.1	Etude de la cristallinité.....	74
4.1.1	Taux de cristallinité.....	74

4.1.2	Structure cristalline	75
4.2	Organisation tridimensionnelle et facteur de forme apparent des fils submicroniques de cobalt.....	77
4.2.1	Approche mécanique.....	77
4.2.2	Approche électrique	79
CHAPITRE 5 :	COUPLAGE MAGNETOELECTRIQUE	81
1	Polarisation électrique macroscopique	81
1.1	Protocole de polarisation.....	81
1.2	Coefficient piézoélectrique	83
2	Propriétés magnétiques.....	83
2.1	Fils submicroniques.....	83
2.2	Composites P(VDF-TrFE)/particules ferromagnétiques.....	85
3	Propriétés magnétoélectriques.....	88
3.1	Influence du champ magnétique	89
3.1.1	Champ magnétique statique H_{dc}	89
3.1.2	Champ magnétique alternatif H_{ac}	90
3.2	Influence du coefficient piézoélectrique	91
3.3	Influence de la composition des fils submicroniques	92
3.4	Influence de la concentration en fils submicroniques.....	94
4	Discussion.....	95
CONCLUSION.....		99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		103

Introduction

La stratégie d'intégration de fonctions dans les matériaux incite à la recherche de matériaux multifonctionnels. Une abondante littérature concerne le couplage mécanique/électrique. Le couplage magnétique/électrique est plus complexe à réaliser. Ce concept qui consiste à polariser un matériau par un champ magnétique extérieur et vice versa a été imaginé par Pierre Curie en 1894. En 1960 Astrov a démontré l'existence de cet effet en mesurant un champ électrique induit par une magnétisation sur le cristal Cr_2O_3 .

Les études se sont poursuivies sur des matériaux monophasés possédant un couplage magnétoélectrique intrinsèque (BiFeO_3 , TbMnO_3 , LuFe_2O_4 , YMnO_3 ...). Ce type de matériaux est rare et leur effet magnétoélectrique est très faible voire nul à température ambiante. C'est la raison pour laquelle les études se sont tournées vers les composites à effet magnétoélectrique extrinsèque. Ces composites sont constitués de matériaux combinant deux propriétés : la piézoélectricité (polarisation induite par une contrainte mécanique) et la magnétostriction (déformation mécanique induite par un champ magnétique).

Parmi les matériaux magnétoélectriques, certains sont multiferroïques i.e. possédant au moins deux propriétés dites « ferroïques » e.g. ferroélectrique et ferromagnétique. L'intérêt de ces matériaux a été relancé dans les années 2000 avec l'élaboration de couches minces inorganiques à fort couplage magnétoélectrique. Ces matériaux multiferroïques ont diverses applications comme de nouveaux types de mémoire utilisant la polarisation et la magnétisation. De plus, ils peuvent être utilisés comme capteur de champ magnétique.

Les composites multiferroïques les plus performants élaborés dans les études précédentes sont à base céramique induisant une fragilité mécanique des matériaux et une forte permittivité diélectrique. L'objectif de ce travail est donc de réaliser un composite souple ayant un coefficient magnétoélectrique comparable. Pour cette étude, une matrice polymère ferroélectrique a été choisie : le poly(vinylidène fluoride trifluoroéthylène). Des particules magnétiques ont été dispersées dans cette matrice. Nous avons utilisé des particules de faible et de haut facteur de forme qui permettront d'analyser l'incidence de l'orientation. Diverses compositions ont été considérées : des éléments simples (nickel, cobalt, fer) et des composés binaires (fer-nickel et fer-cobalt). Nous étudierons l'influence de la fraction volumique de ces particules sur les propriétés électrique, mécanique et magnétique. Une attention particulière sera consacrée aux faibles fractions pour préserver les caractéristiques de la matrice.

Cette thèse est constituée de cinq chapitres :

Le premier chapitre rassemble les éléments bibliographiques sur les matériaux électroactifs et ferromagnétiques utiles pour cette recherche. Un état de l'art sur le couplage magnétoélectrique est également présenté.

Dans le second chapitre, les méthodes de caractérisation permettant de préciser la nature et l'incidence de la dispersion dans le polymère sont exposées. Le principe des analyses mécanique, électrique et magnétoélectrique est rappelé.

Les matériaux sont présentés dans le troisième chapitre. L'élaboration des particules métalliques à haut facteur de forme et la mise en œuvre des composites hybrides constituent les deux parties.

L'influence de la fraction volumique des particules sur les propriétés des composites est exposée dans le quatrième chapitre. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la structure physique de la matrice P(VDF-TrFE) et aux propriétés mécaniques et électriques des composites.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur les propriétés piézoélectriques et magnétiques des composites élaborés. Nous analysons enfin le couplage magnétoélectrique des composites et la discussion permet de situer leurs performances par rapport aux matériaux existants.

CHAPITRE 1 : Étude bibliographique

1 Matériaux électroactifs

1.1 Matériaux ferroélectriques

Les ferroélectriques sont des matériaux polaires qui possèdent au moins deux états d'équilibre de la polarisation spontanée en l'absence de champ électrique extérieur [1]. Ils sont caractérisés par une transition ferro/paraélectrique se produisant à la température de Curie T_C . Nous serons particulièrement attentifs aux propriétés des matériaux inorganiques dans un premier temps, puis organiques dans un second temps.

1.1.1 Matériaux inorganiques

Sur les 32 classes cristallines existantes, 20 ne possédant pas de centre de symétrie sont piézoélectriques. Parmi elles, 10 possèdent une polarisation spontanée à l'échelle micronique en l'absence de champ extérieur. Elles sont dites ferroélectriques.

La polarisation spontanée des différents domaines d'une céramique polycristalline est orientée aléatoirement induisant une polarisation rémanente macroscopique nulle. L'application d'un champ électrique extérieur aux bornes d'un matériau ferroélectrique permet d'orienter préférentiellement les dipôles des différents domaines afin d'obtenir une polarisation à l'échelle macroscopique (Figure 1) [2].

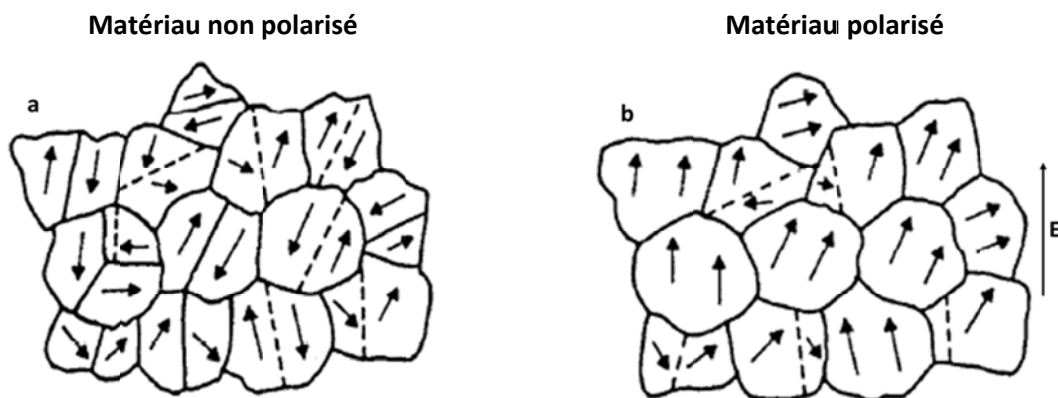


Figure 1 : Représentation planaire du processus de polarisation dans une céramique [2]

L'application d'un champ électrique \vec{E} continu ou alternatif suffisant ($E > E_C$ avec E_C le champ coercitif) à faible fréquence aux bornes d'un matériau ferroélectrique produit un cycle d'hystérésis entre la polarisation \vec{P} et le champ électrique appliqué (Figure 2). La polarisation spontanée P_s est la valeur maximale que la polarisation peut atteindre à haute valeur de champ \vec{E} . A cette valeur, un maximum de dipôles est orienté. La polarisation rémanente P_r est la valeur de la polarisation à champ nul. La valeur absolue du champ coercitif E_C est la valeur de champ à atteindre pour annuler la polarisation.

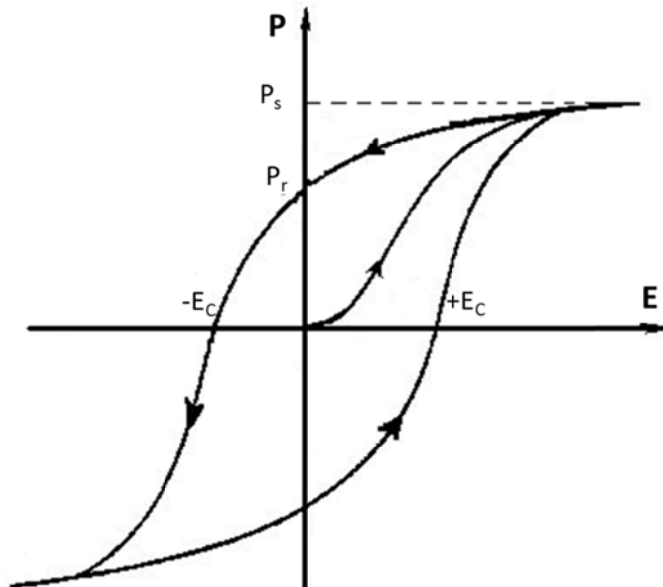


Figure 2 : Évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué d'un matériau ferroélectrique

Lorsque la température est supérieure à la température de Curie T_C du matériau, ce dernier perd ces propriétés ferroélectriques et devient paraélectrique. Cette transition de phase peut être de deux natures :

- La transition ordre-désordre : elle a lieu lorsque les dipôles n'ont pas d'orientation préférentielle dans la phase paraélectrique
- La transition displacive : des structures cristallines symétriques sans moment dipolaire permanent acquièrent une structure ferroélectrique au passage de la température de Curie.

1.1.2 Matériaux organiques

La ferroélectricité des polymères semi-cristallins provient du caractère biphasique de ces matériaux. Elle est issue d'une polarisation intrinsèque aux domaines cristallins. L'application d'un champ électrique extérieur tend à orienter les dipôles dans le champ local créé par l'ensemble des autres dipôles. Les polymères ferroélectriques sont des matériaux polaires tels

que les polyamides impairs, le polymère fluoré PVDF ou le copolymère fluoré P(VDF-TrFE) [3, 4].

Le caractère ferroélectrique d'un polymère dépend des cristallites et des propriétés mécaniques et thermiques de la zone amorphe. Les cristallites sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres, ce qui entraîne une polarisation macroscopique résultante nulle.

1.1.3 Piézoélectricité

La piézoélectricité directe se caractérise par la variation d'une polarisation. Elle est la propriété de certains cristaux d'acquies une polarisation induite par une contrainte mécanique extérieure (compression, traction, torsion). Ce phénomène est réversible et la piézoélectricité inverse désigne la capacité d'un matériau à se déformer lorsqu'il est soumis à un champ électrique. La piézoélectricité peut s'appliquer à des cristaux ou des polymères semi-cristallins. La Figure 3 illustre ces deux phénomènes.

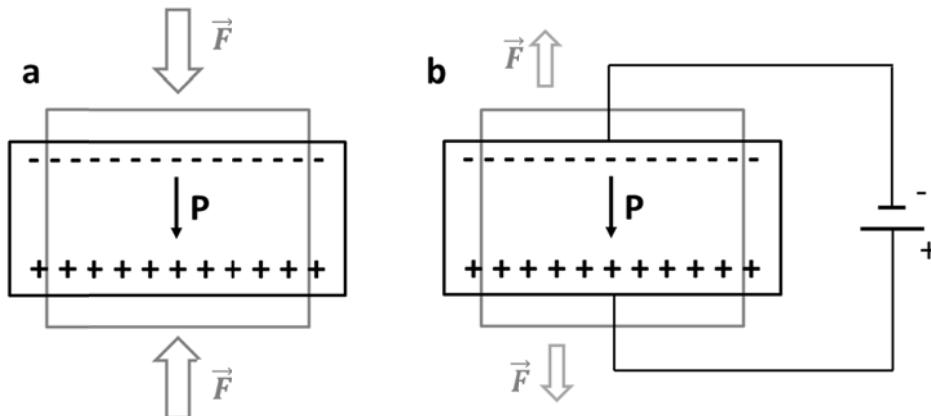


Figure 3 : Effet piézoélectrique (a) direct, (b) inverse

Dans un système d'axes orthogonaux (Figure 4), la polarisation ΔP et la contrainte $\Delta \sigma$ sont liées en notation matricielle par un tenseur de rang 2 appelé coefficient piézoélectrique d_{ij} .

$$\Delta P_i = d_{ij} \Delta \sigma_j \quad (1)$$

Avec $i = 1, 2$ ou 3 et $j = 1, 2, 3, 4, 5$ ou 6 correspondant à l'axe de polarisation et d'application de la contrainte respectivement.

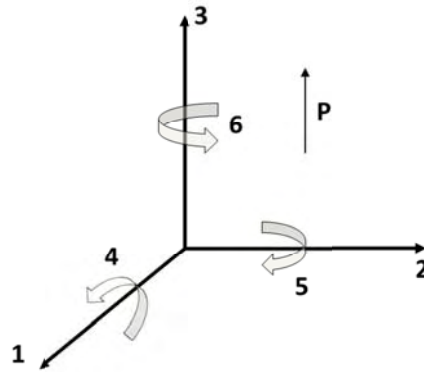


Figure 4 : Définition des directions tensorielles dans un milieu piézoélectrique

Le coefficient piézoélectrique d_{33} représente le coefficient mesuré par application d'une contrainte dans la direction de polarisation de l'échantillon. L'expression générale du coefficient piézoélectrique d_{ij} est la suivante :

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_j} \right)_V - P_i \frac{d \ln V}{d \sigma_j} \quad (2)$$

Cette expression est composée de deux termes. Le premier, appelé effet piézoélectrique primaire, est dû à la variation de la polarisation sous une contrainte mécanique. Le second est dit secondaire, il s'oppose au premier. Il est lié à un effet de volume dans lequel la polarisation varie sous l'effet d'une contraction-dilatation du matériau.

Les différentes caractéristiques des principaux matériaux piézoélectriques sont reportées dans le Tableau 1.

	P_r (mC.m ⁻²)	ϵ_r (à 20 °C)	d_{33} (pC.N ⁻¹)	T_c (°C)
Quartz	-	4,5	2,3	573
BaTiO ₃	260	1200	110	130
PZT	25-470	500	570	350
PVDF	30-60	10	-20	150
P(VDF-TrFE) 70-30	50-100	8	-22	90-100

Tableau 1 : Caractéristiques des principaux matériaux piézoélectriques [5]

1.2 Composites hybrides à matrice polymère

1.2.1 Propriétés électriques

1.2.1.1 Percolation électrique

Du fait de leur hétérogénéité, la conductivité électrique des composites hybrides est décrite par la théorie de la percolation. D'une manière générale, le phénomène de percolation désigne, pour un système quelconque, une transition d'un état vers un autre avec la variation d'un

paramètre extérieur. Dans le cas des composites à matrice polymère chargée en particules conductrices, le phénomène de percolation électrique désigne le passage d'un comportement isolant à un comportement conducteur. Ce passage s'effectue au-delà d'une valeur critique de concentration en particules conductrices appelée seuil de percolation. Ce phénomène de percolation a été mis en évidence dans diverses études [6-8]

Kirkpatrick [9] et Stauffer [10] ont décrit ce phénomène de percolation par une loi de puissance de la conductivité électrique au-dessus du seuil de percolation :

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (3)$$

Avec σ la conductivité du système, σ_0 la conductivité pour $p = 100\%$, p la fraction volumique des particules, p_c la fraction volumique des particules au seuil de percolation et t l'exposant critique universel dépendant de la dimensionnalité du système ($1,1 \leq t \leq 1,3$ pour un système à deux dimensions et $1,6 \leq t \leq 2$ pour un système à trois dimensions).

L'influence du facteur de forme des particules conductrices sur la valeur du seuil de percolation a été montrée par Balberg [11]. Il a complété ces résultats en établissant une relation entre la valeur de la fraction volumique de particules au seuil de percolation et le facteur de forme de ces particules [12]. Cette relation démontre que la fraction volumique de particules conductrices diminue considérablement quand le facteur de forme de ces particules augmente. La faible quantité de particules au sein d'une matrice polymère présente un intérêt particulier pour conserver les propriétés mécaniques de cette matrice et influencer le plus faiblement possible la valeur de sa densité volumique.

1.2.1.2 Mécanismes de conduction

Dans le cas de composites conducteurs à matrice polymère, la structure des bandes électroniques est complexe du fait de la présence de particules conductrices dispersées dans une matrice isolante. Dans ce type de système, le transport de charges peut s'effectuer selon trois mécanismes :

- Mécanisme par effet tunnel (tunneling) : le porteur de charge franchit la barrière de potentiel par effet tunnel. Ce mécanisme s'effectue quelle que soit la température mais est seulement visible à très basse température.
- Mécanisme de sauts assistés par phonons : les sauts s'effectuent entre les états d'énergie localisés des queues de bande (associés au désordre). La conductivité observée est alors activée thermiquement.
- La conduction par sauts (hopping) : les électrons sautent d'un état localisé à un autre proche du niveau de Fermi. Ce mécanisme de conduction nécessite une énergie comme l'augmentation de la température.

Dans le cas de la conduction par saut, à basse température, les sauts peuvent avoir lieu à distance variable (Variable range hopping VRH) [13] d'une part, ou entre plus proches voisins (Nearest neighbor hopping NNH) [14, 15] d'autre part. Ces deux processus ont été modélisés par Mott [13] et Efros et Shklovskii [14, 15].

1.2.2 Propriétés mécaniques : modèles d'homogénéisation

Le modèle de Hashin-Shtrikman (HS) [16] prédit l'évolution du module de cisaillement d'un matériau hétérogène en fonction de la concentration en particules dispersées dans une matrice avec une géométrie arbitraire. Ce modèle présente les limites haute et basse : haute lorsque la référence est le matériau le plus rigide et basse lorsque la référence est le matériau le plus ductile. Les particules sont considérées homogènes et sans interaction entre elles.

$$G_c^{haut} = G_f + \frac{1 - \phi}{\frac{1}{G_m - G_f} + \frac{6\phi(K_f + 2G_f)}{5G_f(3K_f + 4G_f)}} \quad (4)$$

$$G_c^{bas} = G_m + \frac{\phi}{\frac{1}{G_f - G_m} + \frac{6(1 - \phi)(K_m + 2G_m)}{5G_m(3K_m + 4G_m)}} \quad (5)$$

Avec ϕ la fraction volumique en particules, K_m et G_m les modules de compressibilité et de cisaillement de la matrice respectivement, K_f et G_f les modules de compressibilité et de cisaillement des charges respectivement.

Le modèle de HS ne tient pas compte du facteur de forme des particules. C'est la raison pour laquelle Halpin-Tsai (HT) [17, 18] ont établi un modèle l'incluant.

$$M_c = M_m \frac{1 + \xi\eta\phi}{1 - \eta\phi} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{\frac{M_f}{M_m} - 1}{\frac{M_f}{M_m} + \xi} \quad (7)$$

L'équation de HT peut alors s'écrire :

$$M_c = M_m \frac{M_f + \xi[(1 - \phi)M_m + M_f]}{[(1 - \phi)M_f + \phi M_m + \xi M_m]} \quad (8)$$

Avec ϕ la fraction volumique des charges, M_f le module des charges, M_m le module de la matrice. La variable ξ a été étudiée par Boyd [19]. Elle dépend du facteur de forme des particules et de la direction de sollicitation :

- Direction transverse : $\xi = 2$,
- Direction longitudinale : $\xi = 2\frac{L}{d}$ avec L la longueur et d le diamètre des charges.

Dans sa thèse, Van Es [20] a montré qu'il était possible de faire une approximation par le calcul pour des composites contenant des fibres orientées dans les trois directions. La valeur du module converge vers la valeur suivante :

$$E_{fibres3D} \cong 0,184E_{//} + 0,816E_{\perp} \quad (9)$$

Avec $E_{fibres3D}$ le module d'élongation du composite dans lequel les fibres sont orientées dans les trois directions, $E_{//}$ et E_{\perp} les modules d'élongation du composite dans lequel les fibres sont orientées parallèlement et perpendiculairement à la direction de la contrainte respectivement.

Le module de cisaillement G est déterminé par la relation suivante :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (10)$$

Avec ν le coefficient de Poisson.

2 Matériaux ferromagnétiques

2.1 Ferromagnétisme

Dans un composé ferromagnétique, les moments magnétiques sont couplés. Il s'ensuit un alignement des moments à l'échelle microscopique et l'apparition d'une aimantation spontanée microscopique sans champ magnétique appliqué dans des domaines, appelés domaines de Weiss. Ces domaines sont séparés par des parois de Bloch ou parois de Néel.

A l'échelle macroscopique, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique extérieur pour saturer entièrement l'échantillon. Les processus d'aimantation sont dominés par les changements topologiques des domaines (déplacements de parois et rotations d'aimantation) sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

Si on soumet un échantillon ferromagnétique à un champ magnétique H, son aimantation décrit un cycle d'hystérésis (Figure 5).

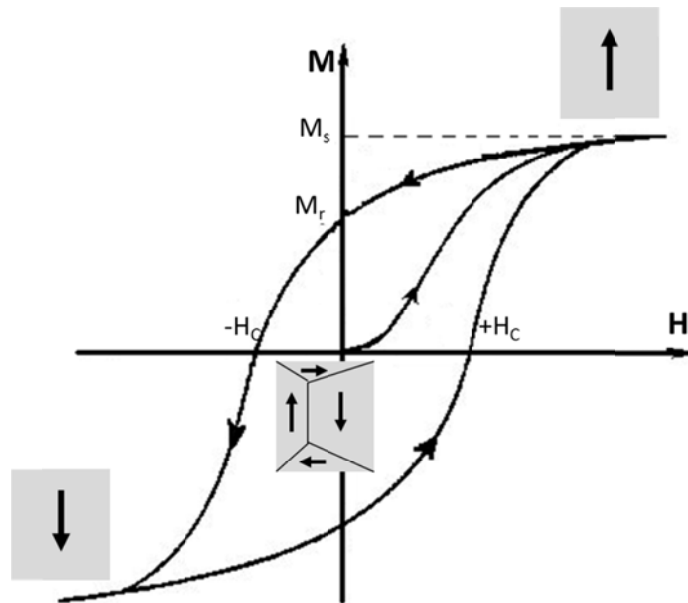


Figure 5 : Évolution de la polarisation d'un matériau ferroélectrique en fonction du champ magnétique appliqué

L'alignement des moments magnétiques est numériquement parfait au zéro absolu. L'aimantation est alors à 100 % de sa valeur à saturation. Elle est progressivement diminuée par agitation thermique et devient nulle à la température de Néel T_N (Figure 6). A cette température, l'échantillon passe de l'état ferromagnétique à paramagnétique : c'est la transition ferro/paramagnétique.

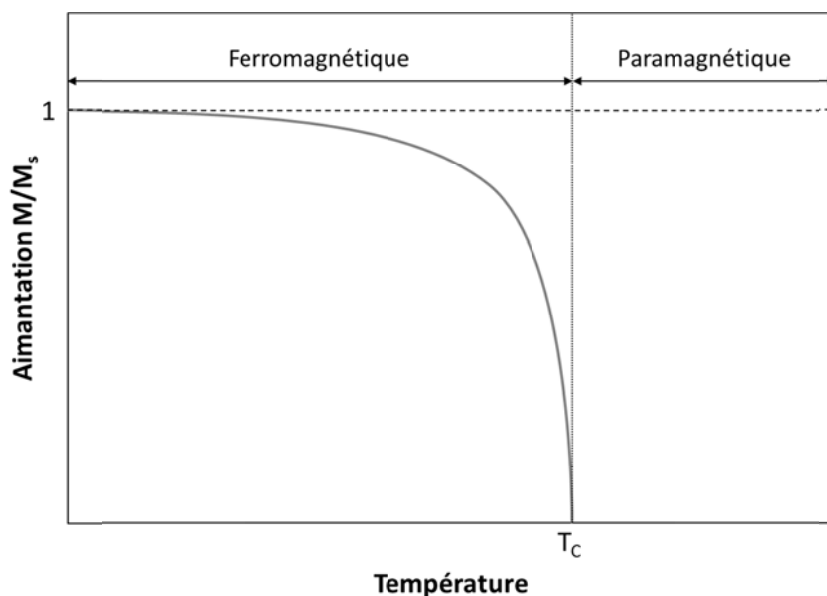


Figure 6 : Variation de l'aimantation rapportée à l'aimantation à saturation en fonction de la température

2.2 Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique est une propriété fondamentale des matériaux magnétiques. Elle est liée à l'orientation du vecteur aimantation suivant une direction préférentielle appelée axe de facile aimantation. Elle est due à la dépendance de l'énergie interne ou la densité d'énergie libre par rapport à l'orientation spontanée de l'aimantation. L'axe de facile aimantation se situe selon l'axe de moindre énergie. Cette partie rappelle les différentes contributions qui favorisent l'anisotropie magnétique.

2.2.1 Anisotropie magnétocristalline

Dans un cristal, l'anisotropie magnétocristalline dépend de l'angle entre l'aimantation \vec{M} et l'orientation des axes cristallographiques. L'interaction spin-orbite est à l'origine de ce type d'énergie. Elle décrit la dépendance de l'énergie interne par rapport à la direction de l'aimantation spontanée. L'axe de facile aimantation se situe selon la direction d'un des axes ou plans cristallographiques. Cette anisotropie est appelée anisotropie uniaxiale. Par exemple, le cobalt hexagonal présente une anisotropie uniaxiale selon laquelle l'énergie interne est stable [21]. Cette orientation est suivant l'axe \vec{c} à température ambiante. La Figure 7 décrit les angles utilisés pour décrire l'énergie interne d'aimantation dans le cas d'un cristal à maille hexagonale compacte.

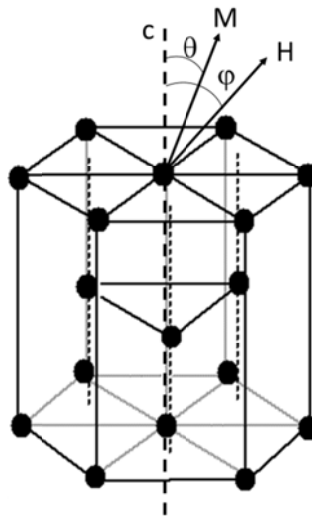


Figure 7 : Maille hexagonale compacte du cobalt avec \vec{c} l'axe cristallographique de facile aimantation, \vec{M} l'aimantation et \vec{H} le champ magnétique appliqué, θ et φ les angles entre \vec{c} et \vec{M} et entre \vec{c} et \vec{H} respectivement.

Pour une symétrie uniaxiale l'expression de l'énergie interne d'aimantation s'écrit :

$$E_{mc} = K_1 \cos^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta \quad (11)$$

Avec K_1 et K_2 les constantes d'anisotropie uniaxiales du premier et de second ordre respectivement et θ l'angle entre l'axe cristallographique de facile aimantation (\vec{c} dans le cas

de la maille hexagonale du cobalt) et l'aimantation \vec{M} . Le terme du second ordre est négligeable devant le premier.

D'après cette équation, on peut confirmer que l'axe de facile aimantation est dans la direction de \vec{c} , c'est-à-dire pour $\theta = 0$.

Le Tableau 2 regroupe les constantes d'anisotropie du nickel, fer et cobalt à température ambiante selon les deux configurations de maille (hexagonale compact (hc) et cubique faces centrées (cfc)) pour le cobalt.

	Ni (cfc)	Fe (cfc)	Co (hc)	Co (cfc)
$K_1 (10^2 \text{ kJ.m}^{-3})$	-5	48	440	-52
$K_2 (10^2 \text{ kJ.m}^{-3})$	2	12	130	13

Tableau 2 : Constantes d'anisotropie de premier et du second ordre du nickel, fer et cobalt à température ambiante [22]

Ce tableau montre que les propriétés magnétiques sont dépendantes des structures locales des atomes. La première constante du fer est positive : l'axe de facile aimantation se situe suivant les directions (100). Celle du nickel est négative : l'axe de facile aimantation est selon les directions (111). Les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 du cobalt (hc) sont dix fois supérieures à celles du cobalt (cfc), ce qui montre que cette structure définit une anisotropie très marquée.

2.2.2 Anisotropie magnétoélastique

L'anisotropie magnétoélastique est due à l'interaction entre l'aimantation et les déformations mécaniques du réseau cristallin. Le moment magnétique étant fortement lié aux orbitales atomiques, toute déformation du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte extérieure induit une modification des propriétés magnétiques. Cette déformation peut même altérer la direction d'aimantation du matériau. L'énergie par unité de volume associée à cet effet s'exprime par :

$$E_{me} = K_{me} \cos^2 \theta \quad (12)$$

Avec $K_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s T$, λ_s la constante de magnétostriction, T la tension appliquée et θ l'angle entre l'aimantation et la direction de déformation.

La Figure 8 montre l'évolution de la constante d'anisotropie des alliages $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ en fonction du pourcentage molaire de nickel, étude réalisée par Kittel [23]. Cette constante change de signe à 70 % en nickel. La composition de cet alliage est très proche de celle du permalloy dont la magnétostriction est proche de zéro.

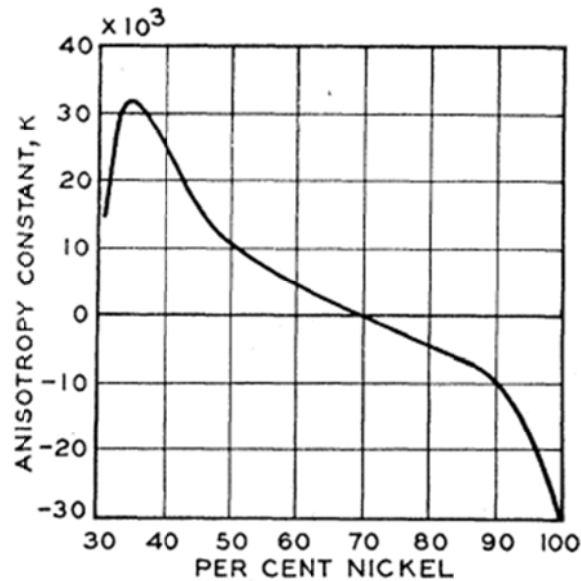


Figure 8 : Evolution de la constante d'anisotropie des alliages Ni_xFe_{1-x} à la température ambiante [23]

2.2.3 Anisotropie de forme

La Figure 9 visualise les angles utilisés pour décrire l'énergie interne d'aimantation dans le cas d'une couche mince dans un repère (x, y, z) .

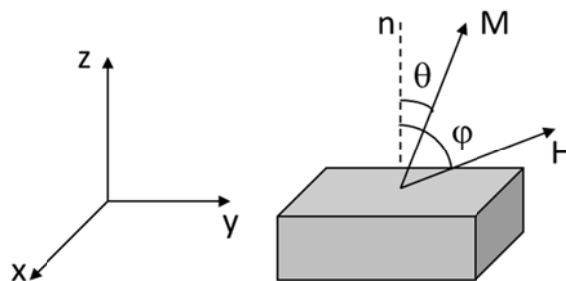


Figure 9 : Définition des angles pour un matériau magnétique en couche mince avec \vec{n} l'axe cristallographique de facile aimantation, \vec{M} l'aimantation et \vec{H} le champ magnétique appliqué, θ et φ les angles entre \vec{n} et \vec{M} et entre \vec{n} et \vec{H} respectivement.

L'anisotropie magnétique est fortement liée à la symétrie cristalline comme vu précédemment, mais aussi à la forme des échantillons. En effet, un objet magnétique de facteur de forme supérieur à 1 et placé selon l'axe \vec{y} par exemple a tendance à garder son aimantation suivant ce même axe. L'expression générale est une fonction complexe. Et son expression sera d'autant plus complexe que la symétrie globale du système sera basse. Cette expression peut s'écrire de la manière suivante :

$$E = -K \cos^2 \theta \quad (13)$$

Avec K la constante d'anisotropie caractérisant la force de l'anisotropie du premier ordre. Elle est exprimée en unités de volume.

Dans le cas de couches minces ou de multicouches, il est nécessaire de distinguer deux contributions : la contribution de surface K_s et la contribution de volume K_v [24]. On peut alors réécrire K selon l'équation suivante :

$$K = K_v + 2\frac{K_s}{t} \quad (14)$$

Avec K_s la constante d'anisotropie de surface, K_v la constante d'anisotropie de volume et t l'épaisseur de la couche magnétique.

2.3 Magnétostriction

D'une manière générale, la magnétostriction se présente comme l'ensemble des relations liant les propriétés mécaniques d'un corps à ses propriétés magnétiques. Elle trouve son origine dans l'interaction entre les moments magnétiques atomiques ainsi que dans l'anisotropie magnétique.

Le coefficient de magnétostriction λ est la différence relative entre la longueur d'élément mesurée sous champ magnétique H et leur longueur mesurée dans la même direction en l'absence de champ (équation (15)).

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \quad (15)$$

La saturation en magnétostriction se produit lorsque les directions d'observation et d'aimantation sont confondues ($\theta = 0$). Le coefficient de magnétostriction à saturation λ_s caractérise un matériau de base. Il est mesuré quel que soit l'état d'orientation initial à partir de la différence entre les coefficients de magnétostriction pour des champs saturant dans les directions parallèle ($\lambda_{//}$) et perpendiculaire (λ_{\perp}) à la direction de mesure :

$$\lambda_s = \frac{2}{3}(\lambda_{//} - \lambda_{\perp}) \quad (16)$$

Le coefficient de couplage magnétomécanique k_{33} caractérise le rendement de conversion entre les énergies magnétique et élastique.

Les valeurs des coefficients de magnétostriction, de couplage magnétomécanique et de la température de Curie sont reportées dans le Tableau 3.

Matériau	λ_s (en 10^{-6})	k_{33}	T_c (°C)
Métaux			
Fe	-9	-	770
Ni	-35	0,30	358
Co	-62	-	1130
Alliages métalliques			
2V permendur (V 2 - Co 49 - Fe 49)	+70	0,26	980
Permalloy 49 (Ni 45 - Fe 55)	+27	0,33	440
Alfer 13 (Al 13 - Fe 87)	+40	0,30	500
Co 4,5 - Ni 95,5	-36	0,51	410
Co 18,5 - Ni 81,5	-	0,46	570
Cr 0,8 - Co 2,4 - Ni 96,8	-	0,43	360
Fe 50 - Co 50	+70	0,53	950
Fe 30 - Co 70 laminé	+130		
Ferrites			
Fe ₃ O ₄	+40	0,36	580
CoFe ₂ O ₄	-110		510
NiFe ₂ O ₄	-46		570
Ni _{0,948} Co _{0,027} Fe ₂ O ₄	-30	0,38	590
Ferrite Ni-Cu-Co-Fe (Ferroxcube 7A1)	-28	0,3	530
Terres rares			
TbFe ₂	+1753	0,35	438
SmFe ₂	-1560	0,35	-
Tb _{0,27} Dy _{0,73} Fe ₂	+1068	0,53	-

Tableau 3 : Coefficient de magnétostriction λ_s , de couplage magnéto-mécanique maximal k_{33} et température de Curie T_c pour différents matériaux [25-27]

En comparant les valeurs de λ_s dans ce tableau, les céramiques à base de terre rare possèdent un coefficient de magnétostriction d'une décade au-dessus de celui des autres matériaux (métaux ou ferrites).

3 Couplage magnétoélectrique

3.1 Définitions

Un matériau est dit multiferroïque s'il possède au moins deux propriétés ferro- :

- Ferromagnétisme
- Ferroélectricité
- Ferroélasticité

La première définition d'un multiferroïque a été donnée par Aizu en 1970 [28]. Dans cette étude, il définit qu'un cristal est multiferroïque s'il possède au moins deux états orientés en

l'absence de champ extérieur et que l'on peut passer entre ces états par l'application d'un champ magnétique ou électrique ou d'une contrainte mécanique. La plupart des études réalisées depuis se basent uniquement sur les matériaux présentant du ferromagnétisme et de la ferroélectricité.

La coexistence du ferromagnétisme et de la ferroélectricité permet d'envisager l'obtention d'un couplage magnétoélectrique (ME). L'effet magnétoélectrique peut se manifester de deux manières :

- L'effet ME direct : modification de la polarisation induite par un champ magnétique

$$\Delta P = \alpha \cdot \Delta H \text{ ou } \Delta E = \alpha_E \cdot \Delta H \quad (17)$$

- L'effet ME inverse : modification de la magnétisation induite par un champ électrique

$$\Delta M = \alpha \cdot \Delta E \quad (18)$$

Où α et α_E sont les coefficients ME.

Des études sur l'effet ME ont été effectuées depuis plus d'un siècle. Elles ont commencé en 1894, avec Pierre Curie émettant l'hypothèse qu'il est possible de polariser électriquement un cristal sous un champ magnétique, et inversement, d'obtenir une magnétisation induite par un champ électrique [29]. En 1927, Van Vleck [30] prédit également un effet, n'ayant jamais été observé expérimentalement, qu'il appelle « effet magnétoélectrique directionnel ». En 1957, Landau et Lifshitz montrent que la symétrie magnétique doit être prise en compte et que l'effet magnétoélectrique doit se produire dans les structures magnétiques. L'année d'après, Dzyaloshinskii prédit l'existence d'un effet magnétoélectrique linéaire dans la phase antiferromagnétique du cristal Cr_2O_3 . En 1960, Astrov confirme cette théorie en observant expérimentalement un effet non nul dans le Cr_2O_3 en mesurant un champ électrique induit par une magnétisation [31]. Il montre aussi que cet effet évolue linéairement avec le champ électrique. En 1961, Follen *et al* [32] étudient l'influence de la température sur l'effet ME également sur le Cr_2O_3 (Figure 10) et en 1964 sur le $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Astrov observe le même comportement sur le Ti_2O_3 en 1961.

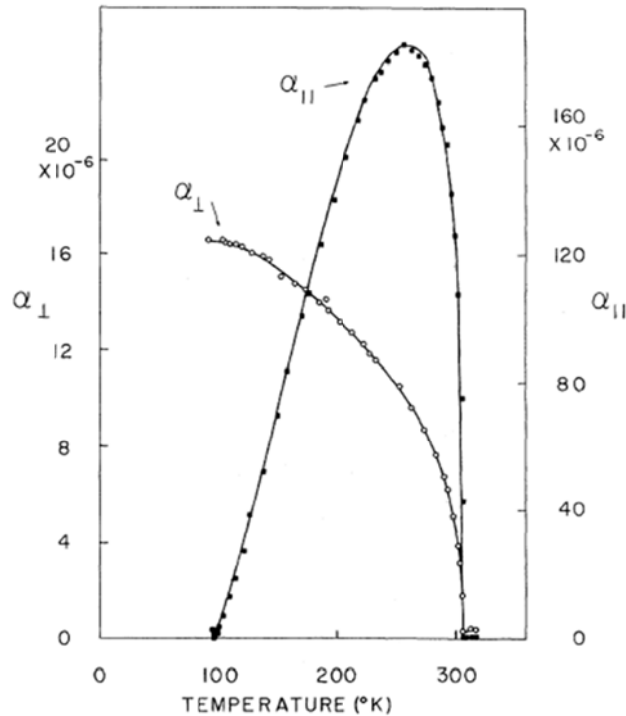


Figure 10 : Dépendance en température du couplage ME α (sans dimension) dans le Cr_2O_3 [32]

En calculant la variation de l'énergie libre lorsque les champs magnétique et électrique sont appliqués simultanément à un milieu ME, Brown *et al* [33] ont montré que le coefficient ME reste inférieur à la racine du produit de la susceptibilité magnétique et la susceptibilité électrique ($\alpha_{ME} < \sqrt{\chi_m \chi_E}$). C'est la raison pour laquelle les recherches ont fortement ralenti jusqu'à l'apparition du premier composite ayant un effet ME extrinsèque dont Tellegen [34] avait déjà émis l'hypothèse en 1948.

3.2 Effet magnétoélectrique intrinsèque

La Figure 11 illustre l'effet ME dans un matériau monphasé.

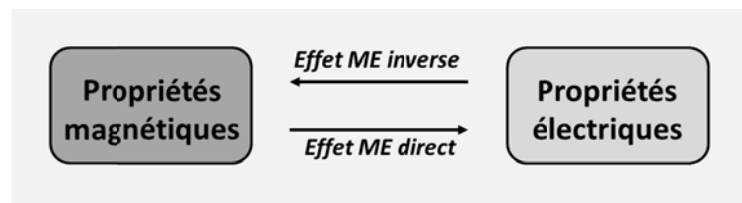


Figure 11 : Effet magnétoélectrique intrinsèque

Les matériaux monphasés présentant un couplage ME les plus connus sont à base de bismuth, de manganite ou de ferrite. Par exemple, de nombreuses études ont été effectuées sur le BiFeO_3 [35-37], TbMnO_3 [38], Fe_5LiO_8 [39], LuFe_2O_4 [40].

Les Figure 12 et Figure 13 montrent que les propriétés magnétoélectriques du TbMnO_3 et des cristaux orthorhombiques de $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ sont négligeables à température ambiante. Il n'est donc pas possible d'envisager d'éventuelles applications avec ce type de matériau.

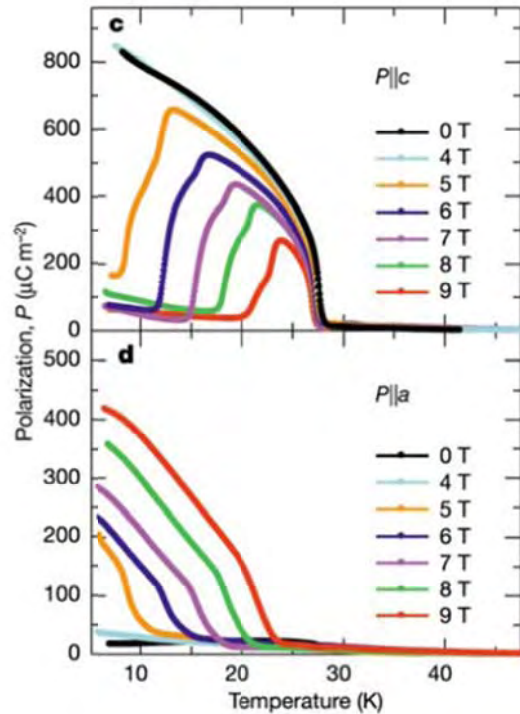


Figure 12 : Polarisation du TbMnO_3 soumise à différents champs magnétiques en fonction de la température [38]

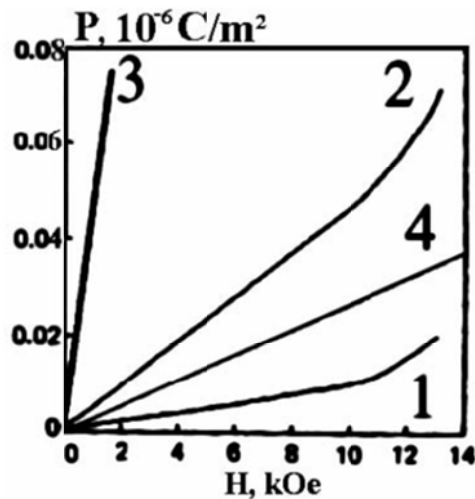


Figure 13 : Polarisation dans les cristaux orthorhombiques $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ (1) $\text{Bi}_{0,45}\text{La}_{0,55}\text{FeO}_3$ $T = 4,2$ K, (2) $\text{Bi}_{0,55}\text{Gd}_{0,45}\text{FeO}_3$ $T = 4,2$ K, (3) $\text{Bi}_{0,55}\text{Dy}_{0,55}\text{FeO}_3$ $T = 4,2$ T, (4) $\text{Bi}_{0,45}\text{Dy}_{0,55}\text{FeO}_3$ $T = 77$ K [41]

Les études se sont orientées ensuite vers les composites à effet ME extrinsèque en vue d'obtenir un couplage élevé à température ambiante.

3.3 Effet magnétoélectrique extrinsèque

Dans les composites, l'effet ME est initié par deux propriétés [42] : la piézoélectricité et la magnétostriction. Il est décrit par les équations (19) et (20).

$$\text{effet}ME_{\text{direct}} = \frac{\text{magnétique}}{\text{mécanique}} \times \frac{\text{mécanique}}{\text{électrique}} \quad (19)$$

$$\text{effet}ME_{\text{inverse}} = \frac{\text{électrique}}{\text{mécanique}} \times \frac{\text{mécanique}}{\text{magnétique}} \quad (20)$$

La Figure 14 et la Figure 15 illustrent les effets ME direct et inverse respectivement. Pour l'effet ME direct, un champ magnétique (H) induit une contrainte sur la partie magnétostrictive du composite, cette contrainte est transférée sur la partie ferroélectrique et induit une polarisation par piézoélectricité. Pour l'effet ME inverse, un champ électrique (E) induit une contrainte dans la partie ferroélectrique du composite par piézoélectricité inverse, cette contrainte est transférée à la partie magnétique et induit une aimantation (ΔM) par piézo-magnétisme inverse.

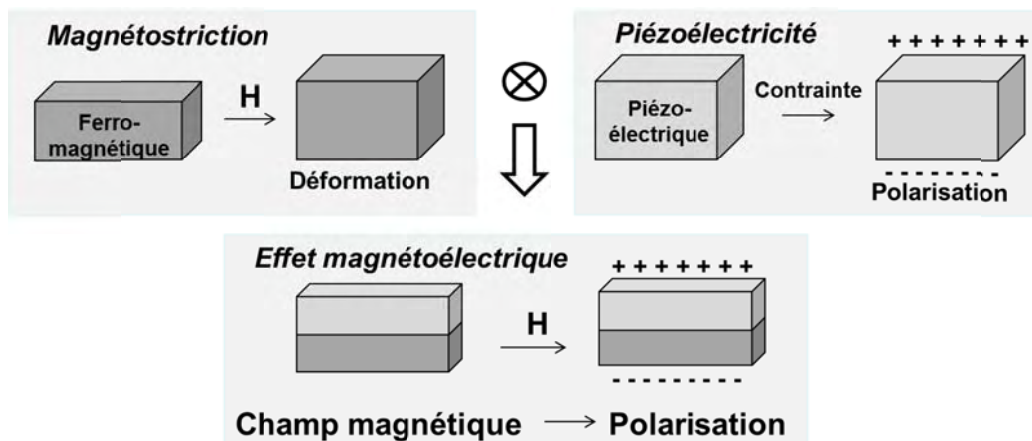


Figure 14 : Effet magnétoélectrique direct [43]

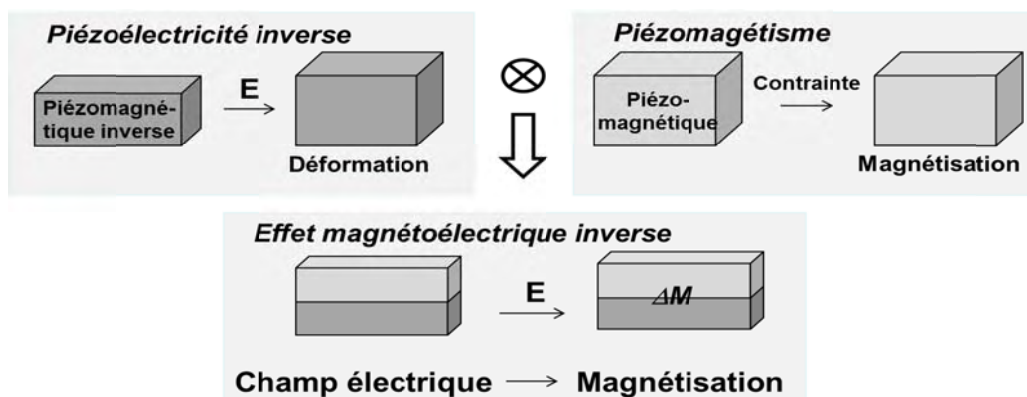


Figure 15 : Effet magnétoélectrique inverse [43]

La Figure 16 montre les trois types de composites ayant un effet ME :

- (a) 1-3 : Fibres magnétiques intégrées dans une matrice piézoélectrique,
- (b) 3-0 : Particules magnétiques dispersées dans une matrice piézoélectrique,
- (c) 2-2 : Couches de composés magnétiques/piézoélectriques intercalées.

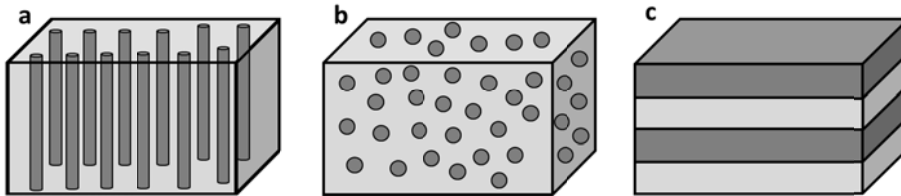


Figure 16 : Les trois types de composites (a) 1-3 fibres, (b) 3-0 particules, (c) 2-2 multicouche

Les coefficients ME α_E de différents composites précédemment étudiés sont reportés sur la Figure 17. Il apparaît clairement que les composites présentant le plus haut coefficient ME sont composés de Terfenol-D $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ ($x \approx 0,3$) (TeD) et de $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (PZT). Comme nous l'avons souligné dans les parties piézoélectricité et magnétostriction, le PZT et le TeD ont les plus hauts coefficients piézoélectrique et magnétostrictif mesurés dans la littérature. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir un très haut couplage ME entre ces deux matériaux.

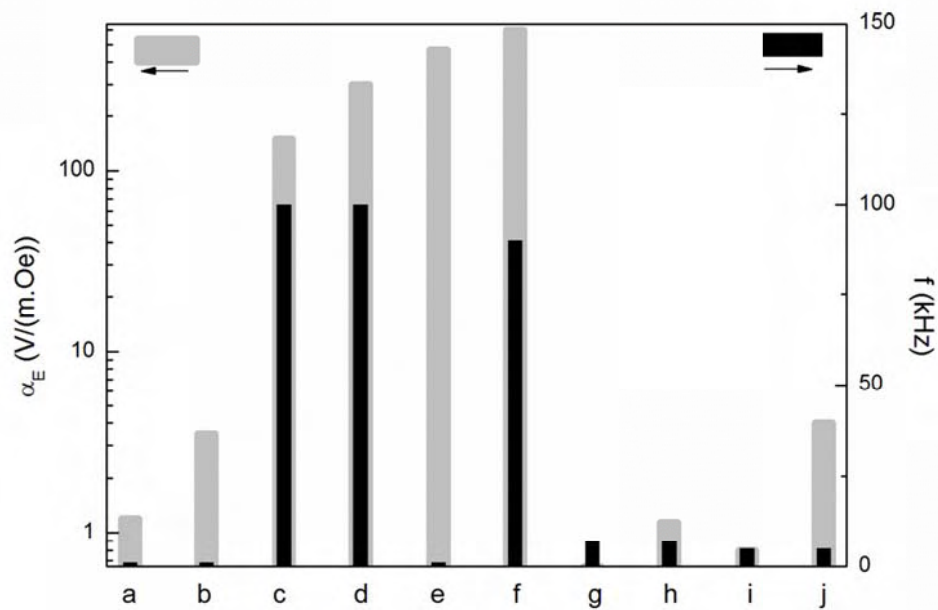


Figure 17 : Coefficients ME pour quelques composites

(a) $Ni_{0,3}Zn_{0,62}Cu_{0,08}Fe_2O_4/Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ 3-0, (b) $Ni_{0,3}Zn_{0,62}Cu_{0,08}Fe_2O_4/Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ 2-2, (c) $Ni/PZT/Ni$ 2-2, (d) $PZT-PVDF/TeD-PVDF/PZT-PVDF$ 2-2, (e) $PZT-TeD$, (f) $TeD-PVDF/PZT-PVDF/TeD-PVDF$ 2-2, (g) PU/Ni 3-0, (h) PU/Fe_3O_4 3-0, (i) $PVDF/Tb_{0,27-x}Dy_{0,73-y}Y_{x+y}Fe_2$ 3-0 et (j) $P(VDF-TrFE)/CoFe_2O_4$ 3-0 [44-51]

3.4 Applications

En premier lieu, l'effet ME peut être exploité comme nouveau type d'éléments de mémoire. La polarisation et la magnétisation sont utilisées pour encoder les informations binaires dans les FeRAMs (Ferroelectric Random Access Memories) et les MRAMs (Magnetic Random Access Memories). Ainsi, avec la coexistence de ces deux propriétés dans un matériau multiferroïque, il est possible d'envisager de créer des systèmes à quatre états logiques dans un seul dispositif [52, 53].

Une deuxième application de l'effet ME réside dans les capteurs magnétiques. Des études ont montré la capacité de certains composites multiferroïques multicouches à convertir l'énergie magnétique en énergie électrique [54, 55]. Par exemple, Dong *et al.* [56] ont étudié une structure multicouche fibres de PZT piézoélectrique entourées de deux couches magnétostrictives de FeBSiC pour l'appliquer à un capteur magnétoélectrique. Le principe de ce capteur est le suivant : un champ magnétique imposé au composite induit une contrainte mécanique aux couches de FeBSiC, elle-même transférée à la couche de fibres de PZT produisant des charges électriques. Une tension dynamique est appliquée aux électrodes du PZT. Le coefficient ME est maximal à la fréquence de résonance qui correspond au maximum du rapport de conversion du transformateur. Le champ magnétique statique produit par les

bobines permet de changer le point de polarisation de l'élément magnétostrictif et de contrôler la tension de sortie

Enfin, il est possible d'envisager une troisième application utilisant un composite multiferroïque en utilisant les inductances variables. Cette étude a été réalisée par Lou *et al.* [57]. Le principe présenté en Figure 18 est similaire à celui du capteur ME détaillé précédemment. Il est composé d'une couche de PZT recouverte par deux films de MetGlas magnétiques de part et d'autre. Le champ électrique statique permet de déformer la couche de PZT. Le point de polarisation de l'élément magnétostrictif varie en fonction de cette déformation. Comme la permittivité change en fonction du champ électrique appliqué, on obtient alors une inductance variable commandée par une tension.

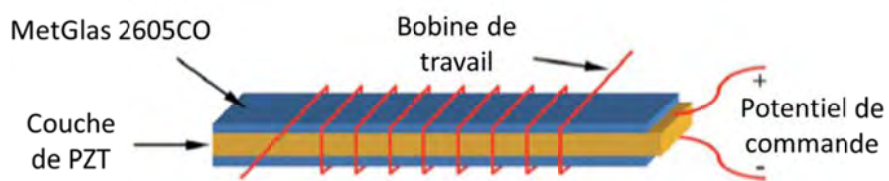


Figure 18 : Inductance variable [57]

CHAPITRE 2 : Méthodes de caractérisation et d'analyse

1 Microscopie électronique

1.1 Microscopie électronique à balayage

Les observations des fils submicroniques et des composites présentées dans cette étude ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6700F en mode détection des électrons secondaires pour les fils et rétrodiffusés pour les composites, ce qui permet un meilleur contraste entre les fils submicroniques métalliques et la matrice P(VDF-TrFE). La tension d'accélération la plus appropriée est de 10 kV.

Les échantillons observés en microscopie sont obtenus par cryofracture des nanocomposites. Les images réalisées permettent de visualiser l'état de dispersion des fils submicroniques dans la matrice polymère et de vérifier leur morphologie après élaboration.

1.2 Microscopie électronique à transmission

La structure et la texture des fils submicroniques ont été étudiées par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR). Les images MET et METHR ont été obtenues avec un microscope JEOL 2100 équipé d'un détecteur EDS. La tension d'accélération du canon à émission de champ appliquée est de 200 kV. Les fils submicroniques sont, au préalable, attaqués à l'acide sulfurique pour éliminer la couche d'oxydation en surface. Ils sont ensuite dispersés dans du toluène et une goutte de cette dispersion est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone trouée.

1.3 Analyse Thermogravimétrique

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer la température de dégradation d'un matériau par la mesure de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Chaque composite a été vérifié par analyse thermogravimétrique (ATG) avec un TGA Q50 IRTF de 20 °C à 600 °C à 20 °C.min⁻¹ dans le but de déterminer avec précision le taux de charge.

2 Analyse calorimétrique diatherme passive

2.1 Principe

L'analyse calorimétrique diatherme (ACD) d'un matériau permet l'analyse de ses transitions thermiques. La cristallisation, la fusion ou la transition ferro/paraélectrique, induisent un flux

de chaleur. Ces transitions sont associées à une discontinuité de la dérivée première de l'enthalpie libre de Gibbs et sont désignées par transition du premier ordre. La transition vitreuse se caractérise par un saut de capacité calorifique qui correspond à une discontinuité de la dérivée seconde de l'enthalpie libre de Gibbs : cette transition est du pseudo second ordre.

Lors d'une rampe en température, la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée par des thermocouples. Cette différence permet de déterminer le flux de chaleur différentiel entre la référence et l'échantillon (équation (21)).

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad (21)$$

Avec ΔT la différence de température entre la référence et l'échantillon, R_D la résistance thermique du disque de constantan et $\frac{dQ}{dt}$ le flux de chaleur. La mesure du flux de chaleur permet de mettre en évidence les différents processus physiques et chimiques, endothermiques (fusion), exothermiques (cristallisation, polymérisation) ou athermiques (transition vitreuse).

2.2 Thermogramme du P(VDF-TrFE)

Le copolymère P(VDF-TrFE) 70-30 a été choisi comme matrice pour l'élaboration des composites multiferroïques du fait de son caractère ferroélectrique.

Le thermogramme ACD du P(VDF-TrFE) est représenté en Figure 19. Le P(VDF-TrFE) a été fondu à 200 °C pendant 5 min et refroidi à 20 °C.min⁻¹. La vitesse de montée en température est également de 20 °C.min⁻¹.

La température de transition vitreuse T_g pour les copolymères fluorés est basse. Elle augmente avec le pourcentage molaire d'unités de TrFE [4]. La détermination de la transition vitreuse à partir des thermogrammes obtenus est très difficile comme remarqué précédemment par Ngoma [58]. Cependant, Capsal *et al.* l'ont localisée à $T_g = -30$ °C [59]. D'après le thermogramme en Figure 19 avec les mêmes conditions de mesure, nous déterminons une température de transition vitreuse de l'ordre de -40 °C. L'écart de 10 °C entre ces deux valeurs montre la difficulté de détermination de cette température avec précision.

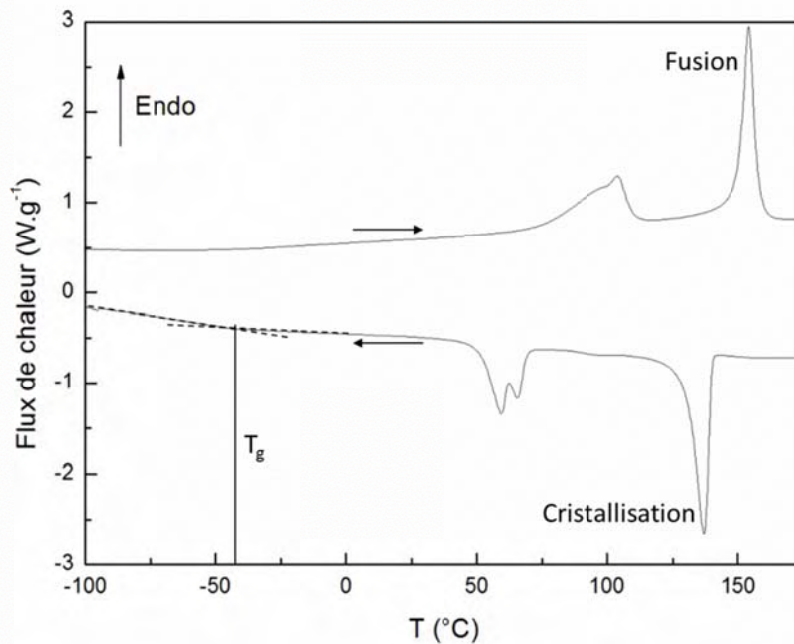


Figure 19 : Thermogrammes ACD du P(VDF-TrFE) obtenus pour une rampe en température de 20 °C.min⁻¹

Autour de 100 °C, la transition ferro/paraélectrique ou transition de Curie se manifeste par un pic endothermique lors de la montée en température. Lors du refroidissement, cette transition se manifeste à environ 60 °C, ce qui met en évidence un hystérèse, caractéristique d'un ferroélectrique. La fusion du P(VDF-TrFE) se produit à 150 °C et la cristallisation à 140 °C. Le calcul du taux de cristallinité tient compte du pic endothermique de la transition de ferro/paraélectrique et se calcule de la manière suivante :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f + \Delta H_{fp}}{\Delta H_\infty} \times 100 \quad (22)$$

Avec ΔH_{fp} l'enthalpie associée à la transition de Curie et ΔH_f l'enthalpie de fusion du P(VDF-TrFE) et ΔH_∞ l'enthalpie de fusion théorique du P(VDF-TrFE) 100 % cristallin. Cette dernière est déterminée à partir des enthalpies de fusion des entités PVDF et TrFE pures calculées par Clements [60] (Tableau 4). Connaissant la masse molaire de ces entités et le rapport molaire de PVDF et TRFE (70/30), on en déduit l'enthalpie de fusion du P(VDF-TrFE) 70/30 100 % cristallin : $\Delta H_\infty = 91,45 \text{ J.g}^{-1}$. L'enthalpie du pic de transition ferro/paraélectrique mesurée par ACD est $\Delta H_{fp} = 19,85 \text{ J.g}^{-1}$ et l'enthalpie de fusion $\Delta H_f = 27,97 \text{ J.g}^{-1}$. Le taux de cristallinité calculé du P(VDF-TrFE) 70/30 est de l'ordre de 52 %.

	$\Delta H_{\infty}(\text{kJ.mol}^{-1})$	$M(\text{g.mol}^{-1})$
PVDF	6,7	64,03
TrFE	5,4	81,02
P(VDF-TrFE) 70/30	6,3	69,13

Tableau 4 : Enthalpies de fusion à 100 % de cristallinité et masse molaire du PVDF, TrFE et P(VDF-TrFE) 70/30 [61]

3 Spectroscopie mécanique dynamique

3.1 Principe

Lors d'une déformation sinusoïdale de pulsation fixée ω , la viscoélasticité d'un polymère induit un déphasage entre la déformation dynamique imposée ($\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t)$) et la contrainte dynamique mesurée ($\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$). Ce déphasage est quantifié par l'angle de perte δ . Le module mécanique complexe G^* est défini par :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\delta^*} = G' + iG'' \quad (23)$$

La partie réelle G' du module mécanique complexe est le module de conservation caractéristique de l'énergie emmagasinée de manière réversible dans le matériau (composante élastique). La partie imaginaire G'' du module mécanique complexe est le module de perte mécanique ou dissipatif caractéristique de l'énergie dissipée dans le matériau par frottement.

Le facteur de perte d'énergie $\tan \delta$ est le rapport entre le module dissipatif et le module conservatif :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (24)$$

3.2 Dispositif expérimental

Les essais d'Analyse Mécanique Dynamique (AMD) en torsion sont réalisés avec un rhéomètre à déformation imposée ARES (Advanced Rheometrics Expansion System) de TA Instrument. La sollicitation en torsion impose une déformation par le mors inférieur. Un capteur de force est placé sur le mors supérieur pour mesurer le couple de torsion de l'échantillon en réponse à la déformation imposée (Figure 20). Il est enregistré lors d'un balayage en température pouvant aller de -140 à 250°C.

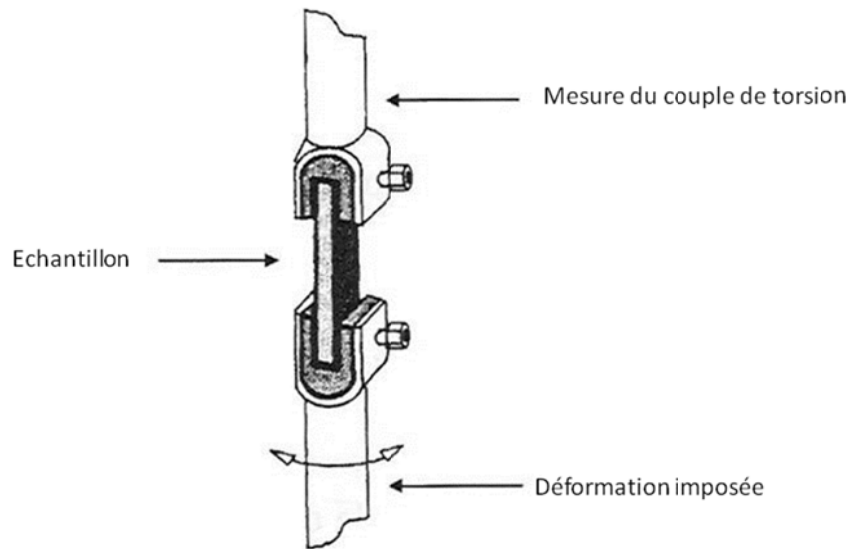


Figure 20 : Schéma du rhéomètre à déformation imposée ARES

Les échantillons caractérisés en AMD sont de géométrie parallélépipédique. Les mesures sont effectuées dans le domaine linéaire à la pulsation de 1 rad.s^{-1} et une déformation de 0,1 %. Dans l'ensemble des essais, la vitesse de rampe est fixée à 3 °C.min^{-1} . La totalité des échantillons a subi deux montées en température successives. Les résultats présentés sont extraits du deuxième balayage. Le premier a pour rôle d'effacer l'histoire thermique des échantillons engendrée par leur mise en œuvre.

3.3 Relaxations mécaniques : exemple du P(VDF-TrFE)

Les échantillons de P(VDF-TrFE) et de ses composites ont été mis en forme à 200 °C pendant 5 min sous une pression de 0,3 MPa. Les échantillons présentent les caractéristiques suivantes : 1 mm d'épaisseur, 10 mm de largeur et 40 mm de longueur.

La Figure 21 représente la réponse mécanique du P(VDF-TrFE) 70-30 pour une rampe en température de 3 °C.min^{-1} à une déformation de 0,1 % entre -135 et 120 °C .

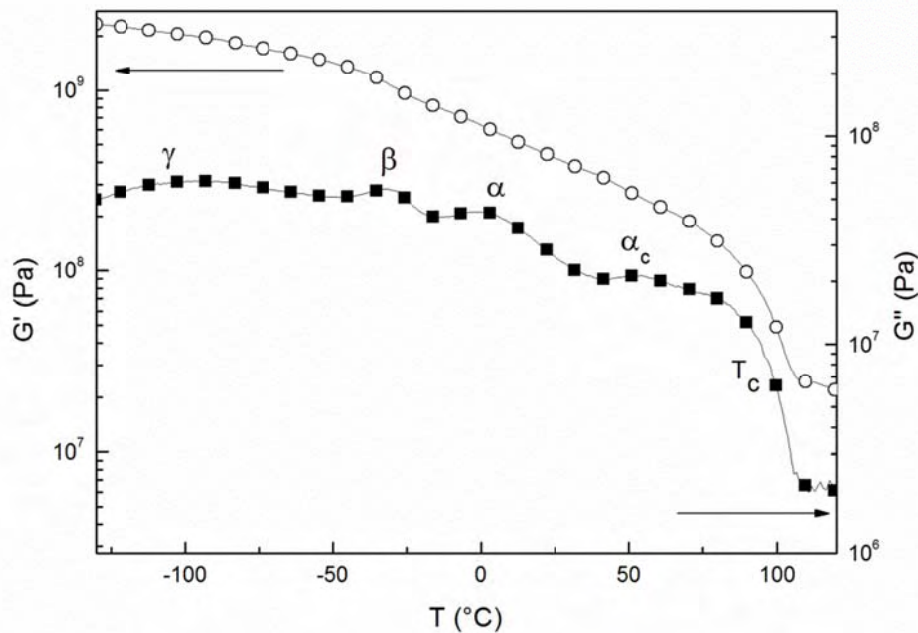


Figure 21 : Relaxations mécaniques du P(VDF-TrFE) 70-30 observées au cours d'un balayage en températures de $3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ à une fréquence de $1\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ et pour une déformation de 0,1 %

Aux alentours de -100 °C , on distingue sur G'' un large pic faiblement résolu caractéristique de la relaxation γ correspondant à un mode sous-vitreux qui met en évidence une mobilité localisée de courtes séquences de chaînes [58].

Vers -30 et -10 °C les relaxations β et α sont observées. Elles correspondent aux deux types de phases amorphes : la phase amorphe libre et la phase amorphe contrainte entre les phases cristallines. La relaxation β est associée à la manifestation mécanique de la transition vitreuse de la phase amorphe libre et la relaxation α à celle de la transition vitreuse de la phase amorphe contrainte par les cristallites.

La relaxation α_c se manifeste aux alentours de 50 °C . Dans leurs travaux de thèse, Teyssède [4] et Lonjon [61] ont montré qu'il s'agissait de la manifestation mécanique de réorganisation conformationnelle réversibles de séquences de chaînes présentes à la surface des cristallites. Pour accentuer cette relaxation, les échantillons sont recuits pendant 1 h à 40 °C avant chaque mesure.

A environ 100 °C , une nette diminution du module conservatif G' est observée. Elle correspond à la manifestation mécanique de la transition ferro/paraélectrique ou transition de Curie également observée en ACD.

4 Spectroscopie diélectrique dynamique

4.1 Principe

Cette technique est présentée de façon plus détaillée dans les travaux de Kremer [62], Schönhals [63] et Runt [64].

La permittivité diélectrique d'un matériau caractérise l'action du champ électrique \vec{E} sur la polarisation \vec{P} de ce matériau :

$$\vec{P}^* = \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) \vec{E}^* \quad (25)$$

Où ε^* est la permittivité relative complexe du milieu et ε_0 la permittivité relative du vide.

La polarisation dans les matériaux diélectriques est la somme de plusieurs contributions :

- la polarisation électronique : déformation du nuage électronique
- la polarisation ionique ou atomique : déplacement des électrons des liaisons covalentes
- la polarisation dipolaire : orientation des molécules portant un moment dipolaire
- la polarisation de type MWS : accumulation de charges au niveau des hétérogénéités du matériau
- la polarisation interfaciale : accumulation de charges aux interfaces.

Ces différents mécanismes sont présentés par ordre croissant de contribution à la permittivité diélectrique du matériau et par ordre décroissant de fréquence de résonance.

Les matériaux n'étant pas des diélectriques parfaits, il apparaît un temps d'établissement de la polarisation. Il est à l'origine de phénomènes de relaxation observés lors de l'étude de la permittivité diélectrique. Cette dernière peut se décomposer en deux parties : la partie réelle ε' dite conservative et la partie imaginaire ε'' dite dissipative :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (26)$$

4.2 Dispositif expérimental

Les mesures de spectroscopie diélectrique dynamique sont réalisées avec un spectromètre Novocontrol BDS 4000 associé à un analyseur d'impédance Solartron SI1260 [65]. La gamme de fréquences de mesure est comprise entre 10^{-2} et 10^6 Hz. Les mesures sont réalisées en isothermes allant de -150 °C à 120 °C par pas de 5 °C. Les échantillons sont placés entre deux électrodes circulaires formant un condensateur plan de 20 mm de diamètre. L'épaisseur des échantillons est comprise entre 100 et 150 μm .

Cette technique permet de caractériser les propriétés diélectriques des matériaux et notamment la mobilité moléculaire des polymères. Les échantillons, placés entre deux électrodes, sont soumis à une tension électrique sinusoïdale de pulsation ω qui s'écrit en notation complexe :

$$U^*(\omega) = U_0 e^{i\omega t} \quad (27)$$

Les matériaux caractérisés ne sont pas purement capacitifs, ce qui induit un déphasage ϕ du courant électrique circulant dans l'échantillon :

$$I^*(\omega) = U_0 e^{i\omega t + \phi} \quad (28)$$

Les caractéristiques diélectriques du matériau se retrouvent dans l'impédance électrique :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (29)$$

La permittivité diélectrique complexe ε^* est déduite de l'impédance complexe :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (30)$$

4.3 Phénomènes de relaxation : exemple du P(VDF-TrFE)

La Figure 22 représentant la partie imaginaire de la permittivité électrique en fonction de la fréquence et de la température met en évidence les pertes diélectriques du P(VDF-TrFE) entre 10^{-2} et 10^6 Hz et -150 et 120 °C.

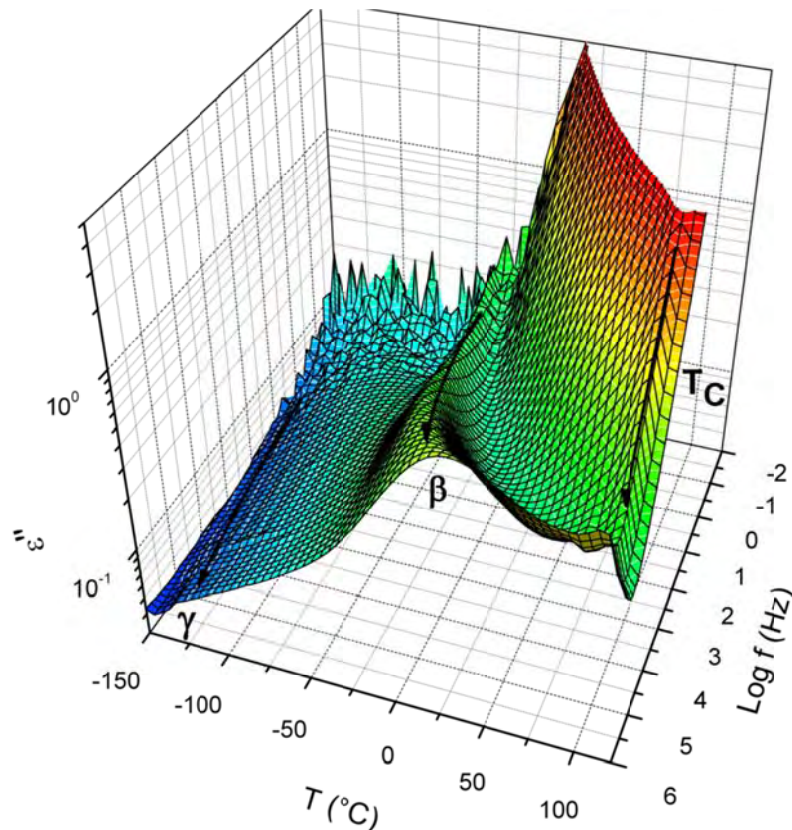


Figure 22 : Surface diélectrique de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique du P(VDF-TrFE)

Le P(VDF-TrFE) est un polymère très polaire. Sa permittivité diélectrique est importante pour un matériau organique. Elle s'élève à $\epsilon' = 6$ à 25 °C et à 1 MHz.

La Figure 22 met en évidence quatre types de phénomènes diélectriques : trois modes anisothermes notés γ , β et une manifestation isotherme.

La relaxation γ se situe environ entre -130 et -70 °C, faiblement résolue. Ce mode correspond à la manifestation diélectrique des mouvements des courts segments de chaînes de la phase amorphe.

Aux plus hautes températures de -30 à 40 °C, apparaissent le mode β . β correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse de la phase amorphe.

Le P(VDF-TrFE) est un matériau ferroélectrique. En corrélant les résultats obtenus avec l'analyse calorimétrique diatherme et l'analyse mécanique dynamique, on peut déduire que le phénomène isotherme à 100 °C correspond à la manifestation diélectrique de la transition ferro/paraélectrique ou transition de Curie.

5 Mesure de la conductivité électrique

Pour une impédance inférieure à 100 Ω , la conductivité électrique des échantillons est mesurée par la méthode des quatre pointes en utilisant un multimètre Keithley 2420.

Pour une impédance supérieure à 100 Ω , la mesure de la conductivité électrique a été effectuée par spectroscopie diélectrique dynamique dans une gamme de fréquences de 10^{-2} à 10^6 Hz à 25 °C. La conductivité électrique dynamique et la permittivité diélectrique complexe sont liées par la relation :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (31)$$

Dans les solides désordonnés, tels que les composites à matrice polymère, la partie réelle de la conductivité complexe se décompose en conductivité de courant continu σ_{DC} et conductivité de courant alternatif σ_{AC} , dépendant de la fréquence :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (32)$$

Pour une pulsation critique ω_c , un changement de comportement de conduction est observé :

- Si $\omega < \omega_c$, la conductivité est indépendante de la fréquence et décrit un plateau tel que $\sigma'(\omega) = \sigma_{DC}$.
- Si $\omega > \omega_c$, la conductivité est dépendante de la fréquence et suit une loi de puissance :

$$\sigma_{AC}(\omega) = A\omega^s \quad (33)$$

Avec A une constante dépendante de la température et s un exposant dépendant de la température et de la fréquence, $0 < s < 1$. Jonscher [66] décrit le comportement des solides désordonnés par la « réponse diélectrique universelle » (UDR) également appelée « réponse dynamique universelle » :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (34)$$

Dans les solides désordonnés, les mesures à très basses fréquences (10^{-2} Hz) de la conductivité complexe permettent d'accéder à la valeur de la conductivité statique σ_{DC} . En effet, à basses fréquences, le terme dépendant de la fréquence tend vers 0, la conductivité devient alors indépendante de la fréquence. On peut donc considérer que $\sigma'(\omega) \approx \sigma_{DC}$.

6 Mesures magnétoélectriques

6.1 Mesure des propriétés électroactives

6.1.1 Protocole de polarisation

Une étape de polarisation est nécessaire pour orienter les dipôles électriques du P(VDF-TrFE) et faire apparaître une polarisation macroscopique aux bornes des composites.

Trois paramètres gouvernent la polarisation : le champ appliqué, la température de polarisation et le temps de polarisation.

Le banc de polarisation est un montage de Sawyer-Tower. L'avantage de ce montage est sa facilité de réalisation. Cependant, il existe dans le circuit des courants électriques qui ne sont pas liés à la variation de polarisation de l'échantillon, mais à la conductivité non nulle du matériau. La présence de ces courants déforme la courbe d'hystérésis et fausse la mesure de la polarisation spontanée des matériaux ferroélectriques. Le signal électrique est délivré par un générateur de basses fréquences (33220A-Agilent) et amplifié 2000 fois (l'amplificateur de tension est 20/20c Treck).

Pour déterminer le cycle d'hystérésis des composites, un champ électrique sinusoïdal est appliqué. Le courant en fonction du champ électrique appliqué est mesuré par l'intermédiaire d'un programme Labview (National Instrument) adapté.

6.1.2 Mesure de l'activité piézoélectrique

Un piézomètre PM 200 de Piezotest est utilisé pour mesurer le coefficient piézoélectrique d_{33} des composites. Le d_{33} correspond au rapport de la polarisation mesurée sur la contrainte appliquée :

$$d_{33} = \frac{\Delta P_3}{\Delta \sigma_3} \quad (35)$$

Lors de ces mesures, une force sinusoïdale est appliquée dans la direction de polarisation des composites. Le coefficient d_{33} est mesuré pour une force de 0,25 N à une fréquence de 110 Hz.

6.2 Magnétomètre à SQUID

Le magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est un appareil de mesure magnétique permettant de déterminer très précisément l'aimantation d'un matériau à différentes températures. Il est basé sur les interactions entre le courant électrique et le champ magnétique par l'utilisation de matériaux supraconducteurs [67].

Cet appareil de mesure est composé d'un anneau supraconducteur interrompu par une ou deux jonctions de Josephson. Elles sont réalisées à partir de deux supraconducteurs séparés par une couche mince isolante. Dans le matériau supraconducteur, les électrons s'apparient et constituent une onde quantique collective (Figure 23). Ils passent par la couche mince par effet tunnel sans différence de tension à ses bornes.

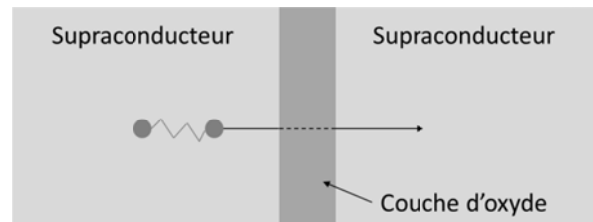


Figure 23 : Jonction de Josephson

Il apparaît donc un courant électrique continu, directement relié à la différence de phase ($\varphi_1 - \varphi_2$) entre les deux supraconducteurs :

$$I = I_0 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (36)$$

Avec I_0 le courant caractéristique de la transparence de la jonction.

Si une tension est appliquée aux bornes des deux supraconducteurs, un courant électrique alternatif apparaît. La variation de phase d'un supraconducteur étant directement reliée à un champ magnétique, ce dernier fera sensiblement varier la fréquence du courant alternatif créé.

Le champ magnétique appliqué à l'échantillon est créé par un aimant supraconducteur pour atteindre des champs très intenses. L'échantillon et les bobines de détection sont entourés d'un écran supraconducteur piégeant le champ magnétique pour éviter toute fluctuation de celui-ci. L'échantillon est placé dans le circuit de détection contenant la boucle supraconductrice interrompue par les deux jonctions de Josephson. Durant la mesure, le champ magnétique est perturbé. Cette variation de champ produit une variation de flux magnétique induisant un courant au sein des bobines de détection. En déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre des bobines, on réalise une intégration de flux. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal issu du gradientmètre au SQUID. Ce dernier se comporte comme un convertisseur flux-tension. La variation de flux du champ magnétique est directement proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Le SQUID est capable de détecter des changements de champ magnétique de l'ordre de $1 \mu\text{T}$.

6.3 Mesure du couplage magnétoélectrique

La mesure du coefficient magnétoélectrique a été effectuée au Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectrique INSA Lyon.

6.3.1 Principe

L'équation d'état des matériaux ME peut s'exprimer sous la forme d'une équation du second ordre [68]:

$$D = \varepsilon E + \alpha_p H + \frac{1}{2} \beta H^2 \quad (37)$$

Où D , E , H et ε sont respectivement le déplacement électrique ayant lieu aux électrodes, le champ électrique ($H=H_{dc}+H_{ac}$), le champ magnétique et la permittivité du matériau. α_p , β sont des coefficients ME de polarisation linéaire et quadratique respectivement.

Il existe deux méthodes pour mesurer le couplage ME : en court-circuit (CC) et en circuit ouvert (CO). Dans cette étude, la méthode CC est utilisée car elle est plus facile à réaliser. Elle est aussi moins sensible au bruit électrique et supprime le problème d'adaptation d'impédance de l'échantillon. En CC, le champ électrique est nul, l'équation précédente devient :

$$D = \alpha_p H + \frac{1}{2} \beta H^2 \quad (38)$$

Le banc de mesure donne le courant I_{ME} en court-circuit (CC) au lieu de la tension V_{ME} à circuit ouvert (CO).

Le courant magnétoélectrique I_{ME} est égal à :

$$I_{ME} = S\dot{P} = \alpha_p S \cdot (\dot{H}_{dc} + \dot{h}_{ac}) + \beta S \cdot (H_{dc} + h_{ac}) \cdot (\dot{H}_{dc} + \dot{h}_{ac}) \quad (39)$$

où S est la surface du polymère métallisé, dans notre cas $S = 5 \times 15 \text{ mm}^2$.

Puisque $\dot{h}_{dc} = 0$, après simplification l'équation (39) s'écrit :

$$I_{ME} = \alpha_p S \dot{h}_{ac} + \beta S \cdot (H_{dc} + h_{ac}) \cdot \dot{h}_{ac} \quad (40)$$

En remplaçant $\dot{h}_{ac} = j\omega h_{ac}$, il est possible d'exprimer (40) sous la forme :

$$I_{ME} = \alpha_p S j\omega h_{ac} + \beta S j\omega H_{dc} h_{ac} + \beta S j\omega h_{ac}^2 \quad (41)$$

Avec $h_{ac} = H_{ac} e^{j\omega t}$ l'équation (41) devient :

$$I_{ME} = \alpha_p S j \omega H_{ac} e^{j\omega t} + \beta S j \omega H_{dc} H_{ac} e^{j\omega t} + \beta S j \omega H_{ac}^2 e^{2j\omega t} \quad (42)$$

Si $H_{dc} = 0$, le courant varie linéairement en fonction de la fréquence $i = \alpha_p S j \omega h_{ac}$, pour un champ alternatif d'amplitude constante. En mesurant le courant I_{ME} , on peut déterminer facilement le coefficient ME de polarisation :

$$\alpha_p = \frac{I_{ME}}{S j \omega h_{ac}} = \frac{dP}{dt} \cdot \frac{dt}{dH} \quad (43)$$

Physiquement le coefficient de polarisation ME α_p exprime le changement de la polarisation par rapport à la variation de champ magnétique. Afin de comparer nos données avec celle de la littérature, il faut introduire le coefficient de tension ME :

$$\alpha_E = \frac{dE}{dH} = \frac{\alpha_p}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (44)$$

6.3.2 Dispositif expérimental

Le banc de caractérisation est représenté en Figure 24. Le champ magnétique alternatif H_{ac} est généré à partir d'une bobine d'Helmholtz alimentée par un amplificateur audio (STA-700 Power Amplifier) commandé via un générateur de fonction (Agilent 33220A). Le champ permanent H_{dc} est créé par deux électroaimants. Ces deux sources sont bien distinctes afin d'éviter toute interaction entre elles. Sous champ magnétique, l'échantillon subit une contrainte mécanique due à son caractère magnétostrictif. L'échantillon étant piézoélectrique, un courant est créé. Ce dernier est amplifié par l'amplificateur de courant (Keithley 617) puis observé sur un oscilloscope. Le champ magnétique généré par les bobines est mesuré à l'aide d'une sonde à effet Hall (Gauss/Teslameter, F.W. Bell Model 5080). L'échantillon est fixé en haut par une pince élastique (Figure 25).

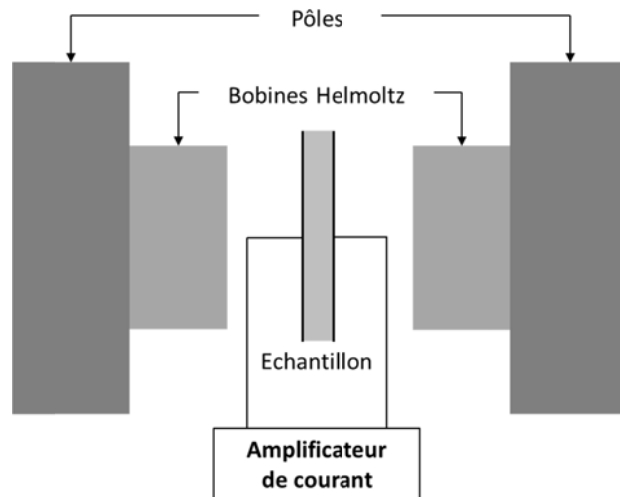


Figure 24 : Banc de caractérisation de l'effet ME

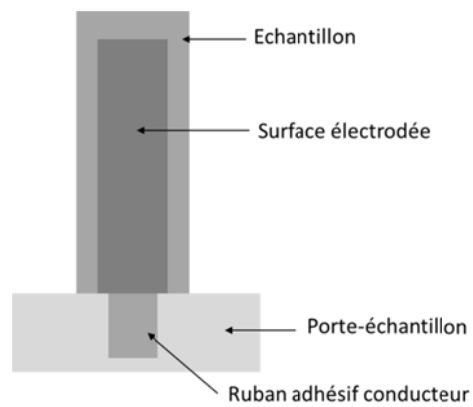


Figure 25 : Porte-échantillon du banc de caractérisation de l'effet ME

CHAPITRE 3 : Élaboration des fils submicroniques et des composites

1 Elaboration des fils submicroniques

1.1 Elaboration des fils par voie « template »

Il existe deux voies d'élaboration des fils submicroniques : la voie en solution et la voie « template ». La méthode en solution permet d'obtenir des particules avec des morphologies variées. Pour notre étude, nous nous intéresserons à une seule forme de particules. Nous utiliserons donc la voie « template » qui a pour avantage d'être bien maîtrisée au sein de l'équipe [69] et permet d'obtenir une dispersion en taille des fils submicroniques très étroite à chaque élaboration. Les fils métalliques sont préparés par cette méthode dans une membrane poreuse en alumine. La description de cette membrane et de la technique d'élaboration sont développées dans le paragraphe suivant.

1.1.1 Membrane poreuse d'alumine

Les membranes poreuses d'alumine ont été étudiées depuis plus d'un siècle. En 1970, O'Sullivan et Wood [70] ont établi un protocole permettant d'obtenir des membranes d'alumine dont les pores obtenus par anodisation sont de géométrie homogène. Ils ont aussi montré que le diamètre des pores pouvait facilement être contrôlé du fait de sa proportionnalité au champ électrique d'anodisation. Cette méthode a donc permis d'obtenir des membranes contenant des pores de diamètres différents [71].

Plus récemment, les études se sont orientées vers l'obtention de pores de plus faibles diamètres [72-74]. Pour obtenir un facteur de forme maximal des particules, il est nécessaire d'effectuer une électrodéposition dans une membrane d'épaisseur élevée avec les pores les plus fins possibles. La synthèse de ces membranes est aujourd'hui maîtrisée [75]. Pour cette étude, les membranes utilisées sont fournies par Whatman[®]. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

Diamètre	Epaisseur	Facteur de forme estimé
200 nm	50 µm	250

Tableau 5 : Dimensions des pores de la membrane en alumine Whatman[®]

Sur la Figure 26, l'image MEB de la membrane permet d'observer les pores. Il est aussi possible de déterminer la densité des pores qui est de l'ordre de 5.10^8 pores.cm⁻².

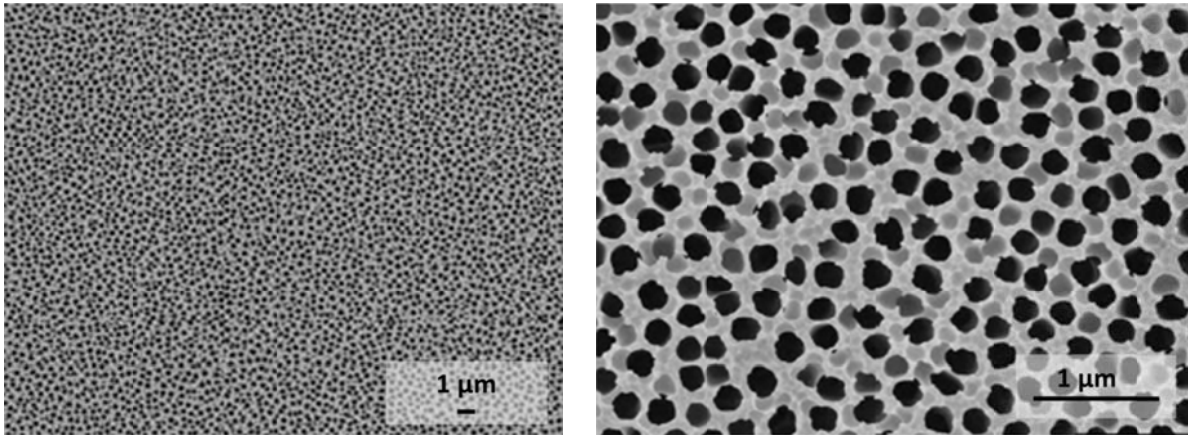


Figure 26 : Images MEB des pores de la membrane d'alumine Whatman® utilisée

1.1.2 Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation: potentiostatique, intensiostatique en mode pulsé ou continu. Elle peut avoir lieu dans différents types de milieux : aqueux, organique, sel fondu... Le milieu aqueux est le plus couramment utilisé pour ce type de réaction.

La réaction électrochimique d'électrodéposition consiste à réduire un ion métallique présent dans un bain électrolytique avec des électrons apportés par une source de courant. L'équation de la demi-réaction redox est la suivante :



L'équilibre de cette réaction est déterminé par la loi de Nernst et dépend donc du potentiel standard du couple mis en jeu :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (46)$$

Avec E_0 le potentiel standard de la réaction par rapport à l'électrode d'hydrogène, $a_{M^{n+}}$ l'activité de l'ion M^{n+} , n le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction, F la constante de Faraday, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits.

Le mécanisme d'électrodéposition peut être décrit de façon simplifiée par les étapes suivantes :

- Le transfert de masse : il correspond à l'apport des ions hydratés au sein de la solution jusqu'à l'interface métal-ion.
- Le transfert de charge : les ions contenus dans la couche de diffusion (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent.
- La cristallisation : la disposition des atomes sur la cathode dépend de plusieurs facteurs (état de surface, contaminations, additifs, température, densité de courant, tension...)

Le bain électrolytique contient l'ion métallique du métal à déposer en excès pour éviter certains phénomènes de déplétion au voisinage de la cathode. Si l'électrode utilisée est de même nature que le métal à déposer, la concentration en électrolyte est invariable au cours de la réaction et cette solution est réutilisable. En effet, les ions consommés et déposés sur la cathode pendant le dépôt sont compensés par les ions produits à la dissolution de l'anode.

1.1.3 Dispositif expérimental

Le principe de cette méthode est présenté en Figure 27. L'électrolyte utilisé pour cette électrodéposition est un bain de Watts standard pour le nickel maintenu à pH 4.

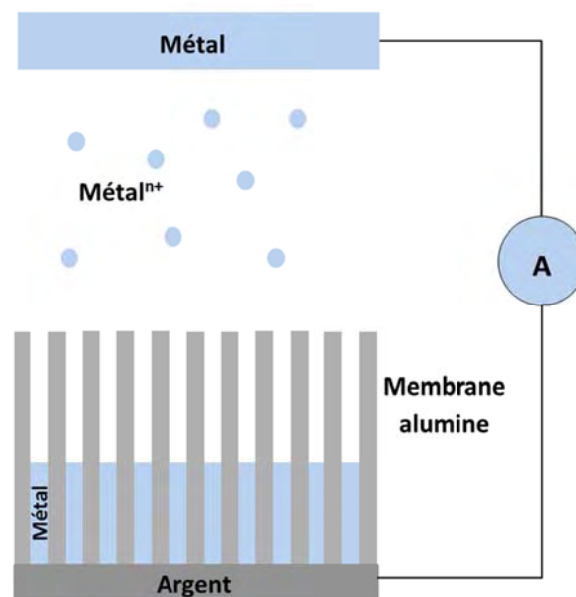


Figure 27 : Electrodeposition d'un métal dans une membrane en alumine

La membrane d'alumine est préalablement recouverte d'une couche conductrice en argent d'environ 35 nm d'épaisseur par dépôt physique en phase vapeur durant 600 s. Ce dépôt en argent jouera le rôle de cathode. Elle est ensuite plongée dans un bain électrolytique contenant des ions métalliques à concentration molaire donnée. Une électrode métallique jouant le rôle d'anode et de même nature que l'électrolyte est plongée dans le bain. Un courant électrique

est appliqué entre la couche en argent et l'électrode métallique. Le métal se dépose donc sur la cathode, dans les pores de la membrane en alumine.

La source de courant utilisée est un Keithley 2420. Elle permet de régler les paramètres de croissance avec une grande précision :

- L'intensité : réglable de 0 à 3 A sensible au microampère près
- La tension : différente pour chaque métal à déposer, elle dépend de son couple d'oxydoréduction électrochimique standard.

La libération des fils se fait en trois étapes. La couche en argent est attaquée avec une solution d'acide nitrique (HNO₃) concentrée. Cet acide est choisi car il attaque le nickel, le cobalt et le fer plus lentement que l'argent. La membrane est dissoute dans une solution de soude concentrée à 6 M. Enfin, les fils sont filtrés et lavés à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre de l'eau de rinçage. Ils sont stockés en suspension dans de l'acétone après un passage aux ultrasons pendant environ 5 s (25 W).

1.1.4 Electrodeposition du nickel, cobalt et fer

Dans sa thèse, Antoine Lonjon [61] a déterminé les paramètres optimaux pour obtenir des fils submicroniques de nickel par électrodeposition de manière reproductible. Ces paramètres sont utilisés pour l'élaboration des fils de nickel, cobalt et fer de cette étude. La composition des bains et les paramètres de dépôt sont adaptés à la composition des fils. Ils sont répertoriés dans le Tableau 6. La densité de courant (en A.m⁻¹) est un des paramètres important pour l'électrodeposition. Les membranes utilisées sont toutes de même taille et la valeur de l'intensité en mA dans ce tableau est valable pour ce type de membranes.

Fils submicroniques	Composition du bain	Intensité (mA)	Tension (V)	Temps	
Nickel	NiSO ₄ , 6 H ₂ O	1,25 M	10	3	8h
	NiCl ₂ , 6 H ₂ O	0,35 M			
	H ₃ BO ₃	0,7 M			
Cobalt	CoSO ₄ , 7 H ₂ O	0,35 M	10	3	8h
	KCl	0,05 M			
	H ₃ BO ₃	0,7 M			
Fer	FeSO ₄ , 7 H ₂ O	0,7 M	10	2,5	10h
	H ₃ BO ₃	0,7 M			

Tableau 6 : Paramètres de l'électrodeposition des fils submicroniques de nickel, cobalt et fer

Une électrodeposition avec une intensité plus élevée et donc un temps plus court est envisageable. Notre but est d'obtenir des fils submicroniques monocristallins pour diminuer le nombre de domaines de Weiss. Nous choisissons donc une vitesse de dépôt lente. La nanotexture des fils sera étudiée à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET).

1.1.5 Electrodeposition des alliages de fer-nickel et fer-cobalt

Pour cette étude, nous avons mis au point les paramètres permettant d'obtenir des alliages. Nous avons vu dans le Tableau 3 du chapitre 1 que les alliages contenant du fer ont des coefficients magnétostrictifs importants. Les différents paramètres mis en jeu pour obtenir des fils submicroniques d'alliage fer-nickel et fer-cobalt sont répertoriés dans Tableau 7.

Fils submicroniques	Composition du bain	Intensité (mA)	Tension (V)	Temps	
Fer-Nickel	NiSO ₄ , 6 H ₂ O	0,55 M	10	2,5	10h
	NiCl ₂ , 6 H ₂ O	0,15 M			
	FeSO ₄ , 7 H ₂ O	0,7 M			
	H ₃ BO ₃	0,7 M			
Fer-Cobalt	CoSO ₄ , 7 H ₂ O	0,7 M	10	2,5	10h
	FeSO ₄ , 7 H ₂ O	0,7 M			
	KCl	0,05 M			
	H ₃ BO ₃	0,7 M			

Tableau 7 : Paramètres de l'électrodeposition des fils submicroniques de fer-nickel et de fer-cobalt

Pour les mêmes raisons que pour les fils submicroniques de nickel, cobalt et fer (homogénéité de la texture cristalline), nous choisissons les mêmes paramètres de dépôts (intensité, tension, temps) que précédemment.

L'électrode choisie pour l'électrodeposition est mono élément. Pour chaque croissance de fils fer-nickel par exemple, on alterne entre une électrode de nickel et une électrode de fer. Il a été montré que la composition du bain varie peu car la composition des fils reste la même selon les élaborations.

1.2 Caractérisation des fils submicroniques

1.2.1 Morphologie

La Figure 28 (image obtenue au MEB) présente un fagot de fils submicroniques de Ni liés par la couche d'argent qui n'a pas été attaquée à l'acide. Elle montre une faible dispersion en taille des fils. Cette image permet aussi de confirmer la taille initialement prédite par l'épaisseur de la membrane de 50 μm et donc un facteur de forme $\xi = 250$.

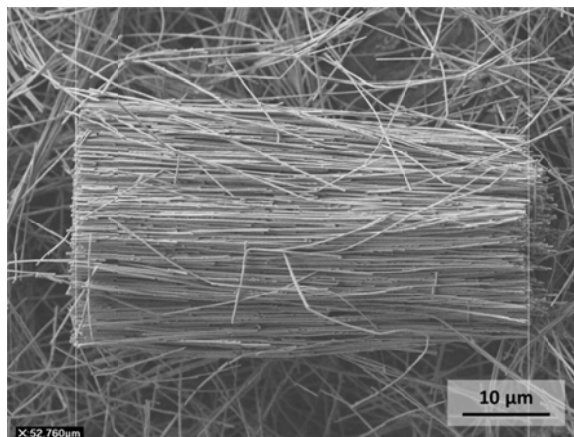


Figure 28 : Image obtenue au MEB d'un fagot de fils submicroniques de Ni

Les fils submicroniques sont ensuite observés après la dissolution de la membrane et une attaque acide de la couche conductrice d'argent. Ils sont ensuite dispersés dans l'acétone, solvant utilisé pour la mise en œuvre des composites en voie solvant. Une goutte de cette suspension est alors déposée sur un plot destiné à l'étude au MEB. Les images MEB des fils submicroniques de nickel, cobalt, Fe, FeCo et FeNi sont présentées sur la Figure 29. Sur ces images, on observe que, quelle que soit la composition des fils submicroniques, ces derniers résistent aux ultrasons. Il est important de limiter la durée des ultrasons à 5 s (correspondant à une puissance de 25 W) pour éviter une courbure des fils submicroniques, qui diminuerait le facteur de forme apparent. Ils ne possèdent pas d'affinité avec l'acétone, ils ne sont effectivement pas agglomérés entre eux. La dispersion reste stable au cours du temps.

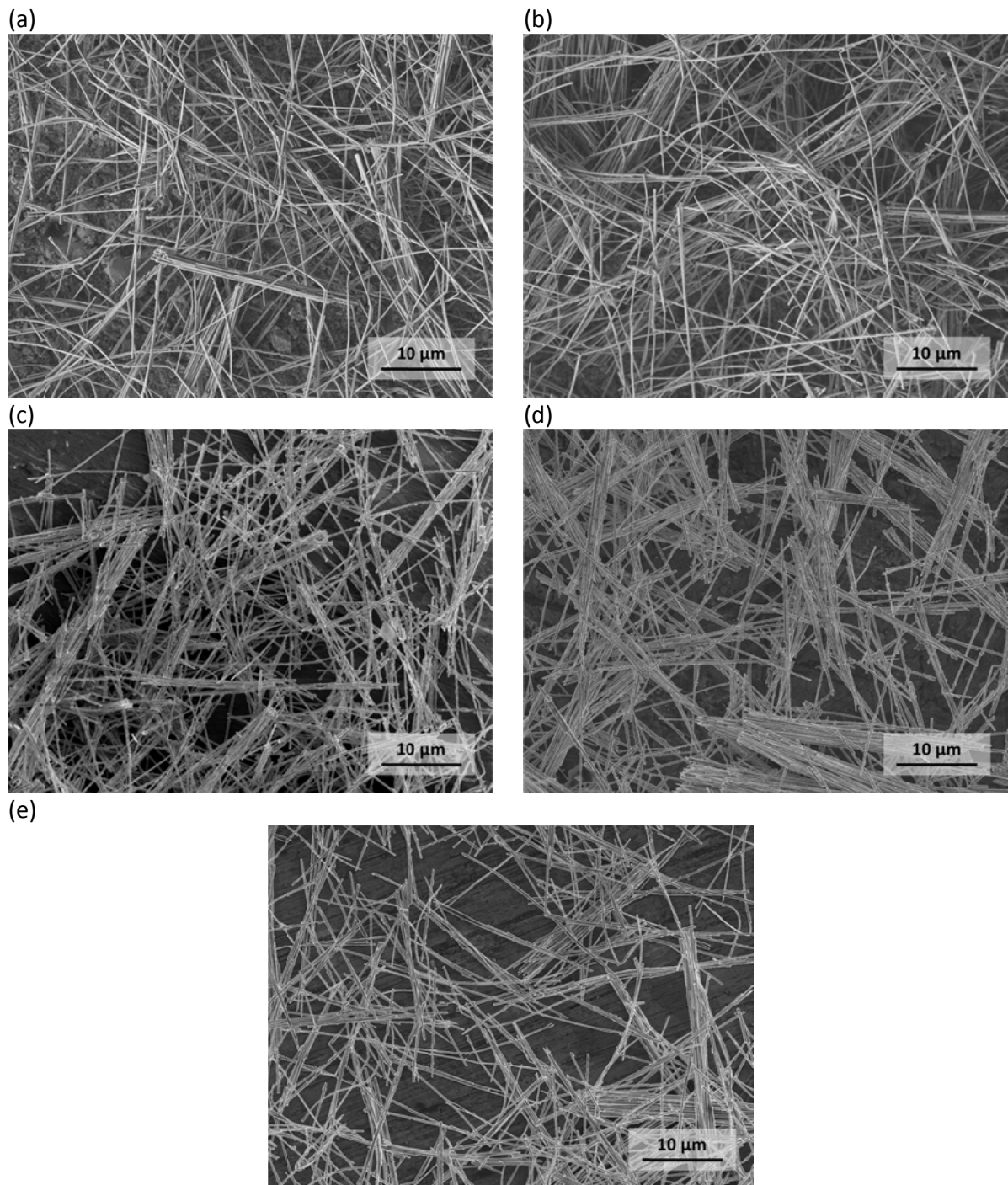


Figure 29 : Images MEB de fils submicroniques libérés de la membrane pour Ni (a), Co (b), Fe (c), FeCo (d) et FeNi (e)

1.2.2 Nanotexture cristalline

L'état de surface, la cristallinité et la composition des fils submicroniques ont été étudiés au MET en utilisant la diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS), la MET en haute résolution (METHR) ainsi que la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX) qui a permis de contrôler la pureté des fils submicroniques obtenus.

Les figures suivantes représentent des images HRTEM des fils submicroniques élaborés par électrodéposition. A fort grossissement et par diffraction des électrons, il est possible de déterminer la nature de leur réseau cristallin.

Tout d'abord, nous avons étudié les fils submicroniques mono-éléments de nickel (Figure 30 et Figure 31), de cobalt (Figure 32 et Figure 33) et de fer (Figure 34 et Figure 35).

Les fils submicroniques de nickel (Figure 30a) présentent une répartition en taille autour de 200 nm et un état de surface lisse, sans impureté. Quelques nanoparticules d'argent sont visibles à certains endroits du fil sans doute du fait du procédé d'élaboration. Le diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée obtenue sur un fil de nickel en insert de la Figure 30a est ponctuel, montrant le caractère monocristallin du fil. Ce diagramme est indexé selon l'axe de zone [112] du nickel dans un réseau cubique à faces centrées (groupe d'espace Fm-3m de paramètre de maille $a = 3,5239 \text{ \AA}$). Ces observations sont cohérentes avec celles effectuées par Cortés *et al.* [76, 77]. De plus, l'image du fil obtenue en haute résolution (Figure 30b) confirme le caractère monocristallin de celui-ci.

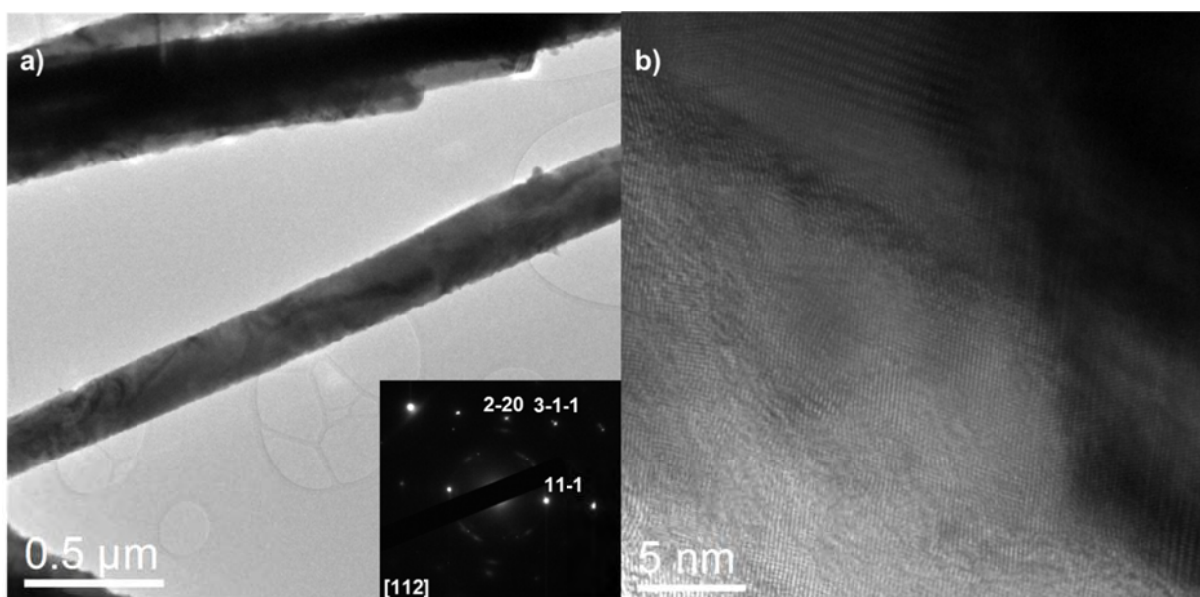


Figure 30 : Images MET (a) avec la DEAS en insert et (b) METHR de fils submicroniques de nickel après dissolution de la membrane AAO

Le diagramme EDX présenté sur la Figure 31 montre que les fils sont composés essentiellement de nickel. La présence de cuivre sur le diagramme provient de la grille qui sert de support pour les analyses MET. Cependant, quelques impuretés dues à la mise en œuvre par électrodéposition persistent. En effet, l'analyse chimique par EDX montre la présence de nanoparticules d'argent provenant de la couche de la membrane en alumine insuffisamment attaquée à l'acide nitrique.

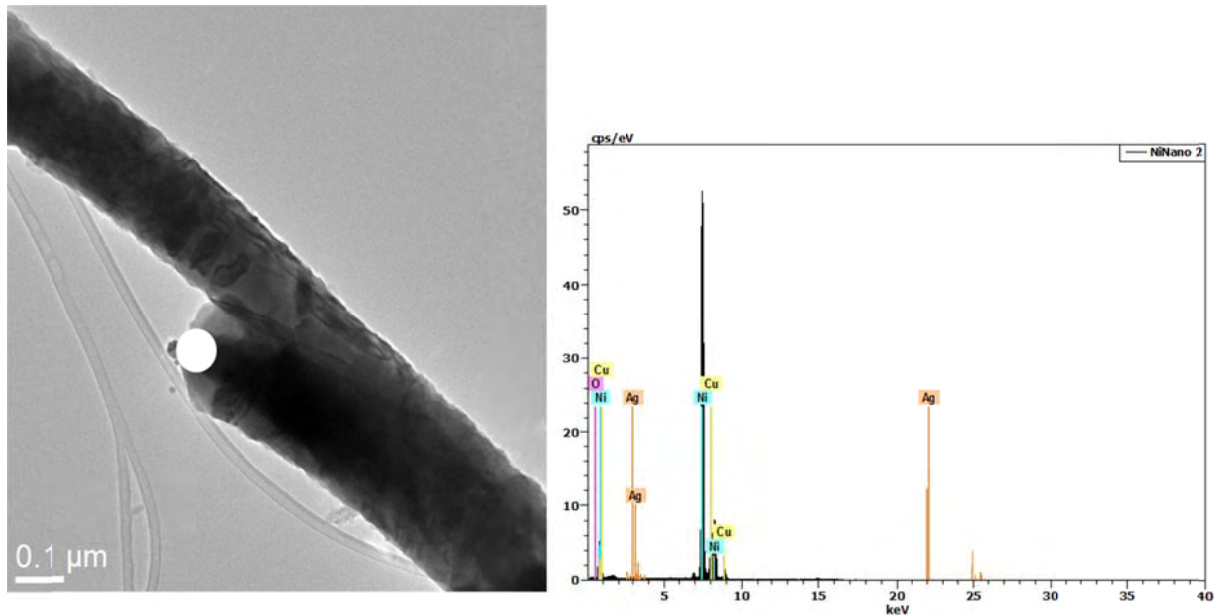


Figure 31 : Image MET et diagramme EDX correspondant des fils submicroniques de nickel

Les observations MET sur les fils submicroniques de cobalt en Figure 32a sont similaires à celles des fils submicroniques de nickel. L'état de surface des fils présente peu de défauts. L'analyse chimique EDX (Figure 33) montre une présence exclusive de cobalt. Contrairement aux fils de nickel, l'attaque de la couche d'argent à l'acide nitrique a permis de supprimer la totalité de cette couche. Le diagramme DEAS en insert de la Figure 32a montre une diffraction électronique ponctuelle. Ce diagramme est indexé suivant l'axe de zone [0001] du cobalt dans une maille hexagonale compacte de groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec $a = 2,506 \text{ \AA}$ et $c = 4,069 \text{ \AA}$. Ces observations sont en accord avec l'étude d'Ivanov *et al.* [78] et Cataneo *et al.*[79]. L'image METHR (Figure 32b) confirme le caractère monocristallin du fil de cobalt.

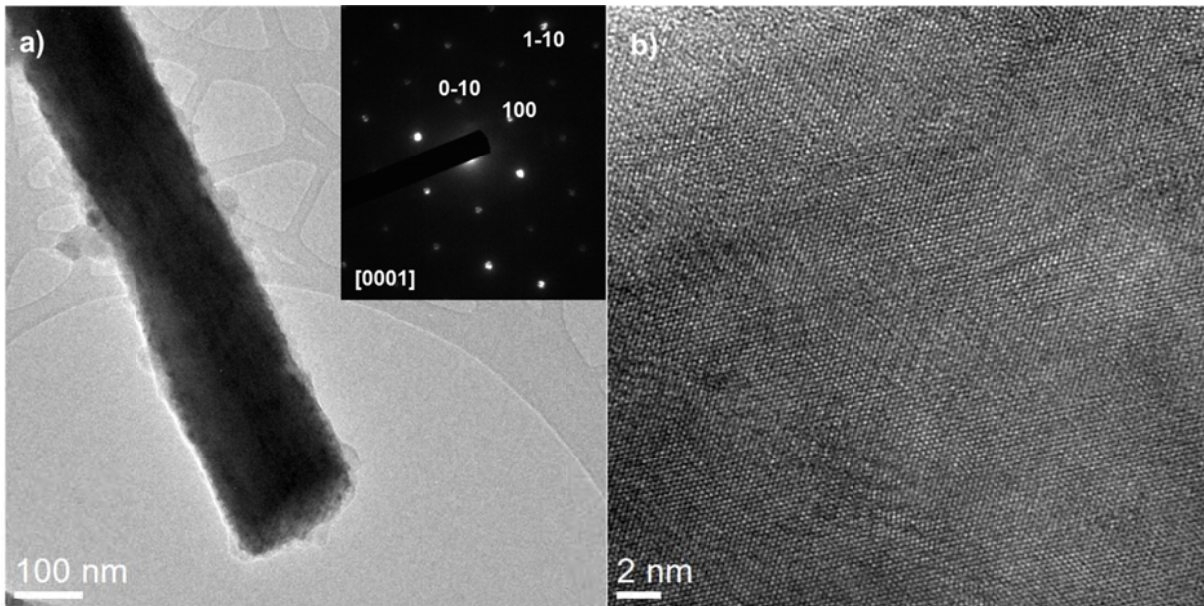


Figure 32 : Images MET (a) avec la DEAS en insert et (b) METHR de fils submicroniques de cobalt après dissolution de la membrane AAO

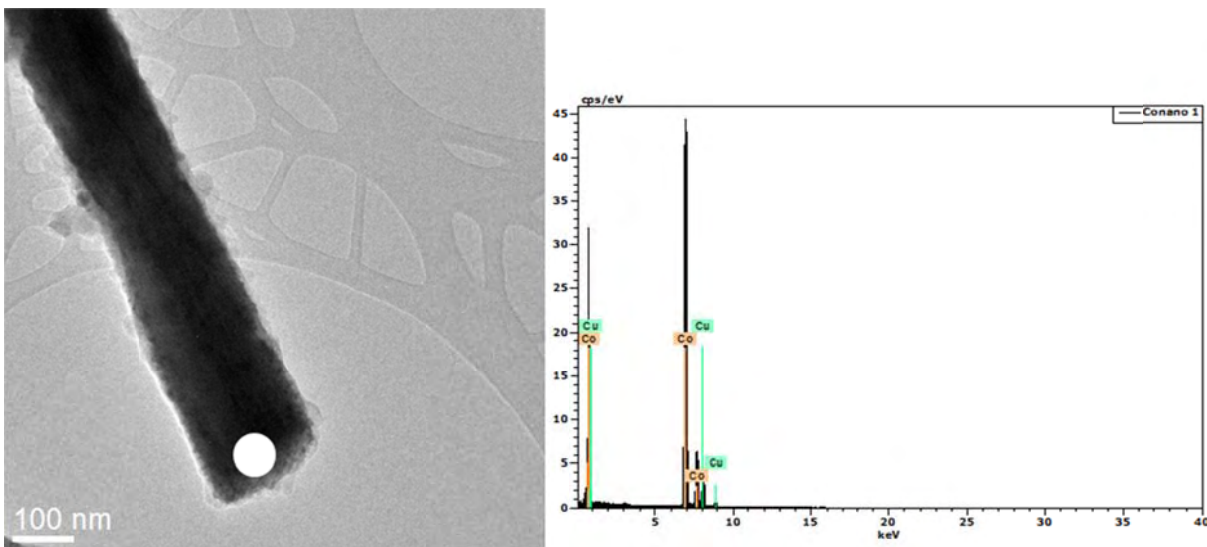


Figure 33 : Image en champ clair et diagramme EDX correspondant des fils submicroniques de cobalt

Les fils submicroniques de fer présentent un bon état de surface, sans impureté ni défaut (Figure 34a). La diffraction électronique en insert de la Figure 34a est ponctuelle et indexé selon l'axe de zone [113] du réseau Fe α cubique centré cc (groupe d'espace $Im\bar{3}m$, $a = 2,8664 \text{ \AA}$). La Figure 34b montre une image haute résolution d'un fil polycristallin. Cet échantillon est donc composé de Fe α cc présentant un caractère monocristallin au bout du fil mais plus ce fil grandit plus il est composé de nanograins (caractère polycristallin) comme on peut le voir sur la Figure 34a. L'analyse chimique EDX en Figure 35 confirme que les fils sont uniquement composés de fer. Ceci est conforme à l'étude de Peng *et al.* [80, 81].

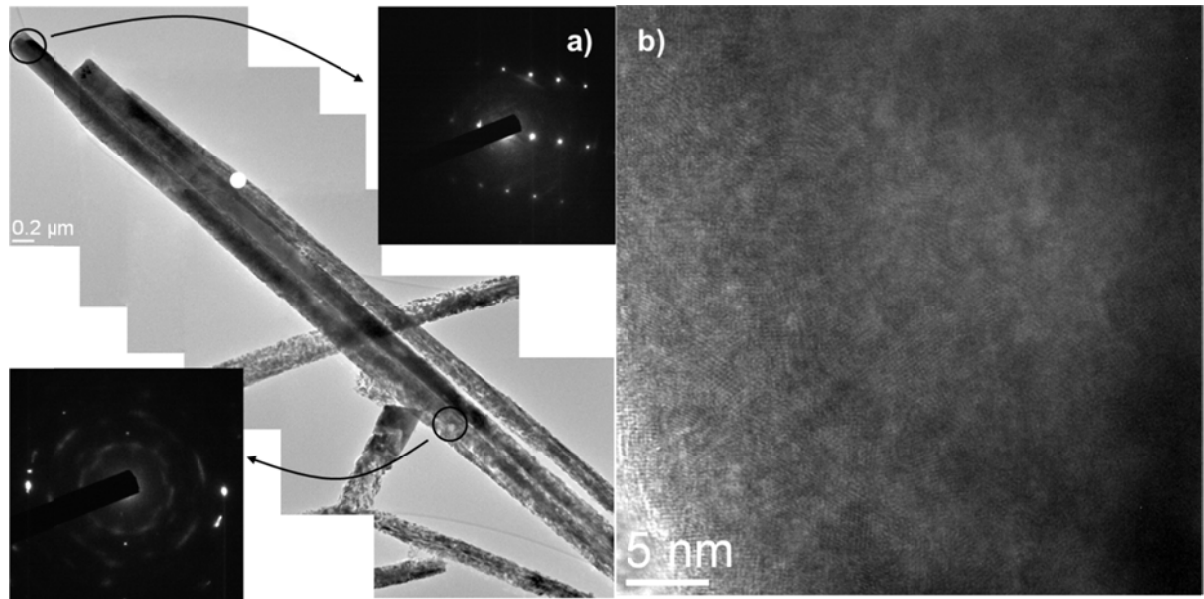


Figure 34 : Images MET (a) avec la DEAS en insert et (b) METHR de fils submicroniques de fer après dissolution de la membrane AA0

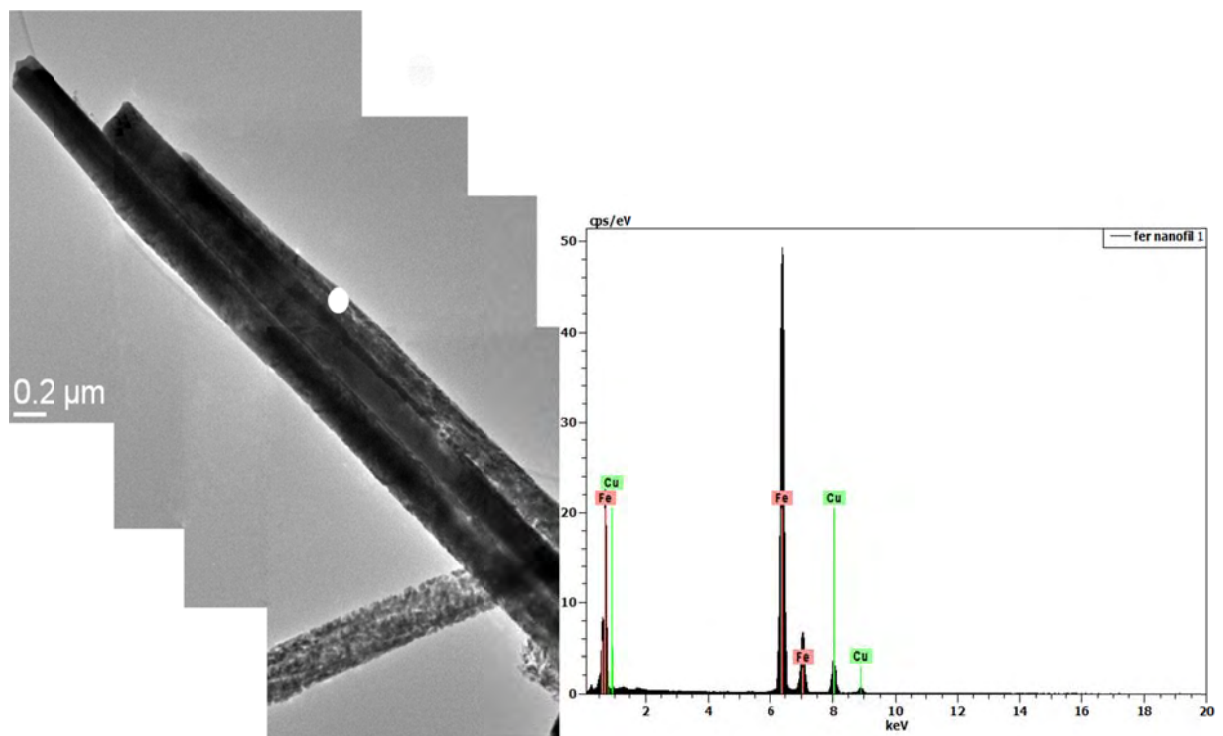


Figure 35 : Image en champ clair et diagramme EDX correspondant des fils submicroniques de fer

Dans un second temps, les fils submicroniques composés de deux éléments ont été étudiés par MET afin de déterminer leur nature cristallographique et leur composition. La Figure 36 et la Figure 37 présentent les fils composés de fer et de cobalt, la Figure 38 et la Figure 39 les fils composés de fer et de nickel.

La Figure 36a montre des fils avec un bon état de surface alors que d'autres présentent un état de surface imparfait avec des fibres enchevêtrées associées à la membrane d'alumine. L'analyse EDX de la Figure 37 effectuée sur ces fils submicroniques montre que ces fils sont composés de fer à 50 % atomique et de Co à 50 % atomique correspondant à un alliage FeCo. Ceci est confirmé par le diagramme de diffraction en insert de la Figure 36a, les cercles concentriques montrent ainsi leur caractère polycristallin. Ce diagramme est indexé en utilisant l'alliage FeCo (groupe d'espace Pm-3m, $a = 2,855 \text{ \AA}$). Tous les fils de l'échantillon donnent la même diffraction électronique (Figure 37), ce qui confirme qu'ils sont tous composés de l'alliage FeCo. La Figure 36b est une image haute résolution présentant des grains orientés différemment confirmant le caractère polycristallin.

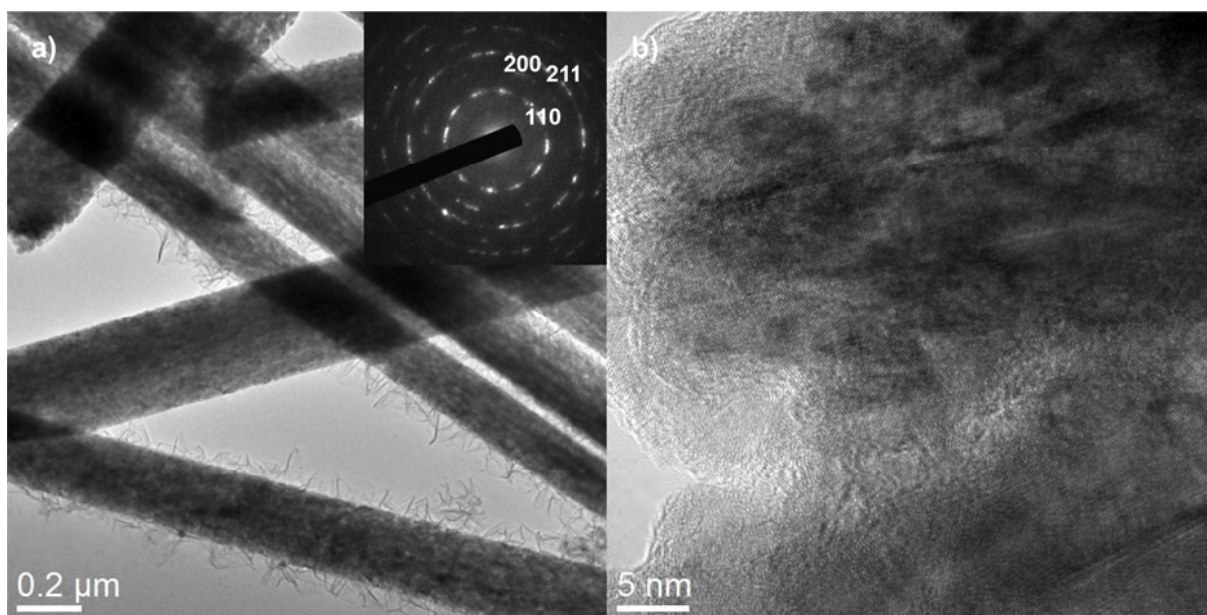


Figure 36 : Images MET (a) avec la DEAS en insert et (b) METHR de fils submicroniques de $Fe_{50}Co_{50}$ après dissolution de la membrane AAO

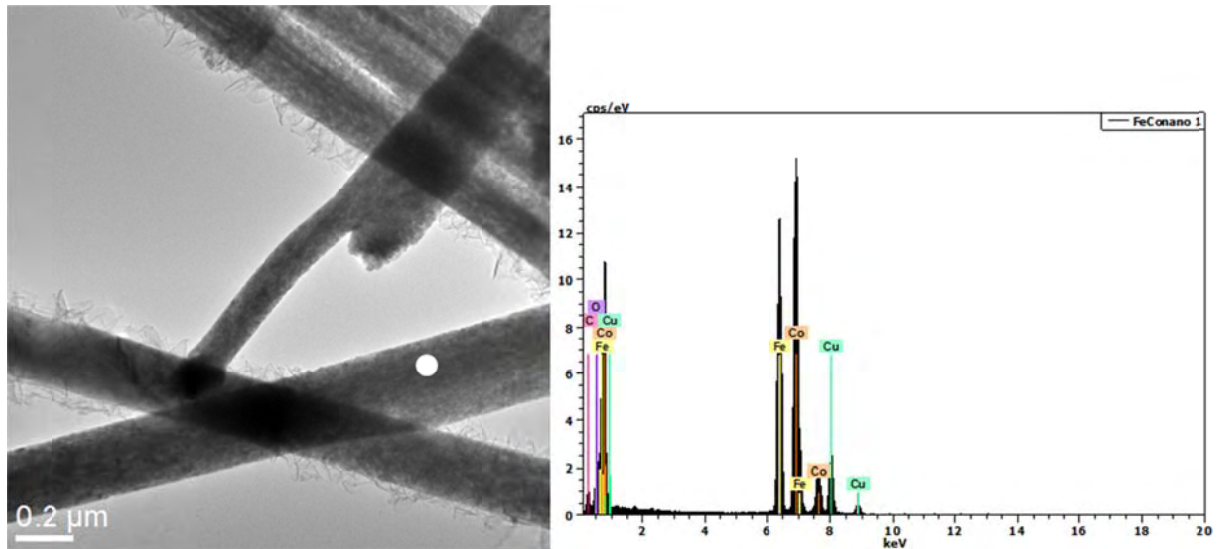


Figure 37 : Image en champ clair et diagramme EDX des fils submicroniques de fer-cobalt

Les observations sur les fils submicroniques composés de fer et de nickel en Figure 38 sont similaires aux précédentes. L'état de surface présente cependant moins de défauts. L'analyse EDX (Figure 39) montre la présence d'oxygène, élément difficile à quantifier. Le nickel est présent à environ 30 % atomique et le fer à environ 70 % atomique. En se basant sur ces proportions, la diffraction électronique est indexée en utilisant la spinelle NiFe_2O_4 (groupe d'espace Fd-3m , $a = 8,33673 \text{ \AA}$). Nous obtenons des cercles concentriques caractéristiques d'un composé polycristallin. Le caractère polycristallin est aussi confirmé sur l'image obtenue en haute résolution (Figure 38b). Les fils sont attaqués à l'acide sulfurique pour éliminer la couche d'oxydation avant l'observation en MET. La présence d'oxygène provient donc d'une oxydation pendant l'élaboration des fils par électrodéposition.

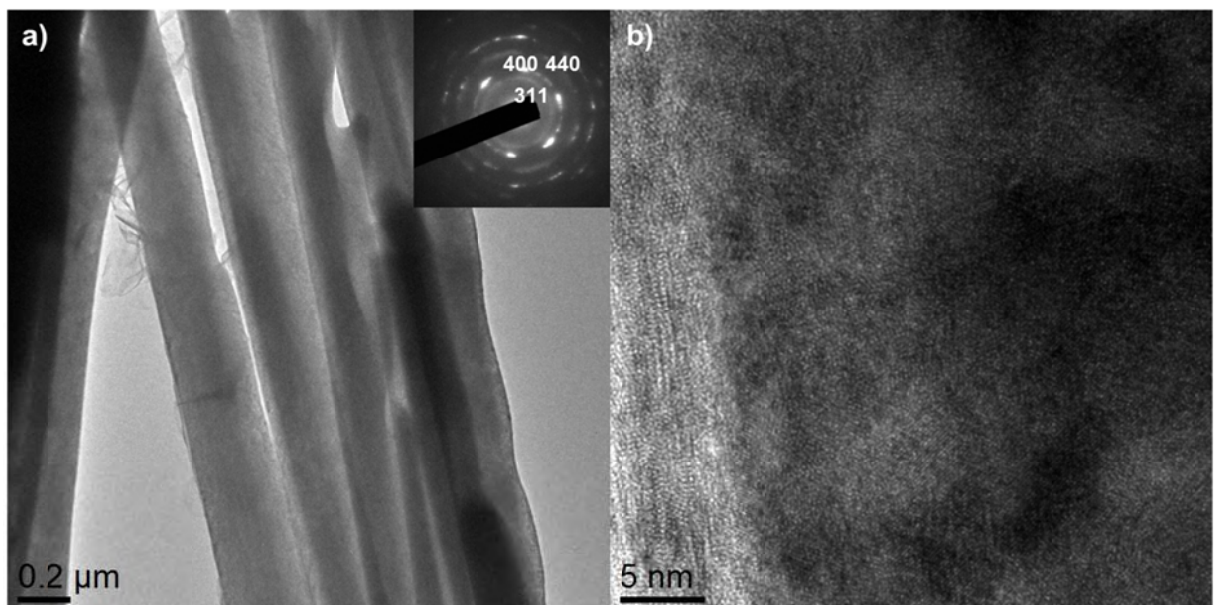


Figure 38 : Images MET (a) avec la DEAS en insert et (b) METHR de fils submicroniques de NiFe_2O_4 après dissolution de la membrane AAO

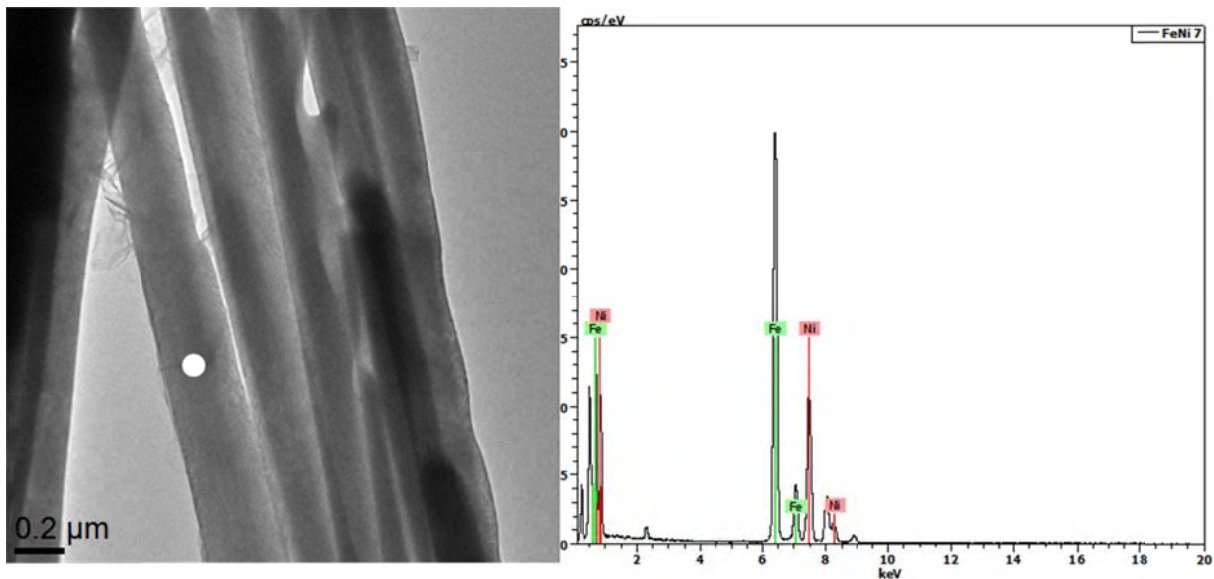


Figure 39 : Image en champ clair et diagramme EDX correspondant des fils submicroniques de fer-nickel

2 Mise en œuvre des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques

2.1 Matériaux

2.1.1 Matrice : le copolymère P(VDF-TrFE)

Le poly(Fluorure de Vinylidène-Trifluoroéthylène) ou P(VDF-TrFE) est un copolymère thermoplastique semi-cristallin composé d'un arrangement statistique de groupement VDF et TrFE. Il est obtenu par l'introduction de groupements de trifluoroéthylène $-CF_2-CFH-$ lors de la synthèse du PVDF $(-CH_2-CH_2-)_n$. Pour se faire, un nombre précis d'atomes d'hydrogène du PVDF sont remplacés par autant d'atomes de fluor. Dans cette étude, le copolymère utilisé est composé de 30 % (pourcentage molaire) d'entités de trifluoroéthylène. Il est noté 70-30 et synthétisé par Piezotech-ARKEMA GROUP. La configuration macromoléculaire de type « all-trans » [82] permet une cristallisation spontanée en phase β ferroélectrique pour des concentrations molaires en monomères comprises entre 17 et 50 % [83].

2.1.2 Particules à faible facteur de forme

2.1.2.1 Nickel

Le nickel est un métal ferromagnétique dont la température de Curie caractérisant la transition ferro/paramagnétique est d'environ 353 °C. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc). Il ne s'oxyde pas à basse température, son affinité pour l'oxygène est inférieure à celle du fer et du cobalt.

La Figure 40 montre une image de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des particules de nickel fournies par Sigma-Aldrich utilisées dans cette étude. Elles sont préalablement dispersées par ultrasons dans de l'acétone avant observation au MEB. Une goutte de cette suspension est déposée sur un plot de microscopie. Les particules de nickel présentent dans leur totalité une forme sphérique ; leur facteur de forme est proche de 1. De plus, la dispersion en taille est faible. Le diamètre moyen des particules de nickel est estimé à environ 100 nm.

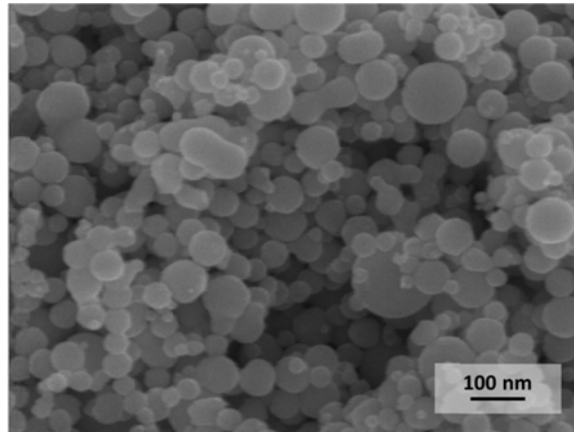


Figure 40 : Image MEB des particules de nickel à faible facteur de forme

2.1.2.2 Cobalt

Le cobalt cristallise dans deux systèmes cristallographiques en fonction de sa température : hexagonal compact (hc) en-dessous de 419 °C et cubique à faces centrées (cfc) aux températures inférieures au point de fusion de 1 493 °C. Les différents paramètres de mailles sont des facteurs importants jouant sur les propriétés magnétiques du cobalt. Nous avons vu dans le chapitre 1 (page 15) que les constantes d'anisotropie du cobalt hc étaient dix fois plus grandes que celles du cobalt cfc. La température de transition ferro/paramagnétique a été mesurée par Bozorth [84] à environ 1 120 °C.

Les particules de cobalt à faible facteur de forme utilisées dans cette étude sont fournies par Sigma-Adrich. Elles sont observées au MEB et reportées sur la Figure 41. L'échantillon est préparé avec le même protocole que les particules de nickel. Contrairement aux descriptions de Sigma-Aldrich prévoyant des particules sphériques, les particules de cobalt se présentent sous forme « aciculaire irrégulière ». A cause de leur géométrie, elles sont enchevêtrées, ce qui rend la distinction d'une particule isolée difficile. De ce fait, la mesure des dimensions et le calcul du facteur de forme n'est pas envisageable.

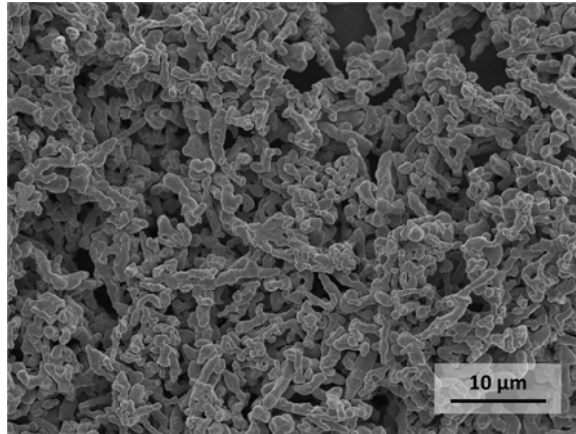


Figure 41 : Image MEB des particules de cobalt à faible facteur de forme

2.1.3 Particules à haut facteur de forme

Les particules à haut facteur de forme utilisées pour la réalisation des composites sont les fils submicroniques élaborés au laboratoire. Ils sont décrits dans la première partie de ce chapitre.

2.2 Protocole d'élaboration

La plupart des particules à haut facteur de forme sont difficiles à disperser dans une matrice polymère. En effet, le facteur de forme et les interactions de Van der Waals favorisent l'apparition d'agrégats dus à l'enchevêtrement des particules : c'est notamment le cas pour les nanotubes de carbone [85]. Les fils submicroniques métalliques ne présentent pas ce type d'interactions et se dispersent facilement dans la plupart des solvants sans subir d'enchevêtrement.

Il existe deux méthodes pour élaborer des composites à matrice thermoplastique : la voie fondue et la voie solvant. La voie fondue a pour avantage de n'utiliser aucun solvant ce qui est intéressant à l'échelle industrielle. Carponcin *et al.* [86] ont obtenu une meilleure dispersion des nanotubes de carbone dans le polyamide 11 par voie fondue que par voie solvant. De plus, elle est préconisée lorsque le polymère est soluble dans peu de solvants comme pour le PEKK [87]. Dans le cas du P(VDF-TrFE), la voie solvant dans l'acétone permet d'obtenir une dispersion des particules optimale. La voie fondue pourrait dégrader les particules par cisaillement mécanique. Nous utiliserons donc la voie solvant.

La Figure 42 représente le protocole d'élaboration des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques par voie solvant. Le P(VDF-TrFE) est dissous dans de l'acétone et les fils sont dispersés dans ce même solvant par un bain avec ultrasons. La suspension de fils submicroniques est ajoutée à la solution de P(VDF-TrFE). La dispersion se fait sous une canne à ultrasons. De l'eau est versée dans ce mélange pour assurer la précipitation du P(VDF-TrFE) emprisonnant les fils submicroniques dispersés. Le composite obtenu est placé dans une étuve à 80 °C pendant une heure pour éliminer toute trace de solvant. Il est enfin élaboré à 200 °C sous une pression de 0,3 MPa pour obtenir un film d'environ 150 μm d'épaisseur.

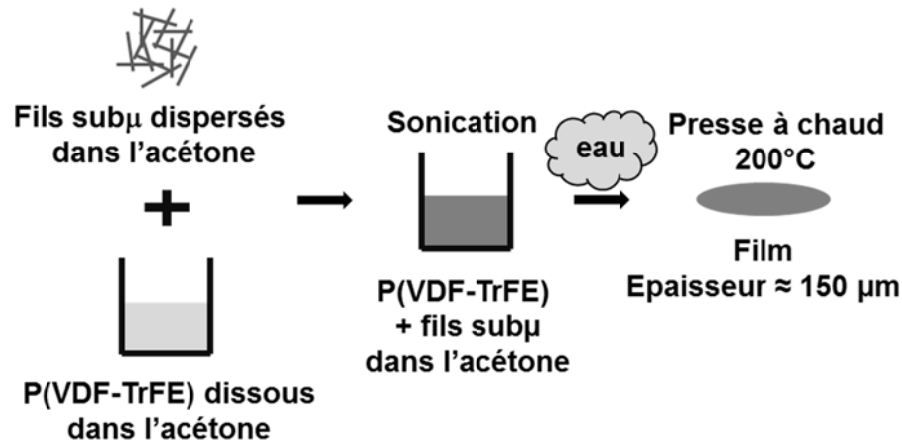


Figure 42 : Elaboration des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques par voie solvant

Le calcul de la fraction volumique de fils submicroniques dispersés dans le P(VDF-TrFE) se fait de la manière suivante :

$$\phi_{vol} = \frac{V_{\mu\text{fils}}}{V_{P(\text{VDF-TrFE})} + V_{\mu\text{fils}}} = \frac{\frac{m_{\mu\text{fils}}}{\rho_{\mu\text{fils}}}}{\frac{m_{P(\text{VDF-TrFE})}}{\rho_{P(\text{VDF-TrFE})}} + \frac{m_{\mu\text{fils}}}{\rho_{\mu\text{fils}}}} \quad (47)$$

Avec $V_{\mu\text{fils}}$, $m_{\mu\text{fils}}$ et $\rho_{\mu\text{fils}}$ le volume, la masse et la densité volumique des fils submicroniques et $V_{P(\text{VDF-TrFE})}$, $m_{P(\text{VDF-TrFE})}$ et $\rho_{P(\text{VDF-TrFE})}$ le volume, la masse et la densité volumique du P(VDF-TrFE).

Les mesures d'analyse thermogravimétrique permettent de contrôler précisément la fraction volumique expérimentale et de la comparer avec la fraction volumique théorique déterminée avec l'équation (47). L'absence d'éventuelle trace de solvant pourra être confirmée. Ces mesures sont détaillées dans le paragraphe 2.3.2.

2.3 Etude de la dispersion

2.3.1 Microscopie électronique à balayage

Le MEB en mode électrons rétrodiffusés permet d'obtenir des images présentant un contraste chimique et ainsi de vérifier la dispersion des particules dans la matrice de P(VDF-TrFE). Pour observer une telle dispersion, chaque échantillon subit une fracture cryogénique de type fragile perpendiculairement au film. La surface de cette fracture est alors observée par microscopie électronique. Les électrons rétrodiffusés sont utilisés dans le but d'augmenter le contraste entre les particules métalliques et la matrice organique.

La Figure 43 montre deux images MEB de la surface de la fracture cryogénique d'un composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de cobalt chargé à 0,3 %vol. Les domaines les plus clairs

représentent les fils submicroniques de cobalt dispersés dans la matrice de P(VDF-TrFE) plus sombre. Les particules se présentent sous forme individuelle : le composite ne contient pas d'importants agrégats qui pourraient augmenter sa fragilité mécanique. Comme vu précédemment, les fils submicroniques n'ont aucune affinité avec l'acétone et leur dispersion reste homogène dans le P(VDF-TrFE). Une légère orientation des fils dans le plan est observable. En majorité, les fils submicroniques sont dirigés perpendiculairement à la rupture cryogénique. Les profils de dispersion des fils submicroniques de nickel, fer, FeCo et FeNi₂O₄ dans le P(VDF-TrFE) sont identiques à celui des fils submicroniques de cobalt.

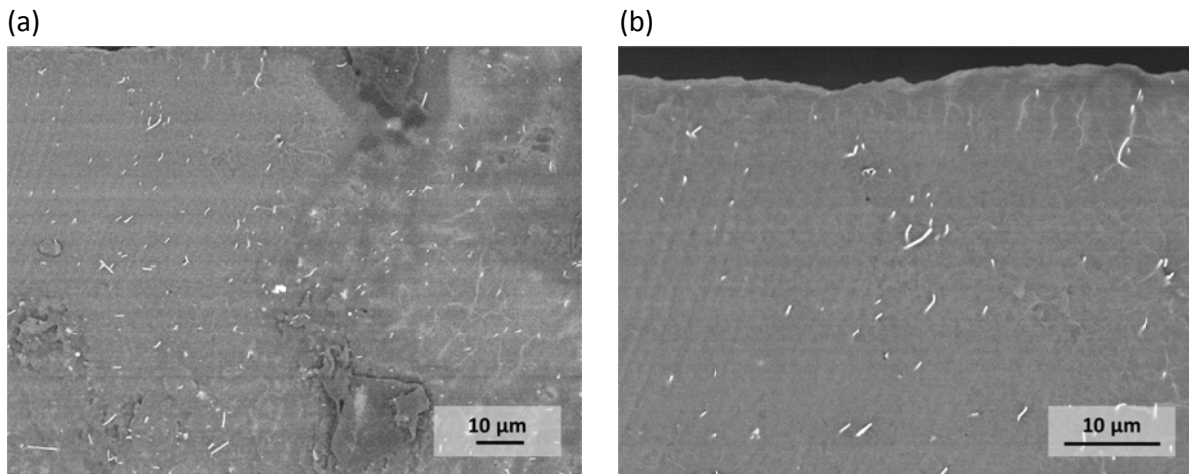


Figure 43 : Images MEB d'une cryofracture du composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de cobalt chargé à 0,3 %vol à deux grossissements différents

2.3.2 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ATG ont été effectuées sur un TGA Q50 IRTF dans la gamme de température 300 °C à 600 °C, avec une rampe en température de 20 °C.min⁻¹. La Figure 44 montre les thermogrammes de composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques Co chargés à différents taux.

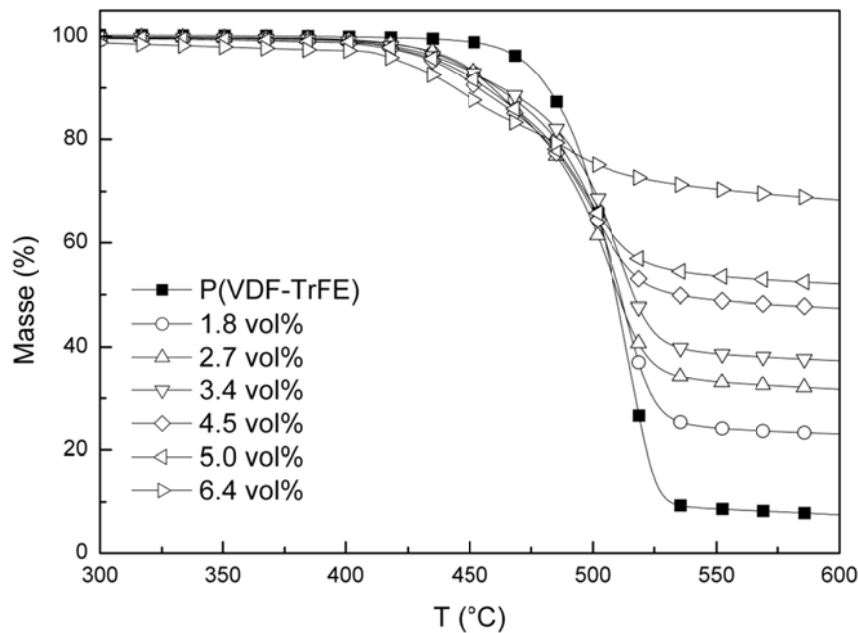


Figure 44 : Thermogrammes de perte de masse des composites de P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de cobalt chargés à différents taux

Ces thermogrammes permettent de calculer le pourcentage volumique de cobalt dans la matrice de P(VDF-TrFE) avec une grande précision selon l'équation suivante :

$$\%vol(Co) = \frac{m(Co)_f}{m(Co)_i} - \frac{m(P(VDF-TrFE))_f}{m(P(VDF-TrFE))_i} \times 100 \quad (48)$$

Avec $m(Co)_i$ et $m(Co)_f$ les masses composites initiale et finale respectivement, $m(P(VDF-TrFE))_i$ et $m(P(VDF-TrFE))_f$ les masses de P(VDF-TrFE) pur initiale et finale respectivement et $d(Co)$ la densité volumique du cobalt. Les densités de chaque matériau utilisé dans cette étude sont répertoriées dans le Tableau 8.

Matériau	Ni	Co	Fe	FeCo	NiFe ₂ O ₄
Densité	8,9	8,9	7,9	8,4	5,4

Tableau 8 : Densité des matériaux utilisés dans cette étude

En effectuant une mesure ATG pour différentes positions de prélèvement pour un même échantillon, il est possible de déterminer l'homogénéité macroscopique de la dispersion des fils submicroniques de cobalt. Le Tableau 9 regroupe les valeurs de pourcentage volumique en fils de cobalt pour quatre prélèvements différents d'un même échantillon. Ce tableau montre un faible écart-type et une erreur négligeable par rapport à la valeur moyenne du pourcentage

volumique des quatre mesures. Ceci montre une dispersion macroscopique homogène sur la totalité de l'échantillon.

Echantillon	%vol(Co)	Moyenne %vol(Co)	Ecart-type	Erreur (%vol)
P(VDF-TrFE)/Co 1	1,84	1,80	0,08	± 0,04
	1,88			
	1,71			
	1,75			
PVDF-TrFE)/Co 2	6,23	6,38	0,41	± 0,06
	5,90			
	6,84			
	6,57			

Tableau 9 : Précision de la mesure ATG sur deux échantillons de composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques Co à différents taux mesurés à quatre endroits différents de l'échantillon

Afin de déterminer la qualité de la dispersion des fils submicroniques dans la matrice, des mesures de conductivité électrique seront réalisées. La comparaison du seuil de percolation théorique/expérimental reflètera la qualité de la dispersion à l'échelle nanométrique. Les résultats seront discutés dans le chapitre 4.

CHAPITRE 4 : Transitions et relaxations dans les composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de cobalt

1 Structure physique

Le P(VDF-TrFE) est un polymère semi-cristallin. L'évolution des propriétés physiques de ces deux phases est mise en évidence par Analyse Calorimétrique Diatherme. Cette étude a été réalisée sur le P(VDF-TrFE) ainsi que sur les composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques Co.

Afin d'effacer l'histoire thermique, le protocole suivant est appliqué :

- Isotherme à 200 °C pendant 5 min,
- Rampe en température de -20 °C.min⁻¹,
- Isotherme à -150 °C pendant 5 min,
- Rampe en température de +20 °C.min⁻¹.

Les thermogrammes ACD présentés sont normalisés à la masse de polymère contenue dans l'échantillon.

1.1 Phase cristalline

Les thermogrammes du P(VDF-TrFE) et de ses composites contenant des fils submicroniques de cobalt sont présentés sur la Figure 45 et la Figure 47.

La Figure 45 met en évidence la fusion (a) des cristallites de P(VDF-TrFE) et la cristallisation (b). D'après ces thermogrammes, les températures de fusion et de cristallisation sont constantes quel que soit le taux de charge jusqu'à 6,4 %vol en fils submicroniques de cobalt. Cette observation est confirmée par la Figure 46 représentant l'évolution des températures de fusion et de cristallisation en fonction de la fraction volumique en particules. Aucune évolution du profil des pics de fusion et de cristallisation n'est observée sur la Figure 45. Les fils de cobalt n'ont donc pas d'influence sur la morphologie des cristallites pour ces taux de charge.

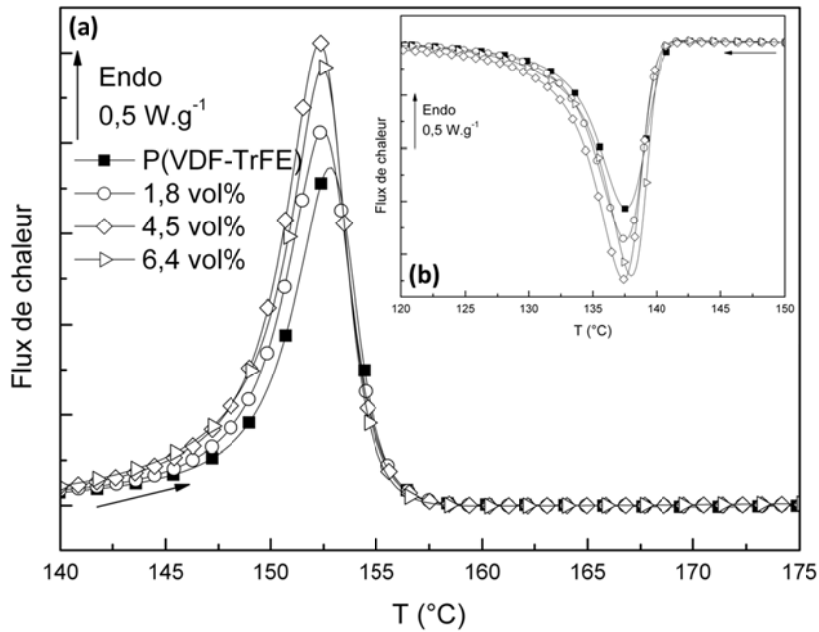


Figure 45 : Thermogrammes ACD de composites P(VDF-TrFE) /fils submicroniques de cobalt chargés à 0 %vol (■), 1,8 %vol (○), 4,5 %vol (◇) et 6,4 %vol (▷) lors d'une (a) montée et une (b) descente en température à 20°C.min⁻¹

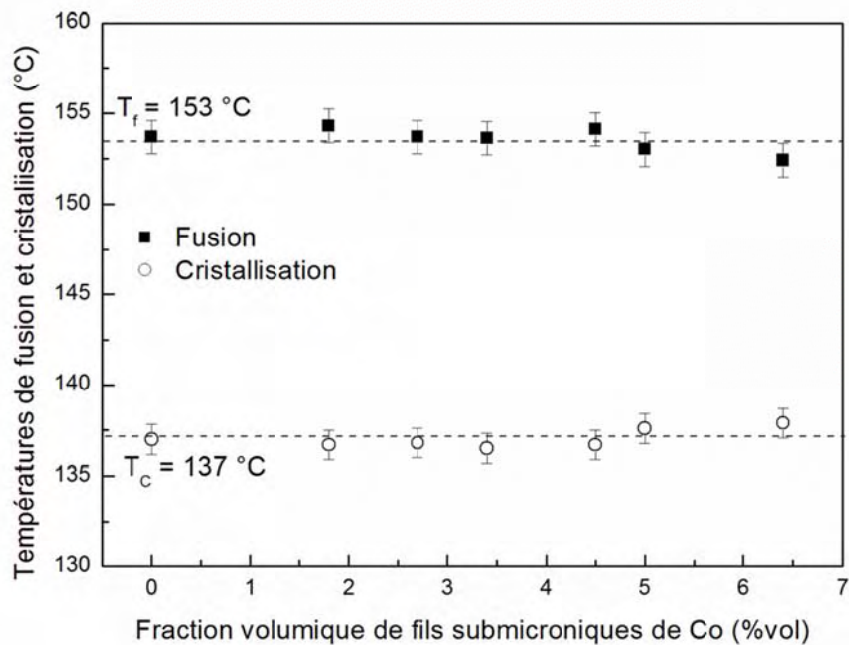


Figure 46 : Evolution des températures de fusion et de cristallisation avec la fraction volumique de fils submicroniques de cobalt

La Figure 47 représente les pics correspondants à la transition ferro/paraélectrique ayant lieu lors de la montée (a) et de la descente (b) en température. Lors de la montée en température, un épaulement du pic aux basses températures est observable. Il met en évidence deux phases cristallines. On montre sur ce thermogramme que la température invariante de cette transition est indépendante du taux de fils submicroniques de cobalt. Cette température est mesurée à 103 °C.

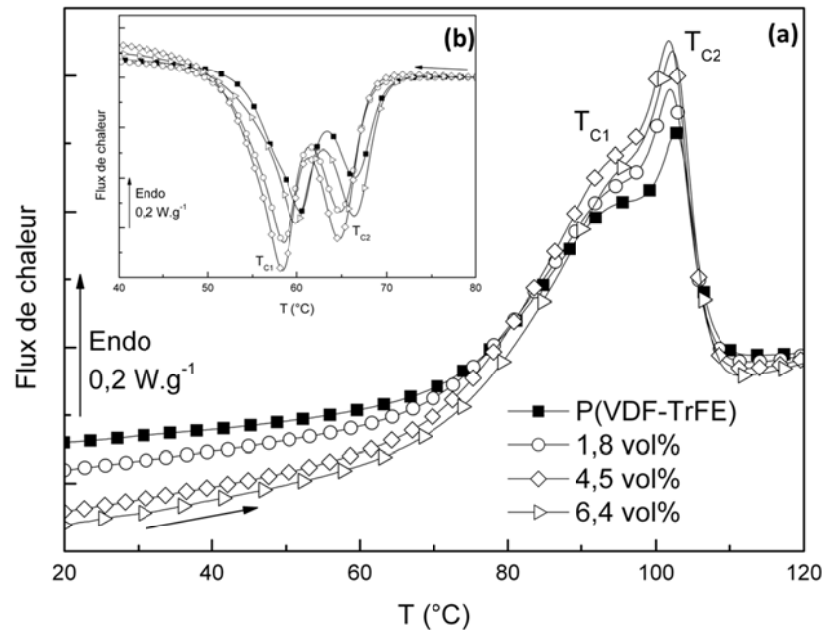


Figure 47 : Thermogrammes ACD de composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de cobalt chargés à 0 %vol (■), 1,8 %vol (○), 4,5 %vol (◇) et 6,4 %vol (▷) lors d'une (a) montée et (b) descente en température à 20°C.min⁻¹

Lors de la descente en température, le thermogramme ACD de la Figure 47 montre que la transition para-ferroélectrique apparaît à une température inférieure de 40 °C à celle de la transition ferro-paraélectrique : l'hystérèse caractérise le caractère ferroélectrique du matériau.

Cette transition présente deux pics bien résolus. La présence des fils submicroniques de cobalt n'a pas d'influence sur la température des pics. Cette observation a été effectuée dans les études réalisées précédemment par Ngoma [88] et Tanaka [89] pour des mesures ACD sur le P(VDF-TrFE). Les travaux de Gregorio et Botta [90] associent la présence de ces deux pics à la coexistence de deux phases cristallines ferroélectriques. Une phase cristalline organisée à basse température avec une conformation trans-planaire à la température T_{C2} et une phase avec un degré d'ordre inférieur caractérisée par une température T_{C1} dont la conformation est aussi trans-planaire mais avec des défauts de type gauche.

1.2 Phase amorphe

La température de transition vitreuse des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques Co a été relevée lors de la descente en température. La Figure 48 représente l'évolution de cette température en fonction de la fraction de particules de cobalt. Cette figure permet de déduire une influence négligeable des fils de cobalt sur la partie amorphe de la matrice de P(VDF-TrFE). En effet, la T_g est indépendante du taux de particules.

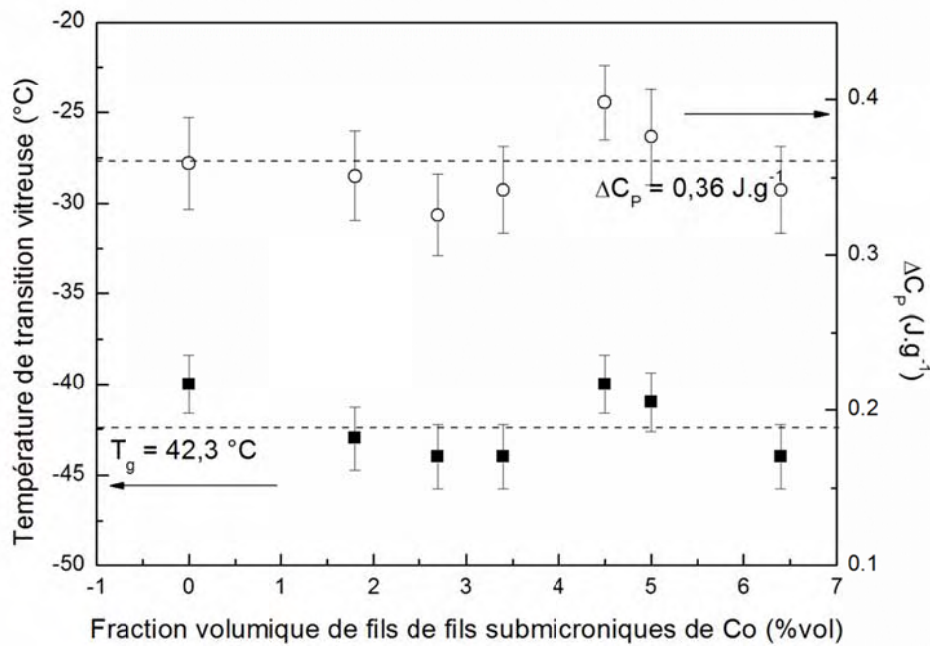


Figure 48 : Evolution de la température de transition vitreuse (■) et du ΔC_p (○) en fonction de la fraction volumique de fils submicroniques de cobalt

La Figure 48 représente également le saut de flux de chaleur ΔC_p observée à la température de transition vitreuse. La variation de ces valeurs est faible en fonction du taux de fils de cobalt dans le P(VDF-TrFE). L'incertitude nous permet de conclure que l'influence du taux de charge sur ΔC_p , est négligeable.

2 Propriétés mécaniques

L'influence des fils submicroniques sur la matrice de P(VDF-TrFE) est étudiée par spectroscopie mécanique. Les mesures ont été réalisées sur les composites à matrice P(VDF-TrFE) chargée à 1,8 %vol, 2,7 %vol, 3,4 %vol, 4,5 %vol, 5,0 %vol et 6,4 %vol en fils de cobalt. Elles sont effectuées avec une rampe en température de $3\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, une déformation de 0,1 % entre -135 et 120 °C. Les résultats présentés sont issus de la seconde montée en température.

2.1 Partie conservative du module mécanique

La Figure 49 représente l'évolution de la partie conservative du module de cisaillement G' en fonction de la température. La relaxation β apparaît entre -40 et -30 °C. Il s'agit de la manifestation mécanique de la transition vitreuse de la phase amorphe libre.

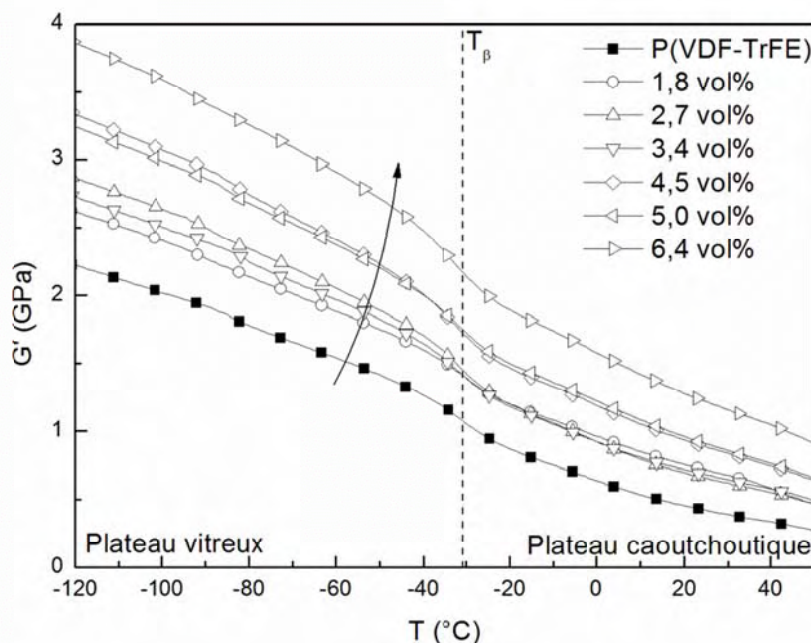


Figure 49 : Module conservatif G' des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de cobalt en fonction de la température

G' augmente avec le taux de fils de cobalt. A titre d'exemple, à 25 °C la valeur de G' augmente de $0,4$ GPa pour le P(VDF-TrFE) à $1,3$ GPa pour un composite chargé avec $6,4$ %vol de fils de cobalt soit une augmentation de 225 %. Ce phénomène est plus marqué pour des particules à haut facteur de forme. Une étude précédente sur des composites à matrice P(VDF-TrFE) chargée en particules de nickel a montré que l'augmentation de G' du composite est plus importante pour des charges de facteur de forme de 250 que pour des charges sphériques [91].

Pour déterminer l'influence des fils submicroniques sur les domaines vitreux et caoutchoutique de la matrice, la valeur de G' a été relevée pour les températures $T_\beta - 50^\circ\text{C}$ et $T_\beta + 50^\circ\text{C}$ correspondant aux domaines vitreux et caoutchoutique respectivement : T_β est la température au maximum du pic de perte d'énergie mécanique de la relaxation. Ces valeurs sont rapportées à celles du P(VDF-TrFE) relevées dans les mêmes conditions. La Figure 50 représente leur évolution en fonction de la fraction volumique en fils submicronique de cobalt.

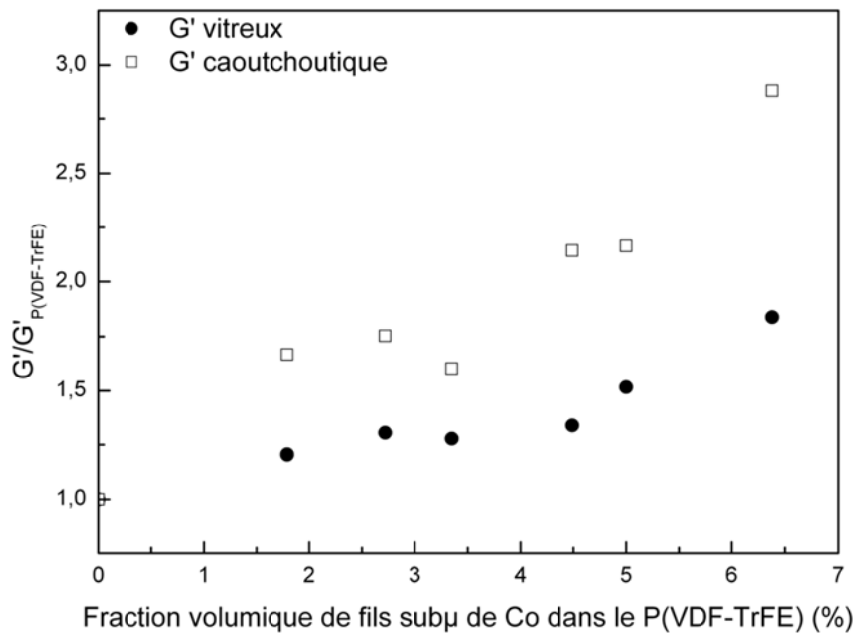


Figure 50 : Modules conservatifs du composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de cobalt mesurés sur le plateau vitreux ($T_{\beta} - 50$ °C) et sur le plateau caoutchoutique ($T_{\beta} + 50$ °C) et normalisés au G' de la matrice P(VDF-TrFE)

Pour chaque concentration, l'influence des fils de cobalt est plus importante sur le domaine caoutchoutique que sur le domaine vitreux. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la concentration des fils est élevée. Dans le domaine caoutchoutique, les particules jouent le rôle de nœuds topologiques supplémentaires. Dans le domaine vitreux, l'échelle de mobilité des chaînes est plus courte du fait des liaisons physiques. De plus, la valeur de G' du P(VDF-TrFE) est plus importante et se rapproche de celle du cobalt ; cela contribue également à la plus faible influence des fils de cobalt sur la valeur de G' de la matrice.

2.2 Partie dissipative du module mécanique

L'évolution de la partie dissipative du module de cisaillement G'' en fonction de la température est représentée en Figure 51. Les relaxations γ , β et α sont mises en évidence. La relaxation γ correspond aux réponses mécaniques des mouvements localisés de courtes séquences de chaînes. La relaxation β est associée à la manifestation mécanique de la transition vitreuse de la phase amorphe libre et le mode α est lié à celle de la transition vitreuse de la phase amorphe contrainte par les cristallites.

La température de ces deux relaxations ne varie pas selon la concentration en fils de cobalt. Cependant, la valeur de G'' augmente avec la fraction des particules quelle que soit la température. Ce phénomène peut s'expliquer par la dissipation d'énergie mécanique

supplémentaire attribuée à la friction qui apparaît entre les particules et la matrice, désignée dans la littérature par « stick-slip » [92].

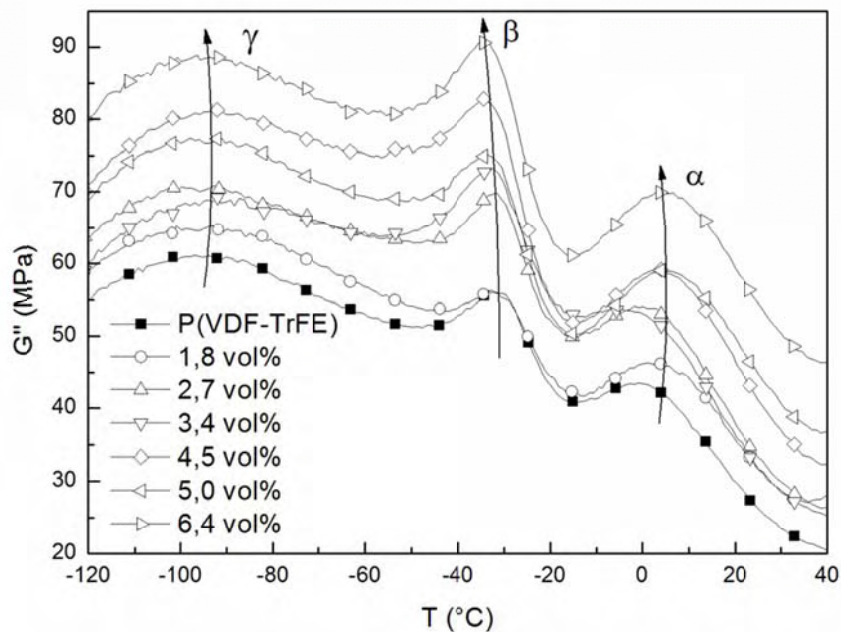


Figure 51 : Module dissipatif G'' des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de cobalt en fonction de la température

Les pics attribués à la relaxation β de chaque composite ont été superposés en Figure 52. Le module G'' de chaque composite a été normalisé au maximum du pic de la relaxation β et translaté en ordonnée par la soustraction du module du P(VDF-TrFE). Cette normalisation montre que le mode β garde la même largeur. La distribution des temps de relaxation associée ne semble pas être affectée par la présence des fils submicroniques.

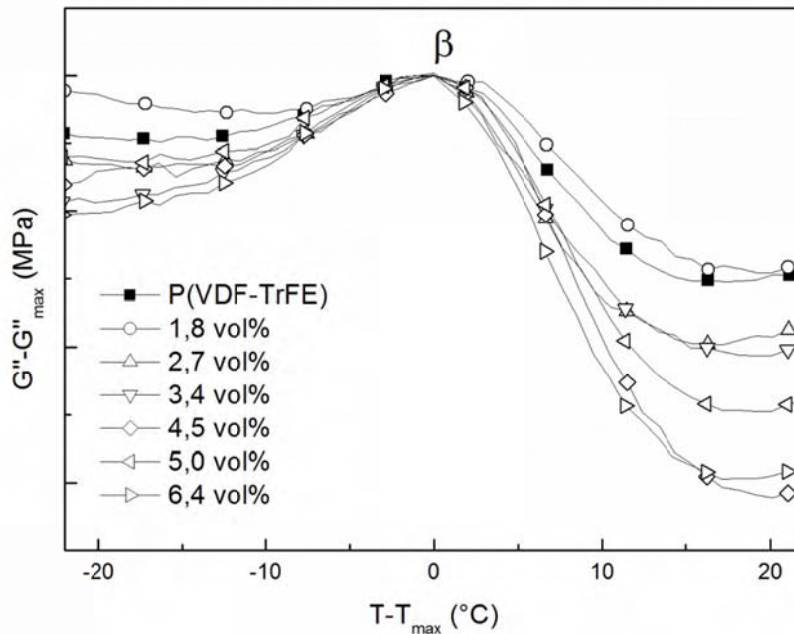


Figure 52 : Module dissipatif G'' normalisé au maximum du pic de la relaxation β et traduit en ordonnées par la soustraction du module de la matrice P(VDF-TrFE) pour des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de cobalt

3 Propriétés électriques

3.1 Comportement diélectrique des composites en deçà du seuil de percolation

3.1.1 Mise en évidence de l'hystérèse électrique par la permittivité diélectrique

Le P(VDF-TrFE) est un matériau ferroélectrique caractérisé par une transition ferro/paraélectrique ou transition de Curie. Cette transition peut être caractérisée par l'étude de la partie conservative ou partie réelle de la permittivité diélectrique.

La Figure 53 représente l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température à 1 kHz pour une rampe en température de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le film de P(VDF-TrFE), mis en forme à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, a subi trois montées chacune suivie d'une descente en température de 0 à $140 \text{ }^\circ\text{C}$. La valeur plus faible de la permittivité lors de la première rampe est due à l'histoire thermique. Les conditions de refroidissement de l'échantillon sont différentes avant la première montée en température d'une part, et avant la deuxième et la troisième montées d'autre part. Avant la première montée, l'échantillon subit une « trempe » à température ambiante d'environ $-20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en sortie de presse, alors qu'il est soumis à un refroidissement lent de $-3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ avant les deux dernières rampes. Le premier balayage met en évidence ces différences de refroidissement ; les rampes 2 et 3 mettent en évidence des résultats similaires.

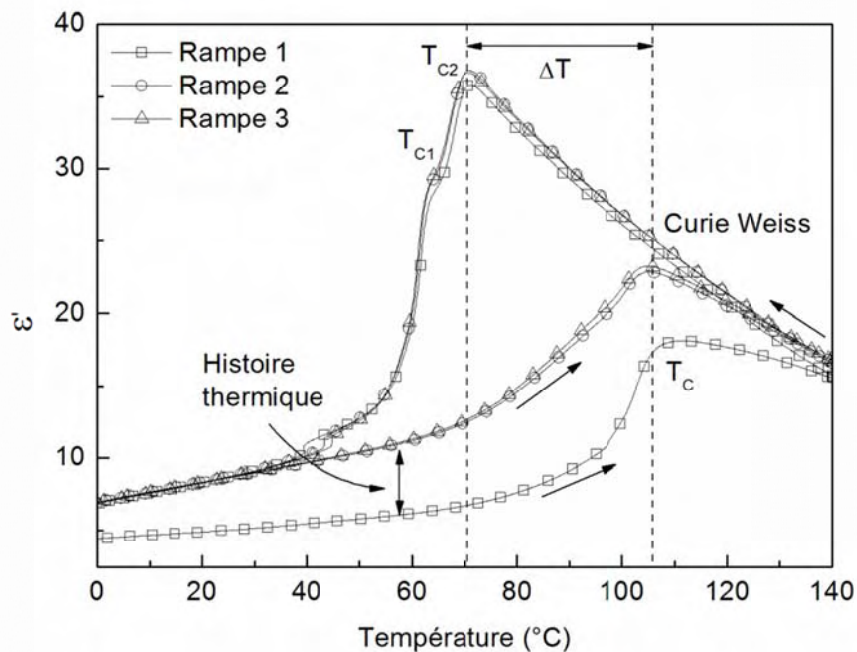


Figure 53 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour trois rampes en température à $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à 1 kHz

La transition ferro/paraélectrique est mise en évidence lors de la montée et de la descente en température. La température de Curie est mesurée à $107 \text{ }^\circ\text{C}$ à la montée. La T_{C1} est de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ et la T_{C2} de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ à la descente. Cette différence de température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ traduit l'hystérèse caractéristique d'un ferroélectrique. Cette valeur est cohérente avec les mesures réalisées par analyse calorimétrique diatherme.

Au-delà de la température de Curie, la permittivité diélectrique suit la loi dite de Curie-Weiss.

3.1.2 Détermination de la constante de Curie-Weiss

La Figure 54 représente l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de l'inverse de la température déduite des données mesurées en Figure 53.

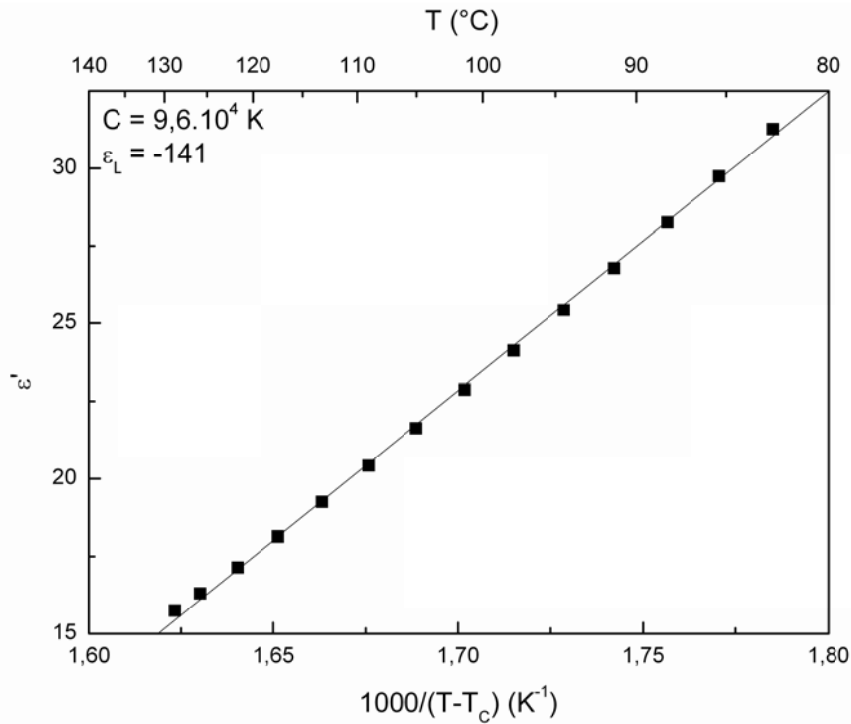


Figure 54 : Représentation de la loi de Curie Weiss d'un film de P(VDF-TrFE)

La loi de Curie Weiss permet de décrire le comportement de la permittivité d'un matériau ferroélectrique à une température supérieure à sa température de Curie, c'est-à-dire dans l'état paraélectrique. Cette loi est de la forme suivante [93] :

$$\varepsilon = \varepsilon_L + \frac{C}{T - T_C} \quad (49)$$

Avec C la constante de Curie, ε_L la permittivité due à la contribution de la polarisabilité électronique et T_C la température de Curie.

Grâce aux paramètres de la droite déterminés en Figure 54, il est possible d'extraire les paramètres de Curie caractérisant le P(VDF-TrFE). La constante de Curie est de $9,6.10^4 \text{ K}^{-1}$ et la permittivité due à la contribution de la polarisabilité électronique de -141. Brune *et al.* ont déterminé des constantes du même ordre de grandeur [94, 95].

3.1.3 Influence du taux de charge sur la permittivité diélectrique

L'évolution de la partie conservative de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à 25 °C est présentée en Figure 55. La valeur de la permittivité du P(VDF-TrFE) varie peu sur toute la gamme de fréquence étudiée : entre 1 et 10^6 Hz elle passe de 16 à 6,0.

Lorsque des fils submicroniques de cobalt sont ajoutés à la matrice, la valeur de la permittivité croît. Une augmentation importante est notamment observée pour le composite dont le taux

de charges est proche du seuil de percolation (voir paragraphe suivant). A 1 kHz, la permittivité est de 7,9 pour le P(VDF-TrFE), 10 pour le P(VDF-TrFE)/Co 0,3 %vol, 11 pour le P(VDF-TrFE)/Co 0,7 %vol et 31 pour le P(VDF-TrFE)/Co 1 %vol. La valeur de la permittivité de ce dernier est triplée par rapport à celle de la matrice seule. Une telle augmentation a été remarquée pour des composites de PVDF chargés en fibres d'acier inoxydable [96] ou en nanotubes de carbone [97].

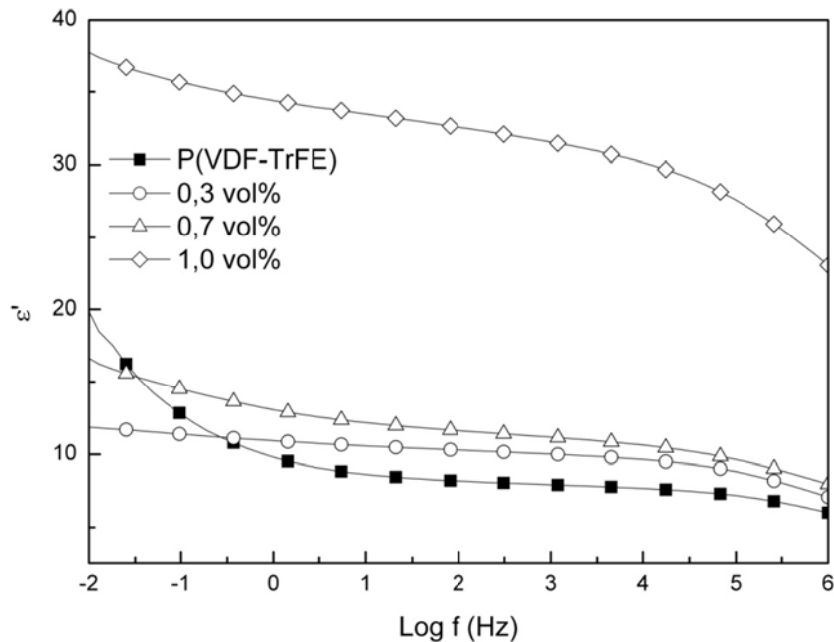


Figure 55 : Partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence à 25°C pour des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques Co chargés à 0 %vol (■), 0,3 %vol (○), 0,7 %vol (△) et 1,0 %vol (◇)

Le phénomène d'accroissement de la permittivité est lié à la contribution diélectrique supplémentaire associée à la polarisation de type Maxwell Wagner Silars (MWS). Cette contribution est particulièrement active à basse fréquence.

Des études précédentes ont montré que ce phénomène était plus accentué pour des composites BaTiO₃/PVDF lors de l'introduction des particules conductrices comme des nanotubes de carbone [98] ou de la poudre de nickel [99].

3.2 Seuil de percolation électrique

L'évolution de la conductivité électrique σ_{DC} en fonction de la fraction volumique en fils submicroniques de cobalt est présentée sur la Figure 56. Cette courbe permet de déterminer la valeur de la fraction volumique au seuil de percolation p_C . Nous trouvons $p_C = 1,15$ %vol. Au

seuil de percolation, la conductivité augmente de $10^{-12} \text{ S.m}^{-1}$ à 1 S.m^{-1} , soit une augmentation remarquable.

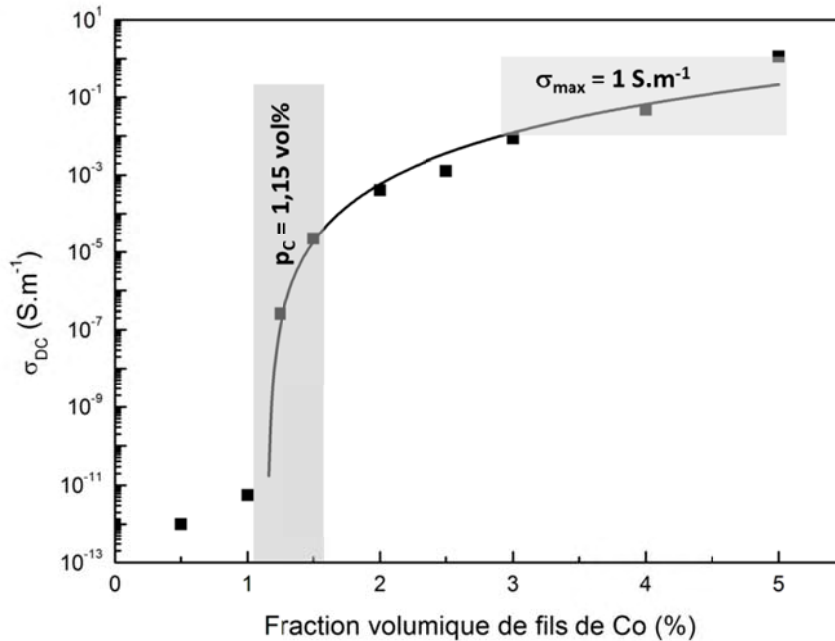


Figure 56 : Seuil de percolation électrique de σ_{DC} déduit de $\sigma'(\omega)$ pour des composites P(VDF-TrFE) chargés en fils submicroniques de cobalt à $T = 25 \text{ °C}$

Une étude précédente a été effectuée avec des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques Ni avec des fils élaborés dans les mêmes conditions [69]. Dans cette étude, le seuil de percolation est déterminé à 0,75 %vol ainsi qu'une conductivité à saturation de 10^2 S.m^{-1} . La fraction volumique au seuil de percolation est plus faible et la conductivité à saturation plus élevée que pour les composites contenant des fils submicroniques de cobalt. Les fils de cobalt présentent un état de surface plus oxydé que les fils de nickel. Il est donc nécessaire d'augmenter la fraction volumique de fils de cobalt pour atteindre la même quantité de fils non oxydés que les fils de nickel au seuil de percolation. De plus, cette oxydation limite la valeur de la conductivité à saturation.

4 Discussion

4.1 Etude de la cristallinité

4.1.1 Taux de cristallinité

L'influence de la fraction volumique de fils submicroniques de cobalt sur le taux de cristallinité calculé avec l'équation (22) du chapitre 2 est reportée sur la Figure 57.

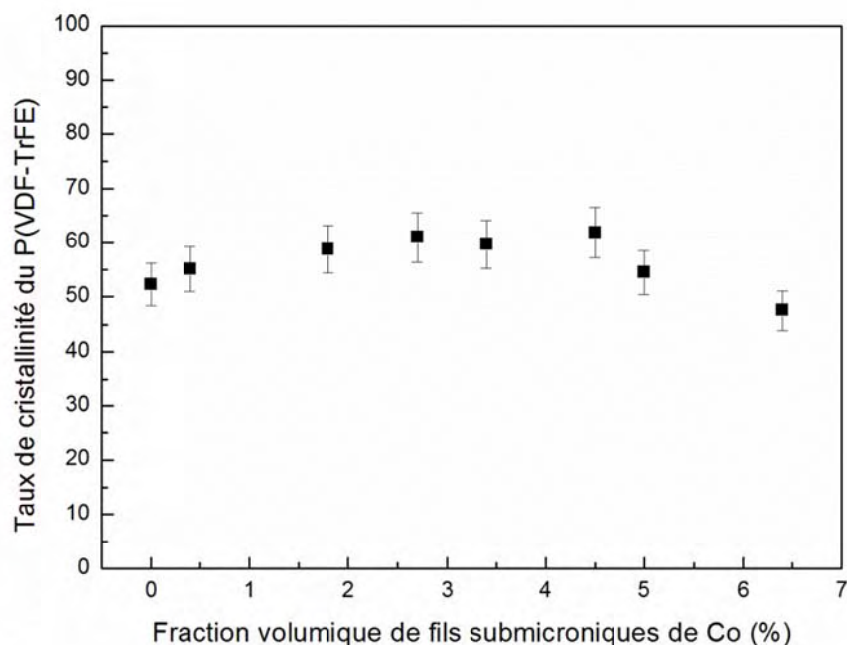


Figure 57 : Evolution du taux de cristallinité des composites P(VDF-TrFE)/Co en fonction de la fraction volumique en fils submicroniques de cobalt

A ces pourcentages volumiques, l'influence des fils de cobalt sur le taux de cristallinité est négligeable jusqu'à 5 %vol. Une diminution de la cristallinité peut s'observer dans le P(VDF-TrFE) à partir de 7 %vol [61]. Il est intéressant de noter que pour des fils submicroniques d'or, la cristallinité du P(VDF-TrFE) s'annule lorsque le taux de charge atteint environ 35 %vol [100].

4.1.2 Structure cristalline

La structure cristalline du P(VDF-TrFE) est constituée de deux phases trans-planaires, une organisée stable et une contenant des défauts. Elles sont mises en évidence par deux températures de Curie distinctes (T_{C2} et T_{C1}) déterminée par ACD. Par cette méthode, il est alors possible de déterminer l'influence des fils submicroniques de cobalt sur ces deux phases cristallines.

De manière à connaître l'enthalpie de chaque pic associé à la transition de Curie, ces derniers ont été ajustés par une fonction gaussienne (Figure 58). Cette analyse permet de déterminer précisément l'aire des pics.

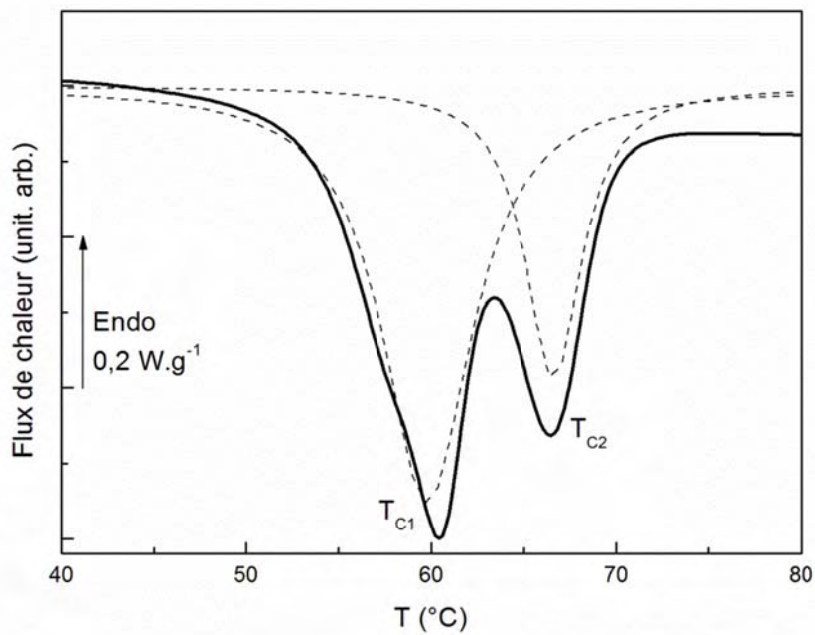


Figure 58 : Résolution des pics associés à la transition de Curie au cours du refroidissement à 20 °C.min^{-1}

La Figure 59 représente le pourcentage de l'enthalpie associée à la température de Curie T_{C2} par rapport l'enthalpie associée T_{C1} en fonction de la fraction volumique de fils submicroniques de cobalt lors d'un refroidissement à -20 °C.min^{-1} .

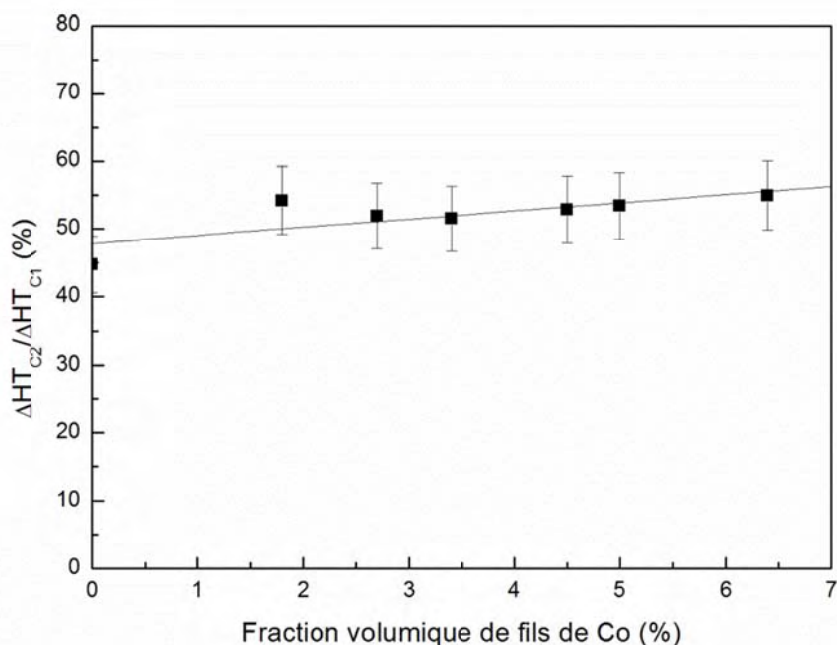


Figure 59 : Evolution du pourcentage de l'enthalpie associée à la température de Curie T_{C2} par rapport à l'enthalpie associée à T_{C1} lors d'un refroidissement à 20 °C.min^{-1}

Le rapport entre les enthalpies associées aux transitions de Curie 2 et 1 est proche de 50 %. Lorsque la fraction volumique augmente, on observe une légère augmentation de la phase la plus stable.

Des études précédentes ont été réalisées avec des particules de BaTiO_3 [59] et des nanofils de nickel dans du P(VDF-TrFE) [61]. Ces études ont été réalisées avec des taux de charges beaucoup plus importants, jusqu'à 70 %vol pour le BaTiO_3 et 30 %vol pour les nanofils de nickel. Les particules de BaTiO_3 ont tendance à favoriser la phase cristalline la plus stable alors que les fils de nickel ont tendance à favoriser celle contenant des défauts. Ce phénomène est moins marqué aux faibles taux de charge.

4.2 Organisation tridimensionnelle et facteur de forme apparent des fils submicroniques de cobalt

4.2.1 Approche mécanique

Le modèle de Halpin-Tsai modifié développé dans le paragraphe 1.2.2 du chapitre 1 permet de vérifier la dimensionnalité de l'amas d'après les résultats obtenus par spectroscopie mécanique. Pour cela, le système est considéré homogène dans toutes les directions.

La Figure 60 montre le module conservatif du composite normalisé au module du P(VDF-TrFE) en fonction du taux de fils submicroniques et particules à faible facteur de forme de cobalt à 25 °C. En utilisant l'équation (8), il a été possible de déterminer et de représenter le modèle de Halpin-Tsai (HT). Il est représenté pour une configuration parallèle et perpendiculaire des fils par rapport à la contrainte mécanique. Il est aussi mis en évidence pour différents facteurs de forme (100, 250 et 400) en considérant une dispersion tridimensionnelle. Les points expérimentaux obtenus sont comparés à ces trois dernières représentations.

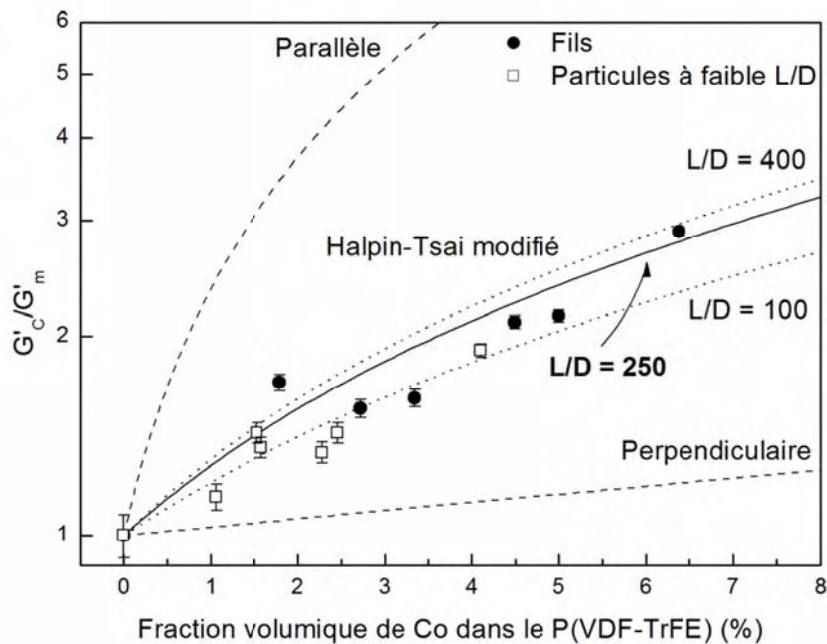


Figure 60 : Module conservatif G' à 25 °C normalisé au module de la matrice de P(VDF-TrFE) en fonction de la fraction volumique en fils (●) et particules à faible facteur de forme (□) de cobalt

Les points expérimentaux des composites chargés en fils se situent entre les modèles HT correspondant aux facteurs de forme de 100 et 400. Ils s'ajustent correctement à ce modèle et confirment une organisation tridimensionnelle des fils submicroniques de cobalt.

La méthode d'élaboration des fils développée dans le chapitre 3 au paragraphe 1.3.1 prévoyait un facteur de forme de 250. A titre indicatif, le modèle HT prenant en compte ce facteur de forme de 250 et rajouté à la Figure 60 s'ajuste avec les points expérimentaux. Ce facteur de forme apparent est en adéquation avec facteur de forme théorique. Cette étude est cohérente avec celle conduite par Lonjon *et al.* avec des composites nanofils de nickel/P(VDF-TrFE) [91].

La tendance des points correspondant aux P(VDF-TrFE) chargé en particules de cobalt à faible facteur de forme est proche du calcul pour un facteur de forme égal à 100. Ces particules ont donc un facteur de forme faible mais pas négligeable (formation « en chapelets » [101]).

4.2.2 Approche électrique

L'évolution du logarithme de la conductivité σ_{DC} en fonction du logarithme de $p - p_c$ est montrée en Figure 61. La linéarité observée entre ces deux valeurs confirme le phénomène de percolation. L'ajustement mathématique de la loi de puissance de Kirkpatrick [9] permet de déterminer les valeurs suivantes : $p_c = 1,15$ %vol, $\sigma_0 = 6,9.10^4$ S.m⁻¹ et $t = 3,9 \pm 0,3$.

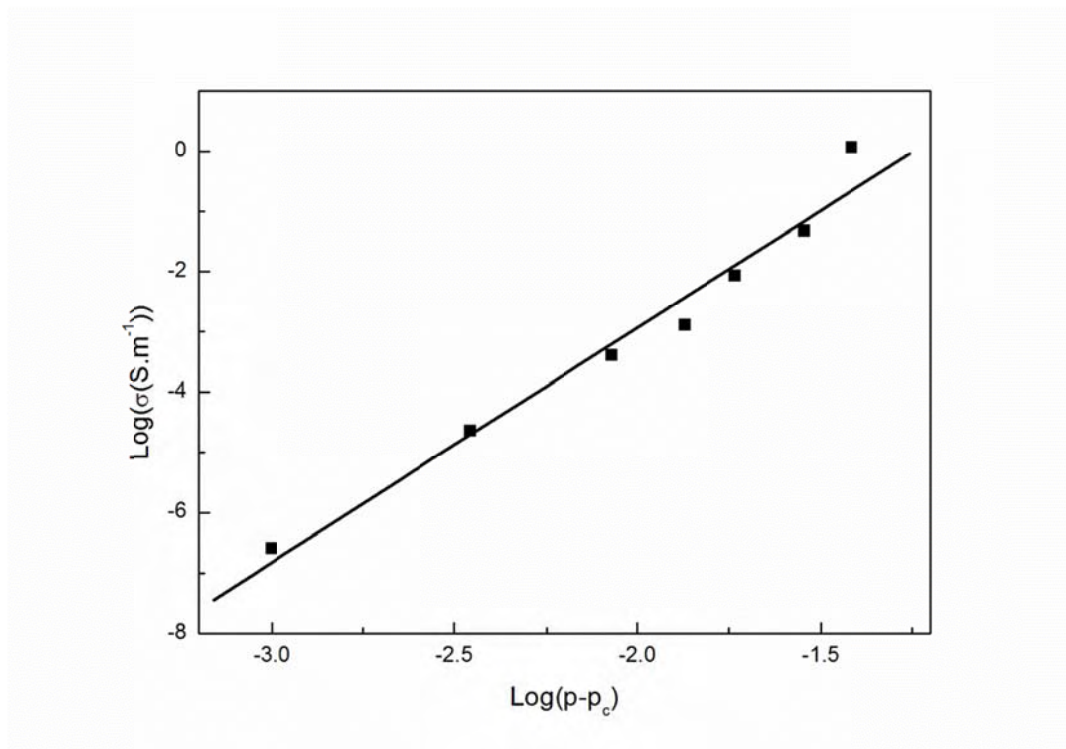


Figure 61 : Comportement critique de la conductivité σ_{DC}

σ_0 est la valeur de la conductivité théorique pour un « composite » contenant 100 % de fils de cobalt. La valeur de la conductivité du cobalt est de $1,72.10^7$ S.m⁻¹. σ_0 est plus faible que cette valeur à cause de la résistance de surface des fils due à leur oxydation se produisant lors de l'élaboration des composites. Cette valeur est cependant très élevée ce qui confirme leur caractère conducteur.

La valeur de l'exposant critique t est légèrement supérieure à celle prévue par Kirkpatrick pour une dispersion des particules dans les trois dimensions ($1,6 \leq t \leq 2$). Un tel écart a été observé auparavant [7]. Cette valeur révèle un léger défaut de dispersion dû à l'élaboration des composites (orientation préférentielle due à la mise en œuvre des films). Elle reste cependant du même ordre de grandeur.

La valeur du seuil de percolation est plus haute que celle des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques de nickel de $p_c = 0,75$ %vol obtenue par Lonjon *et al.* [69]. Cela signifie qu'une partie des fils de cobalt s'oxyde durant l'élaboration des composites.

Avec le modèle du volume exclu de Balberg [12], qui considère des bâtonnets rigides dispersés aléatoirement dans une matrice, il est possible de calculer un facteur de forme apparent f_a des fils à l'aide de la valeur du seuil de percolation p_c déterminée précédemment et de la constante de Balberg :

$$f_a \cdot p_c = 1,6 \pm 0,2 \quad (50)$$

Avec cette méthode, le facteur de forme apparent est estimé à 139. Cette valeur est plus faible que le facteur de forme réel (expérimentalement donnée par la taille des pores de la membrane en alumine lors de l'élaboration et confirmée par microscopie électronique). Dans le paragraphe précédent, un facteur de forme apparent « mécanique » avait été déterminé à environ 250. Cette différence confirme le caractère légèrement oxydé des fils submicroniques de cobalt ; ce qui augmente légèrement la valeur du seuil de percolation et modifie le facteur de forme apparent des fils.

CHAPITRE 5 : Couplage magnétoélectrique

1 Polarisation électrique macroscopique

Pour que le P(VDF-TrFE) ferroélectrique soit piézoélectrique, il est nécessaire de lui conférer une polarisation macroscopique intrinsèque. Un champ électrique doit être appliqué aux bornes de l'échantillon de P(VDF-TrFE) pour orienter ses dipôles.

Pour polariser le matériau, il doit être impérativement isolant. Pour cette raison, les composites doivent être élaborés à des taux de charge en particules inférieurs au seuil de percolation électrique. A l'approche du seuil de percolation, les pertes électriques aux électrodes augmentent. Tous les composites étudiés dans ce chapitre sont chargés à 0,3 %vol pour chaque type de particule (particules sphériques de nickel, fils submicroniques de nickel, cobalt, fer, FeCo, NiFe₂O₄). Au-delà de cette valeur, les pertes électriques sont trop importantes rendant la polarisation du composite impossible.

Les échantillons polarisés sont le P(VDF-TrFE) et les composites chargés à 0,3 %vol en particules sphériques de nickel et fils submicroniques de nickel, cobalt, fer, FeCo et NiFe₂O₄.

1.1 Protocole de polarisation

L'échantillon est sous forme d'un film d'environ 100 µm d'épaisseur. Il est placé entre deux électrodes enduites d'huile de Ricin dont la permittivité diélectrique est supérieure à celle de l'air. Cette dernière permet de s'affranchir des problèmes de claquage sous fort champ électrique causé par d'éventuelles bulles d'air entre l'échantillon et l'électrode.

La polarisation d'un matériau est régie par trois paramètres : la valeur du champ électrique appliqué (E), le temps d'application du champ et la température. L'orientation des dipôles est favorisée pour une température de polarisation supérieure à la température de transition vitreuse. Dans ce cas, la mobilité moléculaire et la polarisabilité augmentent [102]. La température de transition vitreuse du P(VDF-TrFE) est d'environ -30 °C, nous nous plaçons donc à température ambiante pour appliquer le protocole de polarisation.

La Figure 62 représente la polarisation du P(VDF-TrFE) et des composites P(VDF-TrFE) chargés à 0,3 %vol en particules sphériques de nickel et en fils submicroniques de nickel ou de cobalt en fonction du champ électrique appliqué. Pour chaque échantillon, un cycle d'hystérésis électrique apparaît lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Cela confirme donc le caractère ferroélectrique du P(VDF-TrFE).

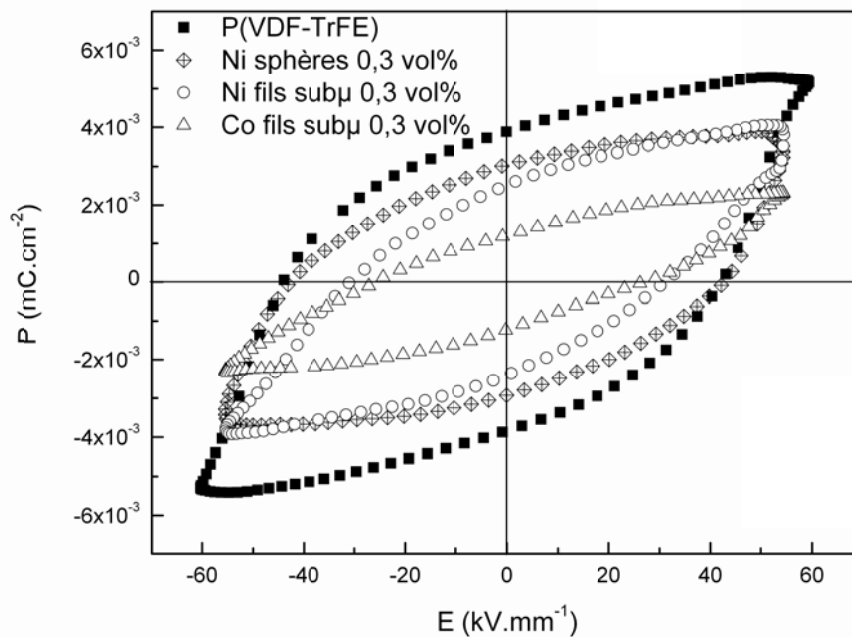


Figure 62 : Cycles d'hystérésis électriques de composites de matrice P(VDF-TrFE) (\blacksquare) et chargée à 0,3 %vol en particules sphériques de nickel (\diamond), en fils submicroniques de nickel (\circ) ou de cobalt (\triangle)

Pour tracer ces cycles d'hystérésis, tous les échantillons sont soumis au même champ électrique de $60 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Dans les précédentes études de la polarisation du P(VDF-TrFE) les auteurs se sont placés à un champ électrique de polarisation supérieur à $80 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ [103-105]. Dans notre cas, le P(VDF-TrFE) est chargé en particules conductrices. Celles-ci favorisent les pertes électriques et donc des claquages à des champs électriques plus faibles. Nous nous plaçons donc à des champs inférieurs à ceux utilisés pour le polymère dans la littérature. Les cycles doivent être réalisés avec soin ; seule une saturation de la polarisation nous permet de certifier le caractère ferroélectrique du matériau [106]. Pour les échantillons ne présentant pas de saturation, la ferroélectricité est confirmée par la mesure du coefficient piézoélectrique.

Sur la Figure 62, à champ équivalent, une différence entre l'aire des cycles d'hystérésis des différents échantillons est mise en évidence. L'aire la plus importante est observée pour le P(VDF-TrFE), puis pour le composite chargé en particules sphériques de nickel et finalement pour les composites chargés en fils submicroniques de nickel ou de cobalt. En effet, lorsque la matrice ferroélectrique isolante est chargée en particules conductrices, les pertes électriques sont favorisées. Ce phénomène est accentué pour un polymère chargé en particules à haut facteur de forme car le seuil de percolation est plus faible que celui d'un polymère chargé en particules sphériques.

1.2 Coefficient piézoélectrique

Le coefficient piézoélectrique d_{33} de chaque échantillon est mesuré 24h après la polarisation. Il reste stable dans le temps. Sa valeur pour chaque échantillon est reportée dans le Tableau 10.

Echantillon (composite chargé à 0,3 %vol)	Coefficient piézoélectrique d_{33} (pC.N ⁻¹)
P(VDF-TrFE)	-21,2
P(VDF-TrFE)/Ni particules sphériques	-14,8
P(VDF-TrFE)/Ni fils	-5,6
P(VDF-TrFE)/Co fils	-4,8
P(VDF-TrFE)/Fe fils	-5,9
P(VDF-TrFE)/FeCo fils	-9,8
P(VDF-TrFE)/NiFe ₂ O ₄ fils	-6,5

Tableau 10 : Coefficients piézoélectriques des différents échantillons de P(VDF-TrFE) chargé à 0,3 %vol en particules

La valeur du d_{33} est plus élevée pour le polymère non chargé. Elle est en accord avec la littérature [103, 107]. L'Analyse Calorimétrique Diatherme n'a montré aucun changement de cristallinité lorsque le P(VDF-TrFE) est chargé à de faibles taux en particules. La diminution du d_{33} pour les composites est donc issue des pertes électriques avec la baisse du champ électrique local dû à la présence de charges conductrices. Cette diminution est moindre pour le P(VDF-TrFE) chargé en particules sphériques de nickel : le seuil de percolation électrique est plus élevé que pour les composites chargés en fils submicroniques. A ces taux, la géométrie sphérique a moins d'influence sur la valeur du coefficient piézoélectrique.

2 Propriétés magnétiques

Les fils submicroniques de chaque composition et les composites chargés à 0,3 %vol en particules ont été étudiés par un magnétomètre à SQUID. Il s'agit dans ce paragraphe des mêmes particules et mêmes échantillons que ceux étudiés en polarisation dans le paragraphe précédent. Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux particules et composites chargés en particules sphériques et fils submicroniques de nickel.

2.1 Fils submicroniques

Les mesures magnétiques effectuées par un magnétomètre à SQUID ont été réalisées sur les fils élaborés par électrodéposition non libérés de la membrane. Dans chaque échantillon, les fils sont donc tous alignés. Les analyses ont été effectuées pour des champs magnétiques parallèle et perpendiculaire aux fils à 2 K, 100 K, 300 K et 400 K.

Le magnétomètre à SQUID permet de suivre l'évolution de la magnétisation en fonction du champ magnétique appliqué. La Figure 63 représente l'évolution de cette magnétisation normalisée à la magnétisation à saturation pour les fils submicroniques de nickel.

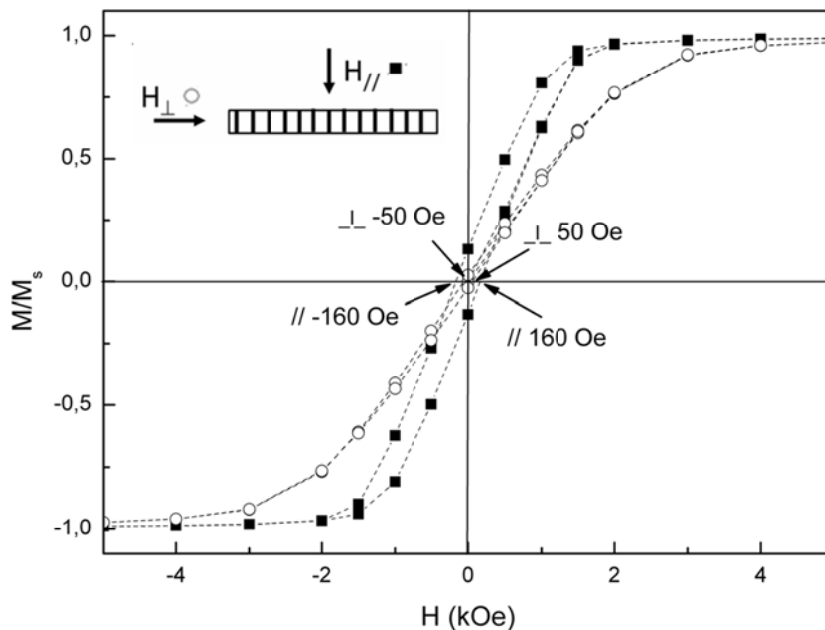


Figure 63 : Cycles d'hystérésis magnétiques des fils submicroniques de Ni mesurés perpendiculairement (○) et parallèlement (■) à la direction des fils à 300 K. La ligne tiretée est un guide pour les yeux.

La magnétisation des fils de nickel en fonction du champ magnétique appliqué met en évidence un cycle d'hystérésis quelle que soit la direction du champ, démontrant le caractère ferromagnétique du matériau indépendamment de sa morphologie.

Par contre, la saturation de la magnétisation a lieu pour de plus faibles champs lorsque le champ de mesure est orienté parallèlement aux fils. Dans la direction parallèle, la magnétisation rémanente M_r ou magnétisation à champ nul correspond à 13 % de la magnétisation à saturation M_s alors qu'elle correspond à seulement 3 % de M_s dans la direction perpendiculaire. Il en est de même pour le champ coercitif H_c (champ magnétique à magnétisation nulle) qui est de 160 Oe dans la direction parallèle et seulement 50 Oe dans la direction perpendiculaire. Cette différence est due à l'anisotropie de notre échantillon. Une telle anisotropie a été précédemment observée sur des fils [108-113] et sur des nanotubes magnétiques [114, 115]. L'anisotropie de forme et l'anisotropie magnétocristalline induisent un axe de facile aimantation dans la direction des fils. Cette anisotropie est partiellement inhibée par le couplage magnétostatique entre les fils [116].

L'influence de la direction du champ magnétique de mesure est étudiée plus en détail à chaque température d'analyse sur la Figure 64. Sur cette figure, le champ coercitif (points évidés) et le rapport M_r/M_s (points pleins) sont reportés en fonction de la température.

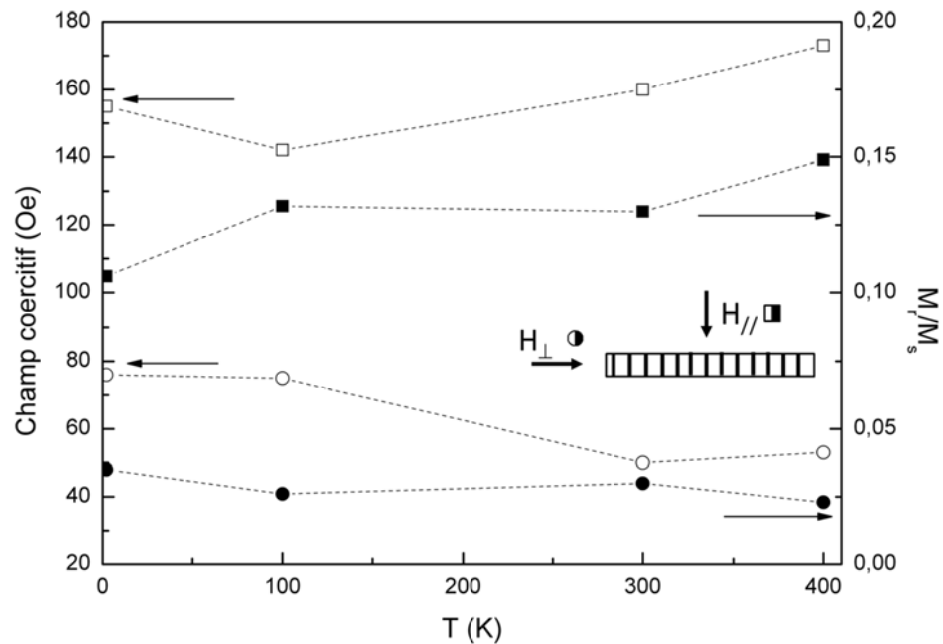


Figure 64 : Champ coercitif positif (□,○) et M_r/M_s (■,●) des fils submicroniques de Ni contenus dans la membrane en fonction de la température. La ligne tiretée est un guide pour les yeux.

Le champ coercitif et le rapport M_r/M_s sont plus élevés pour les mesures de champ parallèle aux fils. L'anisotropie de forme et l'anisotropie magnétocristalline sont donc importantes à chaque température. La température a peu d'influence sur ces deux grandeurs : elles restent quasiment stables de 2 K à 400 K.

2.2 Composites P(VDF-TrFE)/particules ferromagnétiques

Les propriétés magnétiques des composites ont été mesurées dans les mêmes conditions que celles des fils. Le champ magnétique est parallèle ou perpendiculaire au film.

Pour déterminer l'influence du facteur de forme des particules sur les propriétés magnétiques des composites, deux composites chargés à 0,3 %vol ont été étudiés : un contenant des particules sphériques de nickel et un contenant des fils de nickel.

La Figure 65 et la Figure 66 représentent respectivement les cycles d'hystérésis magnétiques des composites chargés en particules sphériques et en fils de nickel.

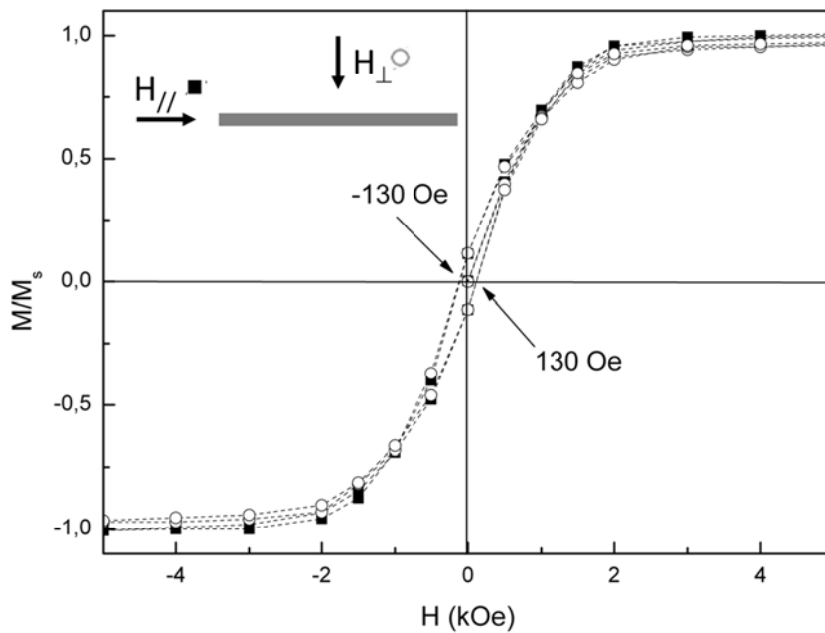


Figure 65 : Cycles d'hystérésis magnétiques des composites P(VDF-TrFE)/particules sphériques Ni 0,3 %vol. mesurés perpendiculairement (○) et parallèlement (■) à la direction du film à 300 K. La ligne tiretée est un guide pour les yeux.

Sur la Figure 65, les cycles d'hystérésis magnétiques du composite P(VDF-TrFE)/particules sphériques Ni dans les deux directions du champ sont superposables. Ce film de composite ne présente pas d'anisotropie magnétique. L'anisotropie de forme est inexistante pour des sphères ; i.e. ces dernières étant dispersées aléatoirement, la résultante de l'anisotropie magnétocristalline est nulle dans ce composite. De plus, le P(VDF-TrFE) est très faiblement chargé ce qui diminue le couplage magnétostatique entre les sphères pouvant induire un axe de facile aimantation.

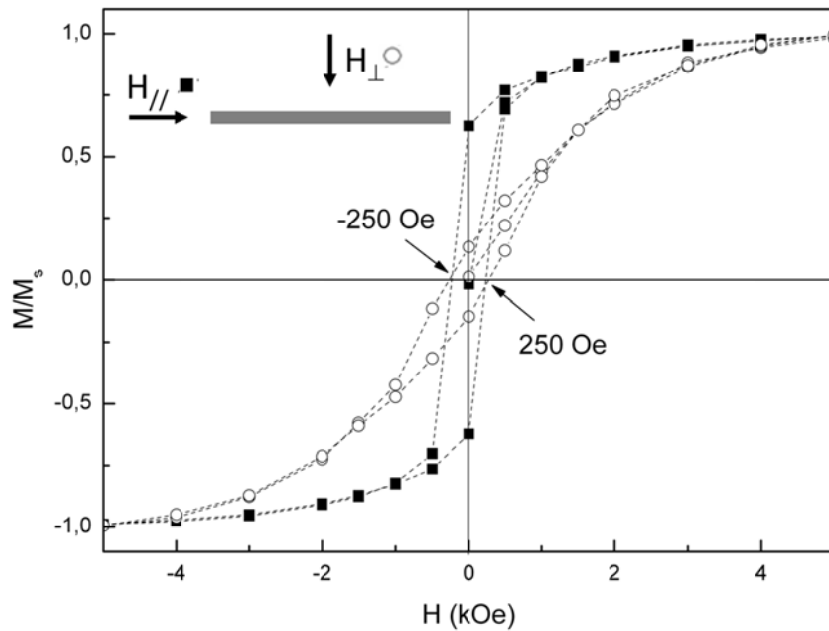


Figure 66 : Cycles d'hystérésis magnétiques des composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques Ni 0,3 % vol. mesurés perpendiculairement (○) et parallèlement (■) à la direction du film à 300 K. La ligne tiretée est un guide pour les yeux.

La Figure 66 représente l'évolution de l'aimantation du composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques Ni chargé à 0,3 %vol en fonction du champ magnétique appliqué. Deux cycles d'hystérésis de formes différentes selon la direction du champ sont observés. Même si la valeur du champ coercitif de 250 Oe est inchangée selon la direction, l'aire du cycle mesurée parallèlement au plan du composite est supérieure à celle mesurée perpendiculairement. La valeur de la magnétisation rémanente est égale à 65 % de la saturation en parallèle et à 14 % en perpendiculaire. Une anisotropie magnétique due à l'orientation préférentielle des fils dans la direction du plan est démontrée. Cette orientation est associée à la mise en œuvre du film. La valeur du champ coercitif du composite est plus importante que celle des fils emprisonnés dans la membrane en alumine. La fraction volumique en fils est beaucoup plus importante dans la membrane que celle des composites. Le couplage magnétostatique, tendant à faciliter l'aimantation perpendiculairement au plan, est donc plus élevé pour les fils contenus dans la membrane que pour les composites.

Les propriétés magnétiques de ces deux composites ont également été étudiées en fonction de la température. La Figure 67 montre l'évolution du champ coercitif et du rapport M_r/M_s des composites chargés en particules sphériques et en fils submicroniques en fonction de la température.

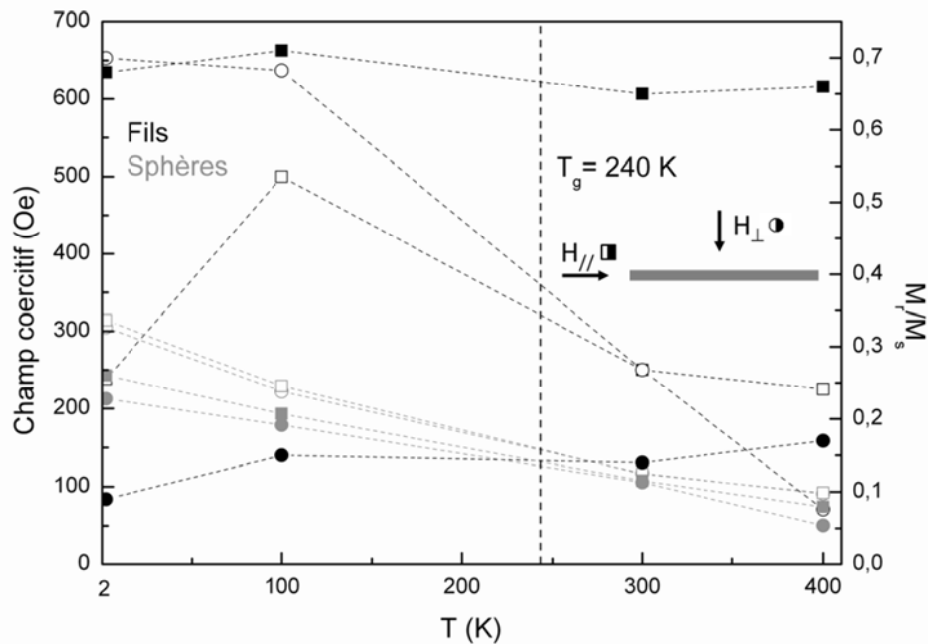


Figure 67 : Champ coercitif positif (points évidés) et M_r/M_s (points pleins) du composite P(VDF-TrFE)/particules sphériques Ni 0,3 %vol. en fonction de la température. La ligne tiretée est un guide pour les yeux.

La Figure 67 confirme la superposition des propriétés magnétiques dans les deux directions d'application du champ pour le composite P(VDF-TrFE)/particules sphériques Ni 0,3 %vol. L'anisotropie de forme est confirmée par le rapport M_r/M_s environ sept fois plus important pour un champ magnétique parallèle pour le composite contenant les fils submicroniques.

Pour un champ perpendiculaire au plan, ce rapport est équivalent pour les deux types de particules. Pour les deux composites, une importante diminution du champ coercitif est remarquée lorsque la température augmente. Cette diminution est amplifiée aux alentours de la transition vitreuse pour le composite chargé en fils. Ce phénomène est associé à l'augmentation de la mobilité du polymère. Ceci a été observé avec des composites à matrice polyamide 12 chargée avec des particules de Sm-Co [117].

3 Propriétés magnétoélectriques

Les propriétés magnétoélectriques ont été déterminées pour les mêmes échantillons que ceux polarisés et analysés par le magnétomètre à SQUID.

3.1 Influence du champ magnétique

3.1.1 Champ magnétique statique H_{dc}

Une étude préalable de l'influence du champ statique H_{dc} sur le couplage magnétoélectrique a été réalisée. Pour cela, le courant magnétoélectrique a été mesuré à l'aide du dispositif décrit en Figure 24 en faisant varier le champ magnétique statique à champ magnétique alternatif constant.

La Figure 68 présente l'évolution du courant magnétoélectrique I_{ME} en fonction du champ magnétique statique pour le composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques $NiFe_2O_4$. Le champ magnétique alternatif est de 1 Oe à une fréquence de 1 kHz. La valeur de la fréquence a été choisie pour éviter les perturbations électromagnétiques produites par le réseau électrique et ses harmoniques. Cette étude a été réalisée pour l'ensemble des composites.

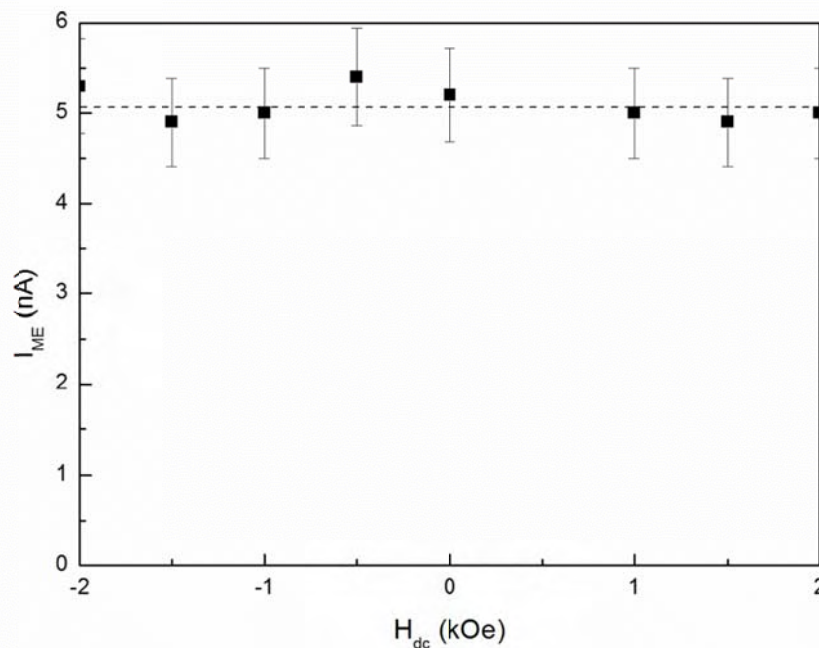


Figure 68 : Courant ME (I_{ME}) en fonction du champ statique (H_{dc}) du composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques $NiFe_2O_4$ à 0,3 %vol pour un champ alternatif d'amplitude $H_{ac} = 1$ Oe à une fréquence de 1 kHz

La Figure 68 montre un courant magnétoélectrique constant en fonction du champ statique, le coefficient quadratique β est donc quasiment nul. En reprenant l'équation (38), nous pouvons alors déduire l'approximation suivante :

$$D = \alpha_p H + \frac{1}{2} \beta H^2 \cong \alpha_p H \quad (51)$$

Les mesures de courant magnétoélectrique seront réalisées à champ magnétique statique nul.

3.1.2 Champ magnétique alternatif H_{ac}

Pour valider le principe de la magnétoélectricité, des mesures du courant magnétoélectrique ont été réalisées en fonction du champ magnétique alternatif sur la totalité des échantillons.

La Figure 69 représente le courant magnétoélectrique délivré par les composites chargés à 0,3 %vol en particules en fonction du champ alternatif de 1 kHz à champ statique nul.

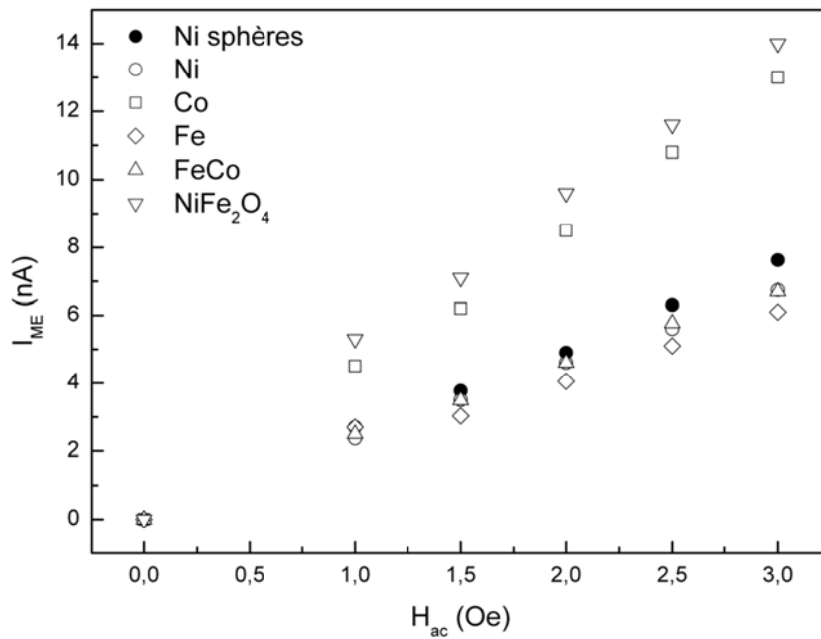


Figure 69 : Courant ME (I_{ME}) en fonction du champ alternatif des composites chargés à 0,3 %vol en particules pour un champ statique nul à une fréquence de 1 kHz

Cette figure montre la dépendance linéaire du courant magnétoélectrique de chaque composite en fonction de la valeur du champ magnétique alternatif. Les résultats sont cohérents avec la théorie de la magnétoélectricité présentée au chapitre 2-6.3.1.

Il est également possible de valider ce principe en fixant le champ alternatif et en faisant varier la fréquence. La Figure 70 montre l'évolution du courant magnétoélectrique en fonction de la fréquence pour un champ alternatif de 1 Oe. Une croissance quasi linéaire de ce courant est mise en évidence, correspondant au phénomène de la magnétoélectricité. On met en évidence une dépendance du coefficient ME avec la fréquence.

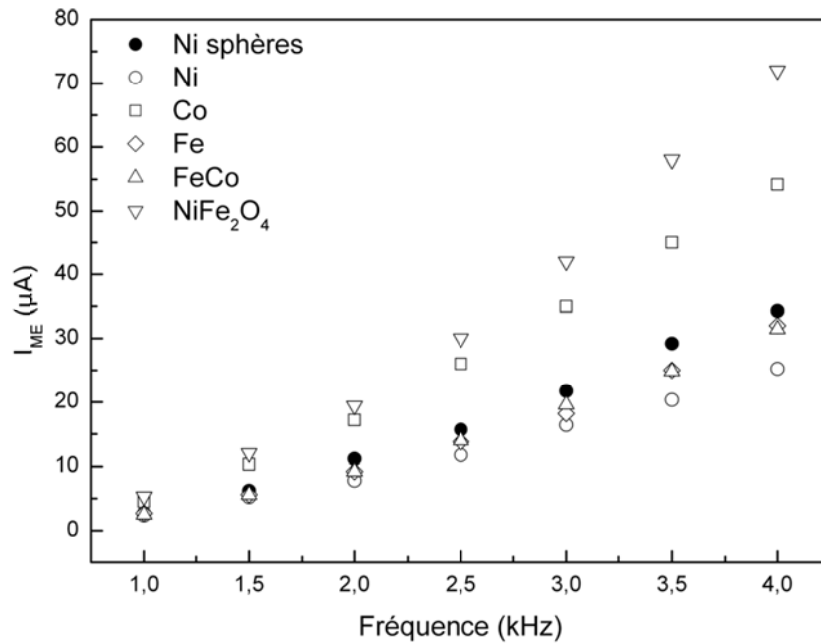


Figure 70 : Courant ME des composites P(VDF-TrFE) chargés à 0,3 %vol en fonction de la fréquence du champ H_{ac} pour un champ statique H_{dc} nul et un champ alternatif d'amplitude $H_{ac} = 1$ Oe

3.2 Influence du coefficient piézoélectrique

Pour étudier l'influence du coefficient piézoélectrique sur la valeur du coefficient magnétoélectrique, le même échantillon composite P(VDF-TrFE)/particules sphériques Ni 0,3 %vol a été polarisé à différents champs électriques. Les particules sphériques de nickel ont été choisies comme charges dans le P(VDF-TrFE) car la polarisation de ce composite est mieux contrôlée. La perte de charges électriques aux électrodes de polarisation est faible pour des particules sans facteur de forme. Trois coefficients piézoélectriques ont été obtenus : 6,3 ; 14,8 et 21,2 pC.N⁻¹. Les coefficients magnétoélectriques ont été mesurés pour chacun d'entre eux. Ils sont déterminés à l'aide de l'équation (44). Le coefficient de polarisation α_p est déterminé grâce au coefficient directeur de la droite $I_{ME} = f(H_{ac})$ avec l'équation (43). Ils sont reportés en Figure 71.

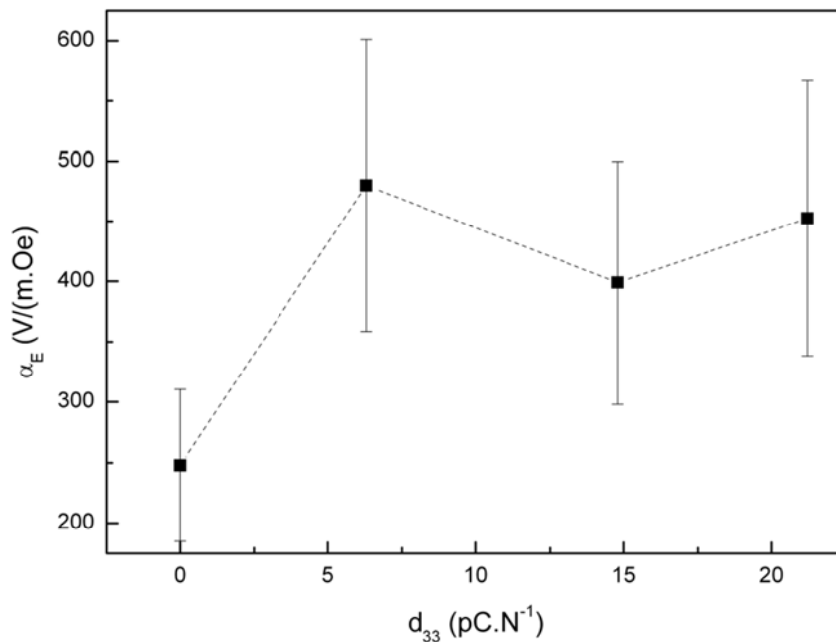


Figure 71 : Coefficient ME du composite P(VDF-TrFE)/particules sphériques Ni 0,3 %vol en fonction du coefficient piézoélectrique d_{33} en valeur absolue pour une amplitude de champ alternatif de 1 Oe et à une fréquence de 1 kHz. La ligne tiretée est un guide pour les yeux.

Un coefficient magnétoélectrique est observable lorsque l'échantillon n'est pas polarisé. Ce phénomène est dû à l'électrostriction du P(VDF-TrFE). Guyomar *et al.* ont montré qu'il était possible d'obtenir un faible courant magnétoélectrique en chargeant du polyuréthane avec des particules ferromagnétiques de Fe₂O₃ et nickel [49]. Le polyuréthane est un élastomère hautement électrostrictif grâce à ses groupes polaires [118]. Dans sa thèse, Zhang [119] a longuement étudié de tels composites. Le P(VDF-TrFE), polymère polaire, est électrostrictif [120]. Le coefficient magnétoélectrique d'un échantillon non polarisé est donc mesurable ; on ne peut exclure une polarisation spontanée du film de P(VDF-TrFE). Le fait de polariser n'est tout de même pas négligeable pour obtenir un coefficient magnétique élevé.

Lorsque l'échantillon est polarisé, le coefficient magnétoélectrique augmente d'environ 70 %. L'incertitude des mesures ne permet pas de conclure quant à l'incidence de la valeur numérique du coefficient piézoélectrique. Par contre, il est clair que la piézoélectricité de la matrice polymère exacerbe l'effet magnétoélectrique.

3.3 Influence de la composition des fils submicroniques

Le paragraphe précédent nous permet de négliger l'influence de la variation du coefficient piézoélectrique sur le coefficient magnétoélectrique. Nous pouvons donc comparer les propriétés des composites chargés de particules de géométrie et de composition différentes même si leurs coefficients piézoélectriques varient légèrement. Les mesures magnétoélectriques ont été effectuées sur les échantillons polarisés dans le paragraphe 1 (page

81). Les valeurs du coefficient de polarisation α_p et magnétoélectrique α_E de chaque composite sont reportées dans le Tableau 11.

Particules	$\alpha_p 10^{-8}$ (C/(m ² .Oe))	ϵ_r	α_E (V/(m.Oe))
Ni particules sphériques	3,6	10,3	399
Ni fils	2,7	12,8	237
Co fils	2,9	12,7	256
Fe fils	3,4	12,5	306
FeCo fils	3,3	10,8	349
NiFe ₂ O ₄ fils	7,5	16,5	511

Tableau 11 : Coefficients de polarisation et magnétoélectriques pour les différents composites chargés à 0,3 %vol

Les coefficients magnétoélectriques du Tableau 11 sont reportés sous forme d'histogramme sur la Figure 72. Cet histogramme nous permet de comparer l'influence du facteur de forme d'une part et la composition chimique des fils submicroniques d'autre part. Le coefficient de magnétostriction issu du Tableau 3 (Chapitre 1) des particules est également reporté.

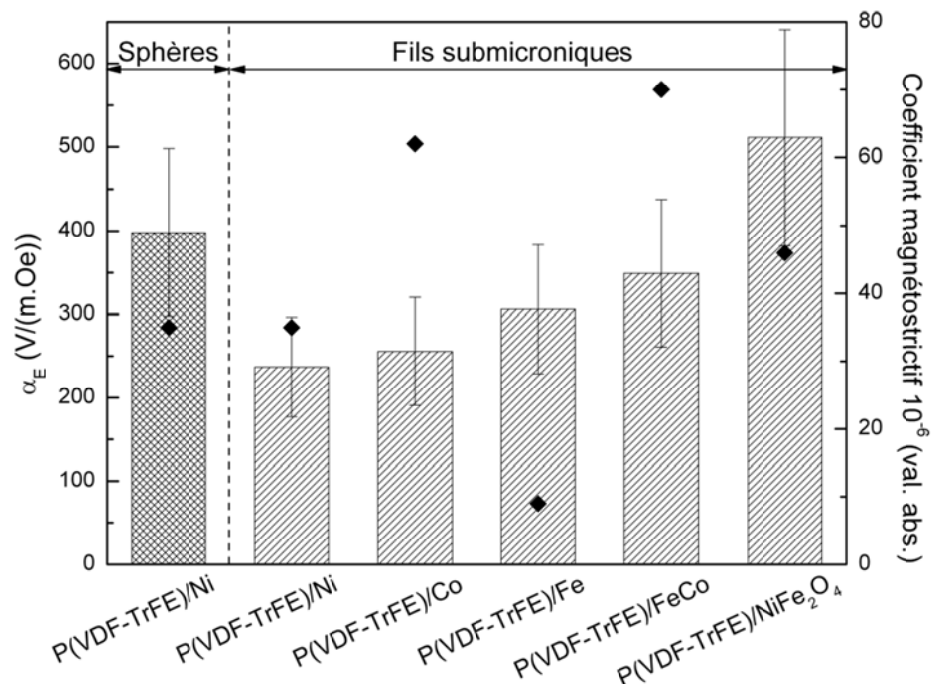


Figure 72 : Coefficient magnétoélectrique α_E pour des composites P(VDF-TrFE) chargés à 0,3 %vol et coefficient magnétostrictif (\blacklozenge) des particules

La nature chimique des fils submicroniques a une influence importante sur le coefficient magnétoélectrique. Il est le plus élevé pour le composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques NiFe₂O₄. La Figure 72 montre que le coefficient de magnétostriction des particules n'a pas

d'influence sur la valeur du coefficient magnétoélectrique des composites : la déformation du fil est négligeable devant celle de la matrice.

Lors de l'application du champ magnétique, l'aimantation a tendance à s'orienter dans la direction du champ et crée une contrainte mécanique sur la matrice piézoélectrique. Ce phénomène associé à l'anisotropie des particules est responsable des coefficients magnétoélectriques des composites.

3.4 Influence de la concentration en fils submicroniques

Les échantillons dont le taux de charge est proche ou supérieur au seuil de percolation ne peuvent pas être polarisés du fait de leur caractère conducteur. Dans le paragraphe 3.2 (page 91), nous avons vu qu'un coefficient magnétoélectrique est mesurable pour des échantillons dont le coefficient piézoélectrique est nul. Il est donc possible de jouer sur le taux de charge, même si ce dernier est supérieur au seuil de percolation, pour étudier son influence sur le coefficient magnétoélectrique. Le composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques NiFe_2O_4 présente le plus haut coefficient magnétoélectrique, il a donc été choisi pour cette étude.

La Figure 73 présente le courant magnétoélectrique en fonction du champ alternatif appliqué pour des échantillons à deux taux de charge différents.

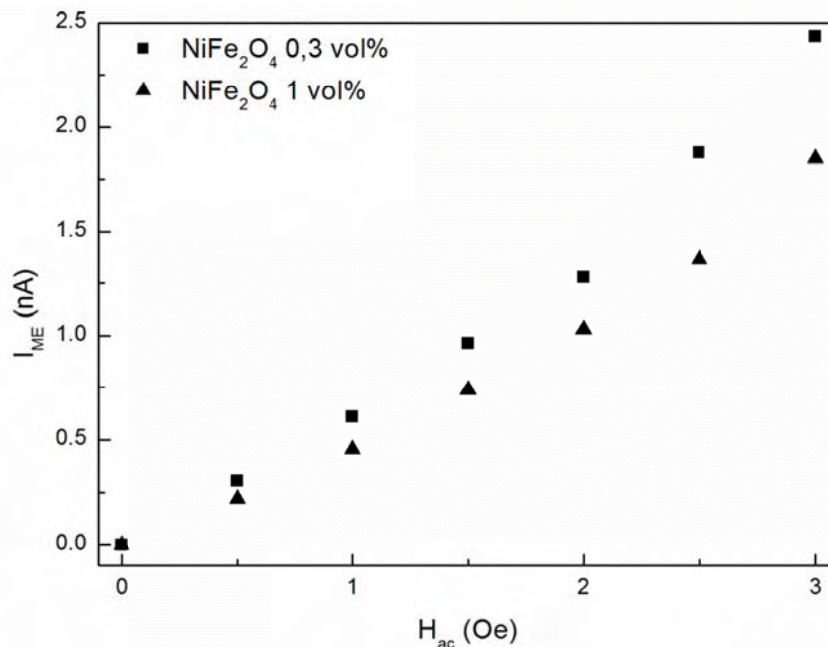


Figure 73 : Courant ME du composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques NiFe_2O_4 en fonction de H_{ac} pour un champ statique H_{dc} nul et une fréquence $f = 1$ kHz

Les coefficients directeurs des droites caractéristiques des deux échantillons non polarisés à deux taux de charge différents sont proches. La concentration en fils submicroniques a donc

peu d'influence sur le courant magnétoélectrique. Sur la Figure 74, les coefficients magnétoélectriques des deux échantillons non polarisés chargés à 0,3 et 1 %vol se situent entre 250 et 300 V/(m.Oe). Leurs valeurs sont proches de celle du composite P(VDF-TrFE)/particules sphériques de Ni 0,3 %vol non polarisé (paragraphe 3.2 page 91) visible également sur la Figure 74. Cela montre donc que la composition des charges d'un échantillon non polarisé a peu d'influence sur la valeur du coefficient magnétoélectrique.

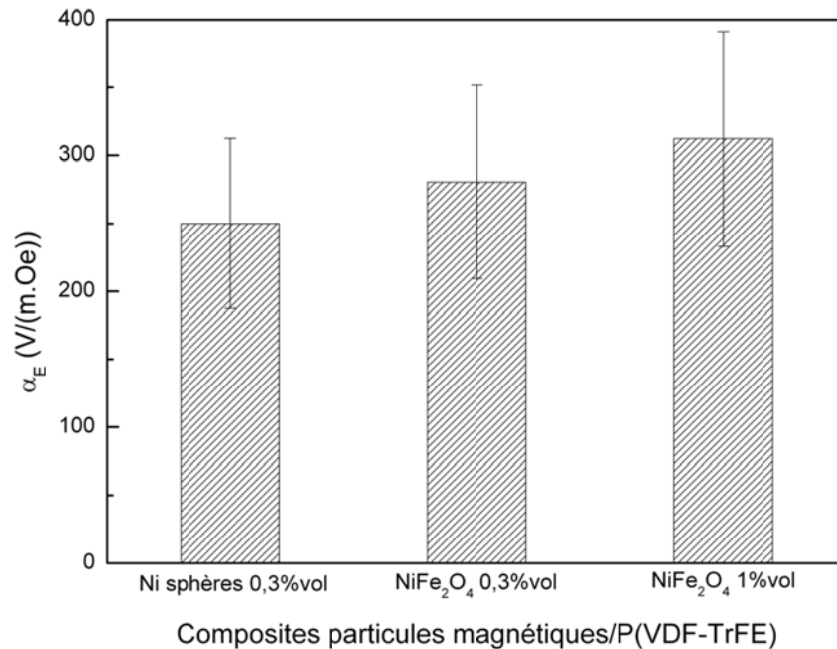


Figure 74 : Coefficient magnétoélectrique de composites P(VDF-TrFE)/particules magnétiques

4 Discussion

Les coefficients magnétoélectriques de différents composites extraits de la littérature sont présentés sur la Figure 75 en fonction de leur fréquence de mesure. Le coefficient magnétoélectrique du composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques NiFe₂O₄ que nous avons élaboré dans cette étude possède une valeur de $\alpha_E = 511$ V/(m.Oe) pour une fréquence de 1 kHz.

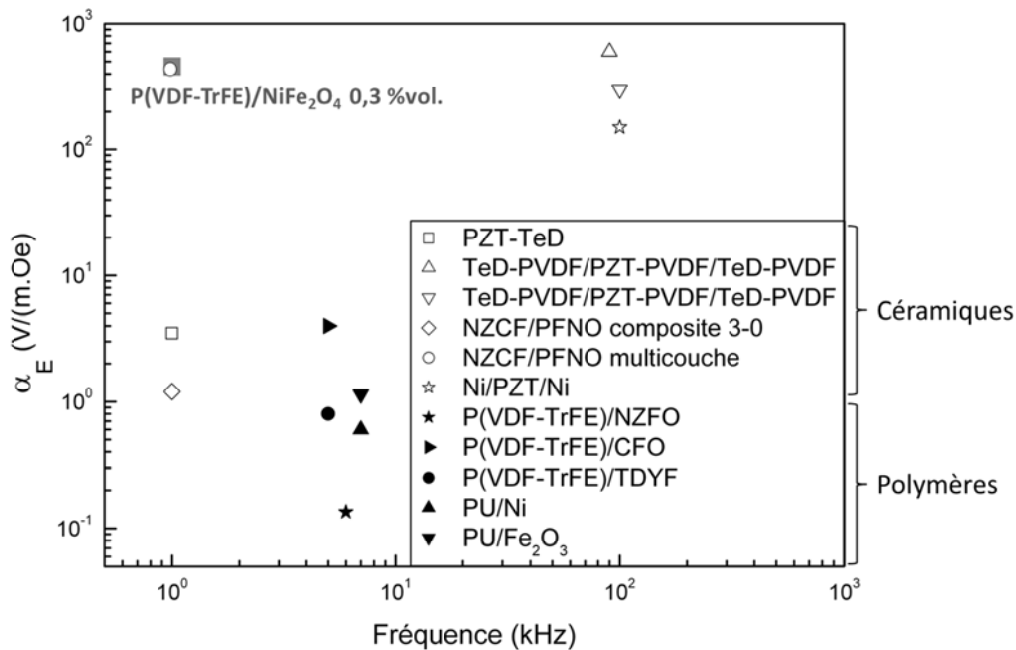


Figure 75 : Coefficients magnétoélectriques de différents composites réalisés dans les études précédentes [44-51, 103, 121]

Seules les technologies multicouches permettent d'obtenir des céramiques aux performances analogues. La valeur du coefficient magnétoélectrique de l'échantillon P(VDF-TrFE)/fils submicroniques NiFe₂O₄ se situe au niveau de ceux déterminés pour des composites céramiques composées de Terfenol-D et de PZT. Il s'agit des matériaux ayant les plus hauts coefficients magnétostrictifs (Terfenol-D, cf. Tableau 3) et piézoélectrique (PZT, cf. Tableau 1). Nous avons vu que la valeur du coefficient magnétostrictif n'a pas d'influence sur la valeur de coefficient magnétoélectrique dans les composites. En effet, les composites PZT/Terfenol-D (au coefficient magnétostrictif très élevé) [45] et PZT/Ni (au coefficient magnétostrictif plus faible) ont des coefficients magnétoélectriques du même ordre de grandeur.

Dans le domaine des matériaux massifs, différentes matrices ont été comparées, céramique en points vides [44-48] et polymère en points pleins [49-51, 103, 121]. Les composites base céramique ont majoritairement un coefficient magnétoélectrique plus élevé que les composites à matrice polymère.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.2, un polymère contenant des groupes polaires est électrostrictif. Un polymère ayant la propriété d'électrostriction chargé en particules magnétiques peut avoir un faible effet magnétoélectrique. C'est le cas des composites à matrice polyuréthane [49, 121]. La valeur du coefficient magnétoélectrique peut être optimisée en utilisant la piézoélectricité : pour obtenir cette propriété il faut une étape supplémentaire de polarisation et des matrices de type P(VDF-TrFE). Les résultats reportés dans la littérature correspondent à des composites à charges céramiques microniques ce qui explique des

coefficients plus faibles que celui de notre composite. Il est important de noter que les images des cryofractures MEB des composites issues de la littérature montrent des particules agglomérées et donc une dispersion inhomogène des particules [50, 51]. La surface de contact entre les particules et la matrice est donc diminuée limitant les échanges piézoélectriques et donc le couplage magnétoélectrique.

La valeur élevée du coefficient magnétoélectrique pour le composite réalisé dans cette étude s'explique par une dispersion homogène des fils submicroniques de NiFe_2O_4 dans le P(VDF-TrFE). La surface de contact matrice/fils est élevée : les interactions organique/inorganique sont donc favorisées. La possibilité d'orienter les fils dans la direction du champ magnétique permet une optimisation du couplage magnétoélectrique lors de la mesure. L'effet de l'orientation est plus important dans le composite que dans la membrane. Compte tenu de la faible concentration de fils, les interactions magnétostatiques qui s'opposent à l'aimantation sont négligeables.

Conclusion

Des composites souples **multiferroïques à couplage magnétoélectrique élevé** ont été réalisés. Le choix de la matrice s'est porté sur un polymère thermoplastique **ferroélectrique**, le poly(vinylidène fluoride trifluoroéthylène) P(VDF-TrFE) 70-30 du fait de son électroactivité importante. Les particules **ferromagnétiques** de différentes géométries (sphériques ou à facteur de forme) et de différentes compositions chimiques (nickel, cobalt, fer, NiFe_2O_4 et $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$) ont été choisies pour l'élaboration de tels composites.

Les fils submicroniques ont été élaborés par **électrodéposition** par voie dite « template ». Cette méthode est un procédé électrochimique dans lequel le métal se dépose dans les pores d'une membrane en alumine. La géométrie des fils submicroniques est imposée par celle des pores de la membrane qui permettent d'obtenir un **facteur de forme** d'environ 250. La dispersion en taille des fils est très étroite à chaque élaboration. Ce procédé permet d'élaborer des fils submicroniques dans une gamme étendue de compositions chimiques tout en maîtrisant la structure cristalline. Les fils obtenus présentent peu de défauts surfaciques et sont monocristallins pour les mono-éléments (nickel, cobalt et fer) et polycristallins pour les bi-éléments (fer-nickel, fer-cobalt).

Les composites ont été mis en œuvre par **voie solvant** pour éviter une éventuelle dégradation des particules possible par voie fondue. Cette méthode a permis d'obtenir une **dispersion homogène**.

La **structure physique du P(VDF-TrFE)** est inchangée pour une fraction volumique en fils submicroniques inférieure à 7 %vol. Elle se compose d'une phase cristalline avec un taux de cristallinité d'environ 50 % et d'une phase amorphe dont la température de transition vitreuse d'environ -40 °C. L'étude de la transition ferro-paraélectrique ou **transition de Curie** met en évidence deux phases cristallines : une bien ordonnée et une contenant des défauts. L'introduction de fils dans la matrice favorise très légèrement la phase cristalline ordonnée pour de faibles taux de charge.

Le **seuil de percolation électrique** a été déterminé à 1,15 %vol en fils submicroniques de cobalt dans le P(VDF-TrFE). Ce seuil est plus élevé que pour un composite chargé avec des fils submicroniques de nickel de même géométrie. Le facteur de forme électrique apparent est de 139, valeur plus faible que celle prévue par le procédé d'élaboration. Cette différence montre le caractère légèrement oxydé des fils de cobalt.

Les **propriétés électroactives** du P(VDF-TrFE) et des composites ont été mises en évidence par polarisation macroscopique. Cette dernière permet de conférer au matériau sa propriété de piézoélectricité. Un **cycle d'hystérésis électrique** apparaît lorsque l'échantillon est soumis à un champ électrique sinusoïdal, confirmant son caractère ferroélectrique. A des champs de polarisation égaux, l'aire des cycles d'hystérésis est plus faible pour les composites que pour le P(VDF-TrFE) seul, ce qui montre des pertes électriques dues à la présence des charges conductrices. Le taux de charge de 0,3 %vol étant très inférieur au seuil de percolation, la polarisation s'effectue et les valeurs élevées de coefficients piézoélectriques sont mesurées dans les composites.

Le **module mécanique** conservatif de cisaillement G' augmente avec l'ajout de fils submicroniques dans la matrice. Cette augmentation est d'autant plus marquée sur le plateau caoutchoutique que sur le plateau vitreux du polymère. Un facteur de forme mécanique apparent de 250 a été confirmé par le modèle d'Halpin-Tsai. La partie dissipative du module mécanique G'' augmente également avec l'ajout des fils. La dissipation d'énergie mécanique supplémentaire est attribuée à la friction entre les particules et la matrice.

Les **cycles d'hystérésis magnétiques** des fils dans la membrane en alumine et des composites chargés à 0,3 %vol ont été tracés à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Pour chacun des échantillons, un champ coercitif significatif témoigne d'un comportement ferromagnétique. L'anisotropie de forme des fils a été mise en évidence par une aire du cycle plus importante lorsque le champ magnétique de mesure est placé parallèlement aux fils dans la membrane et au film composite. Les propriétés magnétiques du composite sont diminuées lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse. Cette diminution est due à l'augmentation de la mobilité des chaînes du polymère.

Le **coefficient magnétoélectrique** a été déterminé pour chaque composite chargé à 0,3 %vol. Il a été montré qu'il existait un coefficient pour les composites non polarisés grâce à la propriété d'électrostriction propre aux polymères polaires comme le P(VDF-TrFE). Ce coefficient est doublé pour les composites polarisés et est indépendant du coefficient piézoélectrique. Le coefficient magnétoélectrique est également indépendant du coefficient magnétostrictif. La plus haute valeur α_E de l'ordre de 500 V/(m.Oe) mesurée a été celle du composite P(VDF-TrFE)/fils submicroniques NiFe_2O_4 . Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celles enregistrées lors des études précédentes de multicouches à base céramique. Ce haut coefficient magnétoélectrique est dû à l'homogénéité de la dispersion favorisant le couplage entre les particules ferromagnétiques et la matrice piézoélectrique.

Contrairement aux céramiques, les échantillons élaborés dans cette étude présentent les avantages suivants : **facilité de mise en œuvre, ductilité, faible densité.**

Ce travail ouvre de nombreuses **perspectives** d'étude. Les formulations ont été réalisées pour une seule concentration en particules magnétiques dans la matrice polymère piézoélectrique. Il serait intéressant d'envisager une série d'échantillons supplémentaire en réalisant des composites à différents taux de charges pour vérifier leur influence sur la valeur du coefficient magnétoélectrique.

La mise en œuvre de composites multiferroïques magnétoélectriques est envisageable pour différentes matrices polymères non ferroélectriques. Pour cela, il serait intéressant d'élaborer des particules à la fois ferroélectriques et ferromagnétiques. Des particules ferromagnétiques de NiFe_2O_4 pourraient être enrobées d'un matériau ferroélectrique, par exemple une céramique possédant des propriétés électroactives comme le BaTiO_3 .

L'intérêt de pouvoir choisir la matrice polymère est d'étendre les applications. Le choix de la matrice polymère dépend du domaine d'application. Par exemple, il est possible d'imaginer des capteurs de champ magnétique sous forme de revêtement de surface en utilisant une matrice de polyimide.

Références bibliographiques

- [1] D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics", *Rep. Prog. Phys.*; vol. 61 pp. 1267–1324, 1998.
- [2] L. E. Cross, "Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications", *Materials Chemistry and Physics*; vol. 43 pp. 108-115, 1996.
- [3] L. Ibos: Contribution à l'étude de la pyroélectricité dans les polymères ferroélectriques pour capteurs intégrés. Université Paul Sabatier (Toulouse), 2000.
- [4] G. Teysseire: Transitions et relaxations diélectriques dans les copolymères ferroélectriques poly(vinylidène-trifluoréthylène). Université de Toulouse 1993.
- [5] D. Carponcin: Composite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipative locale. Université Paul Sabatier (Toulouse), 2012.
- [6] G. Boiteux, Y. P. Mamunya, E. V. Lebedev, A. Adamczewski, C. Boullanger, P. Cassagnau and G. Seytre, "From conductive polymer composites with controlled morphology to smart materials", *Synthetic Metals*; vol. 157 (24), pp. 1071-1073, 2007.
- [7] T. H. L. Nguyen, L. Quiroga Cortes, A. Lonjon, E. Dantras and C. Lacabanne, "High conductive Ag nanowire–polyimide composites: Charge transport mechanism in thermoplastic thermostable materials", *Journal of Non-Crystalline Solids*; vol. 385 pp. 34-39, 2014.
- [8] A. Rybak, G. Boiteux, F. Melis and G. Seytre, "Conductive polymer composites based on metallic nanofiller as smart materials for current limiting devices", *Composites Science and Technology*; vol. 70 (2), pp. 410-416, 2010.
- [9] S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction", *Reviews of Modern Physics*; vol. 45 (4), pp. 574-588, 1973.
- [10] G. Stauffer, "Introduction to percolation theory"; 1985.
- [11] I. Balberg, N. Binenbaum and N. Wagner, "Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System", *Physical Review Letters*; vol. 52 (17), pp. 1465-1468, 1984.

- [12] I. Balberg, S. Alexander and N. Wagner, "Excluded volume and its relation to the onset of percolation", *Physical Review B*; vol. 30 (7), pp. 3933-3943, 1984.
- [13] N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic processes in non crystalline materials"; vol. pp., 1979.
- [14] A. L. Efros, "Coulomb gap in disordered systems", *J. Phys. C: Solid State Phys*; vol. 9 pp. 2021-2030, 1975.
- [15] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, "Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered", *J. Phys. C: Solid State Phys.*; vol. 8 pp. 49-51, 1975.
- [16] Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*; vol. 11 (2), pp. 127-140, 1963.
- [17] J. C. Halpin and J. L. Kardos, "Moduli of Crystalline Polymers Employing Composite Theory ", *J. Appl. Phys.*; vol. 43 pp. 2235, 1972.
- [18] J. C. Halpin and J. L. Kardos, "The Halpin-Tsai Equations: A Review", *Polymer Engeneering and Science*; vol. 16 (5), pp. 344-352, 1976.
- [19] R. H. Boyd, "The modulus of the amorphous component in polyethylenes", *Polymer Engeneering and Science*; vol. 19 (14), pp. 1010-1016, 1979.
- [20] M. Van Es: Delft University of Technology; 2001.
- [21] D. M. Paige, B. Szpunar and B. K. Tanner, "The magnetocrystalline anisotropy of cobalt", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; vol. 44 (3), pp. 239-247, 1984.
- [22] G. Gouderchon, "Alliages fer-nickel et fer-cobalt Propriétés magnétiques", *Techniques de l'ingénieur*; 1994.
- [23] C. Kittel, "Physical Theory of Ferromagnetic Domains", *Reviews of Modern Physics*; vol. 21 (4), pp. 541-583, 1949.
- [24] H. J. G. Draaisma and W. J. M. de Jonge, "Magnetic interface anisotropy in Pd/Co and Pd/Fe multilayers", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; vol. 66 pp. 351-355, 1987.
- [25] P. Hartemann, "Effets et matériaux magnétostrictifs", *Techniques de l'ingénieur*; vol. E1880 pp., 1999.
- [26] A. B. Smith and R. V. FJones, "Magnetostriction in Nickel Ferrite and Cobalt-Nickel Ferrite", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*; vol. 37 (3), pp. 1001-1002, 1966.

- [27] G. Nabyouni, M. J. Fesharaki and A. A. Zolotovskiy, "Preparation, magnetisation studies and band structure calculation of NiFe₂O₄ nanoparticles", *Task Quarterly*; vol. 15 (1), pp. 107-119, 2010.
- [28] K. Aizu, "Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals", *Physical Review B*; vol. 2 (3), pp. 754-772, 1970.
- [29] P. Curie, "Sur la symétrie dans les domaines physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique", *J. Phys. Theor. Appl.*; vol. 3 pp. 393-415, 1894.
- [30] J. Van Vleck, "On Dielectric Constants and Magnetic Susceptibilities in the new Quantum Mechanics Part I. A General Proof of the Langevin-Debye Formula", *Physical Review*; vol. 29 (5), pp. 727-744, 1927.
- [31] H. Schmid, "Magnetic ferroelectric materials"; vol. pp., 1994.
- [32] V. Folen, G. Rado and E. Stalder, "Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃", *Physical Review Letters*; vol. 6 (11), pp. 607-608, 1961.
- [33] W. Brown, R. Hornreich and S. Shtrikman, "Upper Bound on the Magnetoelectric Susceptibility", *Physical Review*; vol. 168 (2), pp. 574-577, 1968.
- [34] B. D. H. Tellegen, "The gyrator, a new electric network element", *Philips Res. Rept*; vol. 3 pp. 81-101, 1948.
- [35] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures", *Science*; vol. 299 (5613), pp. 1719-1722, 2003.
- [36] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom and R. Ramesh, "Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature", *Nature Materials*; vol. 5 (10), pp. 823-829, 2006.
- [37] P. Rovillain: Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques. Université Pierre et Marie Curie (Paris), 2011.
- [38] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, "magnetic control of ferroelectric polarization", *Nature*; vol. 426 pp. 55-58, 2003.
- [39] G. Velleaud, M. Mercier and G. Aubert, "Magnetoelectric effects in lithium ferrite Fe₅LiO₈", *Solid State Communications*; vol. 44 (9), pp. 1387-1391, 1982.

- [40] T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai and N. Ikeda, "Magnetoelectric Effect Driven by Magnetic Domain Modification in LuFe_2O_4 ", *Physical Review Letters*; vol. 110 (11), pp. 117602-117601-117602-117605, 2013.
- [41] A. M. Kadomtseva, Y. F. Popov, A. P. Pyatakov, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin and D. Viehland, "Phase transitions in multiferroic BiFeO_3 crystals, thin-layers, and ceramics: enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric holy grail", *Phase Transitions: A Multinational Journal*; vol. 79 (12), pp. 1019-1042, 2006.
- [42] C.-W. Nan, "Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases", *Physical Review B*; vol. 50 (9), pp. 6082-6088, 1994.
- [43] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin and C.-W. Nan, "Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures", *NPG Asia Materials*; vol. 2 (2), pp. 61-68, 2010.
- [44] P. Guzdek, M. Sikora, Ł. Góra and C. Kapusta, "Magnetic and magnetoelectric properties of nickel ferrite–lead iron niobate relaxor composites", *Journal of the European Ceramic Society*; vol. 32 (9), pp. 2007-2011, 2012.
- [45] K. Bi, Y. G. Wang and W. Wu, "Tunable resonance frequency of magnetoelectric layered composites", *Sensors and Actuators A: Physical*; vol. 166 (1), pp. 48-51, 2011.
- [46] N. Cai, J. Zhai, C. W. Nan, Y. Lin and Z. Shi, "Dielectric, ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites", *Physical Review B*; vol. 68 (22), 2003.
- [47] J. Ryu, S. Priya, A. Carazo, K. Uchino and H. Kim, "Effect of the Magnetostrictive Layer on Magnetoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate/Terfenol-D Laminate Composites", *Journal of the American Ceramic Society*; vol. 84 (12), pp. 2905-2908, 2001.
- [48] Y. Lin, N. Cai, J. Zhai, G. Liu and C.-W. Nan, "Giant magnetoelectric effect in multiferroic laminated composites", *Physical Review B*; vol. 72 (1), 2005.
- [49] D. Guyomar, B. Guiffard, R. Belouadah and L. Petit, "Two-phase magnetoelectric nanopowder/polyurethane composites", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*; vol. 104 (7), pp. 074902, 2008.
- [50] M. Szklarska-Łukasik, P. Guzdek, M. Dudek, A. Pawlaczyk, J. Chmist, W. Dorowski and J. Pyszczola, "Magnetoelectric properties of $\text{Tb}_{0.27-x}\text{Dy}_{0.73-y}\text{Y}_{x+y}\text{Fe}_2/\text{PVDF}$ composites", *Journal of Alloys and Compounds*; vol. 549 pp. 276-282, 2013.
- [51] J. X. Zhang, J. Y. Dai, L. C. So, C. L. Sun, C. Y. Lo, S. W. Or and H. L. W. Chan, "The effect of magnetic nanoparticles on the morphology, ferroelectric, and magnetoelectric behaviors of

- CFO/P(VDF-TrFE) 0–3 nanocomposites", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*; vol. 105 (5), pp. 054102, 2009.
- [52] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthelemy and A. Fert, "Tunnel junctions with multiferroic barriers", *Nature Materials*; vol. 6 (4), pp. 296-302, 2007.
- [53] M. Bibes and A. Barthélémy, "Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory", *Nature Materials*; vol. 7 pp. 425-426, 2008.
- [54] S. Dong, J. F. Li, D. Viehland, J. Cheng and L. E. Cross, "A strong magnetoelectric voltage gain effect in magnetostrictive-piezoelectric composite", *APPLIED PHYSICS LETTERS*; vol. 85 (16), pp. 3534, 2004.
- [55] S. Dong, J. F. Li and D. Viehland, "Voltage gain effect in a ring-type magnetoelectric laminate", *APPLIED PHYSICS LETTERS*; vol. 84 (21), pp. 4188, 2004.
- [56] S. Dong, J. Zhai, S. Priya, J.-F. Li and D. Viehland, "Tunable features of magnetoelectric transformers", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*; vol. 56 (6), pp. 1124-1127, 2009.
- [57] J. Lou, D. Reed, M. Liu and N. X. Sun, "Electrostatically tunable magnetoelectric inductors with large inductance tunability", *APPLIED PHYSICS LETTERS*; vol. 94 (11), pp. 112508, 2009.
- [58] J. B. Ngoma, J. Y. Cavaille, J. Paletto and J. Perez, "Curie transition study in a 70/30 mol% copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene by mechanical spectrometry", *Polymer*; vol. 32 pp. 1044-1048, 1991.
- [59] J. F. Capsal: Elaboration et analyse des propriétés physique de nanocomposites hybrides ferroélectriques. Université de Toulouse 2008.
- [60] J. Clements, G. R. Davies and I. M. Ward, "A broad-line nuclear magnetic resonance study of a vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer", *Polymer*; vol. 33 (8), pp. 1623-1629, 1992.
- [61] A. Lonjon: Nanocomposite conducteur Polymère/nanofils métalliques : Elaboration et analyse des propriétés physiques. Université Toulouse III - Paul Sabatier (Toulouse), 2010.
- [62] A. Schönhals and F. Kremer, "Broadband dielectric spectroscopy", *Analysis of dielectric spectra*; vol. pp. 59-98, 2003.
- [63] A. Schönhals, "Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems", *Novocontrol Application Notes Dielectrics 1*; 1998.

- [64] J. P. Runt and J. J. Flitzgerald, "Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Application", *American Chemical Society*; 1997.
- [65] J. Menegotto: Etude de la mobilité moléculaire dans les polymères libéaires à l'état solide par spectroscopies diélectriques. Université de Toulouse 1999.
- [66] A. K. Jonscher, "The universal dielectric response", *Nature*; vol. 267 pp. 673-679, 1977.
- [67] J. E. Lenz, "A review of magnetic sensors", *Proceedings of the IEEE*; vol. 78 (6), pp. 973-989, 1990.
- [68] M. M. Kumar, A. Srinivas, G. S. Kumar and S. V. Suryanarayana, "Investigation of the magnetoelectric effect in BiFeO₃-BaTiO₃", *Journal of Physics: Condensed Matter*; vol. 11 (41), pp. 8131-8139, 1999.
- [69] A. Lonjon, L. Laffont, P. Demont, E. Dantras and C. Lacabanne, "New Highly Conductive Nickel Nanowire-Filled P(VDF-TrFE) Copolymer Nanocomposites- elaboration and structural study", *J. Phys. Chem.*; vol. 113 pp. 12002-12006, 2009.
- [70] J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, "The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium", *Proceedings of the Royal Society of London*; vol. 317 (1531), pp. 511-543, 1970.
- [71] P. Hoyer, K. Nishio and H. Masuda, "Preparation of regularly structured porous metal membranes with two different hole diameters at the two sides", *Thin Solid Films*; vol. 286 (1-2), pp. 88-91, 1996.
- [72] M. Mehmood, A. Rauf, M. A. Rasheed, S. Saeed, J. I. Akhter, J. Ahmad and M. Aslam, "Preparation of transparent anodic alumina with ordered nanochannels by through-thickness anodic oxidation of aluminum sheet", *Materials Chemistry and Physics*; vol. 104 (2-3), pp. 306-311, 2007.
- [73] X. J. Xu, G. T. Fei, L. Q. Zhu and X. W. Wang, "A facile approach to the formation of the alumina nanostructures from anodic alumina membranes", *Materials Letters*; vol. 60 (19), pp. 2331-2334, 2006.
- [74] Y. Zhao, M. Chen, Y. Zhang, T. Xu and W. Liu, "A facile approach to formation of through-hole porous anodic aluminum oxide film", *Materials Letters*; vol. 59 (1), pp. 40-43, 2005.
- [75] F. Le Coz, L. Arurault, S. Fontorbes, V. Vilar, L. Datas and P. Winterton, "Chemical composition and structural changes of porous templates obtained by anodising aluminium in phosphoric acid electrolyte", *Surface and Interface Analysis*; vol. 42 (4), pp. 227-233, 2010.

- [76] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y. H. Ogata and S. Kikuchi, "Electrochemical processing of Cu and Ni nanowire arrays", *Journal of Electroanalytical Chemistry*; vol. 584 (2), pp. 84-91, 2005.
- [77] A. Cortés, G. Riveros, J. L. Palma, J. C. Denardin, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele and H. Gómez, "Single-Crystal Growth of Nickel Nanowires: Influence of Deposition Conditions on Structural and Magnetic Properties", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*; vol. 9 (3), pp. 1992-2000, 2009.
- [78] Y. P. Ivanov, L. G. Vivas, A. Asenjo, A. Chuvilin, O. Chubykalo-fesenko and M. Vázquez, "Magnetic structure of a single-crystal hcp electrodeposited cobalt nanowire", *EPL (Europhysics Letters)*; vol. 102 (1), pp. 17009, 2013.
- [79] L. Cattaneo, S. Franz, F. Albertini, P. Ranzieri, A. Vicenzo, M. Bestetti and P. L. Cavallotti, "Electrodeposition of hexagonal Co nanowires with large magnetocrystalline anisotropy", *Electrochimica Acta*; vol. 85 pp. 57-65, 2012.
- [80] Y. Peng, H.-L. Zhang, S.-L. Pan and H.-L. Li, "Magnetic properties and magnetization reversal of α -Fe nanowires deposited in alumina film", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*; vol. 87 (10), pp. 7405, 2000.
- [81] B. Kalska-Szostko, U. Wykowska, K. Piekut and E. Zambrzycka, "Stability of iron (Fe) nanowires", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; vol. 416 pp. 66-72, 2013.
- [82] H. Kawai, "The piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride)", *Japanese journal of applied physics*; vol. 8 pp. 975-976, 1969.
- [83] J. B. Lando and W. W. Doll, "The polymorphism of poly(vinylidene fluoride). I. The effect of head-to-head structure", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*; vol. 2 (2), pp. 205-218, 1968.
- [84] R. M. Bozorth. *Ferromagnetism*; 1951.
- [85] S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent and C. Lacabanne, "Effect of Palmitic Acid on the Electrical conductivity of carbon nanotubes-epoxy resin composites", *Macromolecules*; vol. 36 pp. 9678-9680, 2003.
- [86] D. Carponcin, E. Dantras, G. Aridon, F. Levallois, L. Cadiergues and C. Lacabanne, "Evolution of dispersion of carbon nanotubes in Polyamide 11 matrix composites as determined by DC conductivity", *Composites Science and Technology*; vol. 72 (4), pp. 515-520, 2012.

- [87] L. Q. Cortes, A. Lonjon, E. Dantras and C. Lacabanne, "High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*; vol. 391 pp. 106-111, 2014.
- [88] J. B. Ngoma, J. Y. Cavaille, J. Paletto and J. Perez, "Curie transition in a 70/30 mol% copolymer in vinylidene fluoride and trifluoroethylene by mechanical spectrometry", *Polymer*; vol. 32 (6), pp. 1044-1048, 1991.
- [89] H. Tanaka, H. Yukawa and T. Nishi, "Effect of crystallization condition on the ferroelectric phase transition in vinylidene fluoride/trifluoroethylene (VF₂/F₃E) copolymers", *Macromolecules*; vol. 21 (8), pp. 2469-2474, 1988.
- [90] R. Gregorio JR. and M. M. Botta, "Effect of crytallization temperature on the phase transitions of P(VDF-TrFE) copolymers", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*; vol. 36 pp. 403-4014, 1998.
- [91] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras and C. Lacabanne, "Mechanical improvement of P(VDF-TrFE) /nickel nanowires conductive nanocomposites: Influence of particles aspect ratio", *Journal of Non-Crystalline Solids*; vol. 358 (2), pp. 236-240, 2012.
- [92] R. Joseph, M. T. Martyn, K. E. Tanner and P. D. Coates, "Interfacial stick-slip transition in hydroxyapatite filled high density polyethylene composite", *Bulletin of Materials Science*; vol. 29 (1), pp. 85-89, 2006.
- [93] G. Rupprecht and R. Bell, "Dielectric Constant in Paraelectric Perovskites", *Physical Review*; vol. 135 (3A), pp. A748-A752, 1964.
- [94] A. V. Bune, C. Zhu, S. Ducharme, L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto, N. G. Petukhova and S. G. Yudin, "Piezoelectric and pyroelectric properties of ferroelectric Langmuir–Blodgett polymer films", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*; vol. 85 (11), pp. 7869, 1999.
- [95] A. V. Brune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, L. M. Blinov and S. P. Palto, "Two-dimensional ferroelectric films", *Nature*; vol. 391 pp. 874-877, 1998.
- [96] Y.-J. Li, M. Xu, J.-Q. Feng and Z.-M. Dang, "Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold", *APPLIED PHYSICS LETTERS*; vol. 89 (7), pp. 072902, 2006.
- [97] J. Yuan: Elaboration et optimisation des composites comportant des nanotubes de carbone pour le stockage de l'énergie électrique. Ecole Centrale des Arts et Manufactures (Paris), 2012.

- [98] Z. M. Dang, L. Z. Fan, Y. Shen and C. W. Nan, "Dielectric behavior of novel three-phase MWNTs/BaTiO₃/PVDF composites", *Materials Science and Engineering: B*; vol. 103 (2), pp. 140-144, 2003.
- [99] Z. M. Dang, Y. Shen and C. W. Nan, "Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites", *APPLIED PHYSICS LETTERS*; vol. 81 (25), pp. 4814, 2002.
- [100] A. Lonjon, L. Laffont, P. Demont, E. Dantras and C. Lacabanne, "Structural and electrical properties of gold nanowires/P(VDF-TrFE) nanocomposites", *Journal of Physics D-Applied Physics*; vol. 43 (34), pp., 2010.
- [101] A. I. Medalia, "Electrical Conduction in Carbon black Composites", *Rubber Chemistry and Technology*; vol. 59 pp. 432-454, 1985.
- [102] H. S. Nalwa. *Ferroelectric Polymers: Chemistry: Physics, and Applications*New York, 1995.
- [103] P. Martins, X. Moya, L. C. Phillips, S. Kar-Narayan, N. D. Mathur and S. Lanceros-Mendez, "Linear anhysteretic direct magnetoelectric effect in Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 0-3 nanocomposites", *Journal of Physics D-Applied Physics*; vol. 44 (48), 2011.
- [104] G. Zhu, J. Zhang, X. Luo and X. Yan, "Microscopic characterization of polarization fatigue in ferroelectric vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer films", *Organic Electronics*; 2009.
- [105] I. L. Guy, A. Limbong, Z. Zheng and D. K. Das-Gupta, "Polarization fatigue in ferroelectric polymers", *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*; 2000.
- [106] J. Scott, "Ferroelectrics go bananas", *Journal of Physics: Condensed Matter*; vol. 20 pp. 1-2, 2008.
- [107] A. V. Bune, C. Zhu, S. Ducharme, L. M. Blinov, V. M. Fridkins, S. P. Palto, N. G. Petukhova and S. G. Yudin, "Piezoelectric and pyroelectric properties of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*; vol. 85 (11), pp. 7869-7873, 1999.
- [108] H. Su, G. Ji, S. Tang, Z. Li, B. Gu and Y. Du, "Geometry dependence of the annealing effect on the magnetic properties of Fe₄₈Co₅₂ nanowire arrays", *Nanotechnology*; vol. 16 pp. 429-432, 2005.
- [109] H. Pan, B. H. Liu, J. B. Yi, C. Poh, S. Lim, J. Ding, Y. P. Feng, C. H. A. Huan and J. Y. Lin, "Growth of singlecrystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties", *Journal of Physical Chemistry B*; vol. 109 (8), pp. 3094-3098, 2005.

- [110] S. Xue, M. Li, Y. Wang and X. Xu, "Electrochemically synthesized binary alloy FeNi nanorod and nanotube arrays in polycarbonate membranes", *Thin Solid Films*; vol. 517 (20), pp. 5922-5926, 2009.
- [111] L. H. Liu, H. T. Li, S. H. Fan, J. J. Gu, Y. P. Li and H. Y. Sun, "Fabrication and magnetic properties of Ni-Zn nanowire arrays", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; vol. 321 (20), pp. 3511-3514, 2009.
- [112] C. Huang, P. P. Wang, W. Guan, S. Yang, L. M. Gao, L. Q. Wang, X. P. Song and R. Murakami, "Improved microstructure and magnetic properties of iron-cobalt nanowire via an ac electrodeposition with a multistep voltage", *Materials Letters*; vol. 64 (22), pp. 2465-2467, 2010.
- [113] X. F. Qin, C.H.Deng, Y. Liu, X. J.Meng, J. Q. Zhang, F.Wang and X. H. Xu, "Magnetization Reversal of High Aspect Ratio Iron Nanowires Grown by Electrodeposition", *Transactions on magnetics*; vol. 48 (11), pp. 3136-3139, 2012.
- [114] W. Lee, R. Scholz, K. Niesch and U. Gosele, "A template-based electrochemical method for the synthesis of multisegmented metallic nanotubes", *Angewandte Chemie-International Edition*; vol. 44 (37), pp. 6050-6054, 2005.
- [115] H. R. Liu, Q. F. Lu, X. F. Han, X. G. Liu, B. S. Xu and H. S. Jia, "The fabrication of CoPt nanowire and nanotube arrays by alternating magnetic field during deposition", *Applied Surface Science*; vol. 258 (19), pp. 7401-7405, 2012.
- [116] G. C. Han, B. Y. Zong, P. Luo and Y. H. Wu, "Angular dependence of the coercivity and remanence of ferromagnetic nanowire arrays", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*; vol. 93 (11), pp. 9202, 2003.
- [117] M. I. Qadeer, S. J. Savage and M. S. Hedenqvist, "High temperature magnetic properties of Sm-Co and Sm-Co/polyamide-12 materials: effects of temperature, particle size, and silanization", *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*; vol. 48 (23), pp. 8163-8170, 2013.
- [118] I. Diaconu, D.-O. Dorohoi and F. Topoliceanu, "Electrostriction of a Polyurethane Elastomer-Based Polyester", *Ieee Sensors Journal*; vol. 6 (4), pp. 876-880, 2006.
- [119] J. Zhang: Multi-functional Nanocomposites for the Mechanical Actuation and Magnetoelectric Conversion. (Lyon), 2012.
- [120] R. Casalini and C. M. Roland, "Highly electrostrictive poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) networks", *APPLIED PHYSICS LETTERS*; vol. 79 (16), pp. 2627, 2001.

- [121] D. Guyomar, D. F. Matei, B. Guiffard, Q. Le and R. Belouadah, "Magnetolectricity in polyurethane films loaded with different magnetic particles", *Materials Letters*; vol. 63 (6-7), pp. 611-613, 2009.

AUTEUR : Thanh Hoai Lucie NGUYEN

TITRE : Elaboration de composites polymère ferroélectrique/fils submicroniques ferromagnétiques : analyse des propriétés magnétoélectriques

RESUME :

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration de composites magnétoélectriques à matrice polymère. L'utilisation de fils submicroniques magnétiques de différentes natures chimiques préparés par électrodéposition est originale. Les composites ont été mis en œuvre en dispersant ces particules magnétiques dans une matrice polymère ferroélectrique de P(VDF-TrFE). L'étude des propriétés électriques des composites chargés en fils de cobalt met en évidence un mécanisme de percolation avec un seuil de 1,15 %vol. Cette faible valeur montre une dispersion homogène des charges. Cette homogénéité est confirmée par les performances mécaniques. Pour les propriétés magnétoélectriques, les composites sont chargés à 0,3 %vol i.e. au-dessous du seuil de percolation : des particules de différentes compositions chimiques et facteurs de forme ont été utilisées. Après polarisation des composites, la piézoélectricité de la matrice polymère persiste. Lorsque les échantillons sont soumis à un champ magnétique, les propriétés ferromagnétiques se manifestent par un cycle d'hystérésis. Un coefficient magnétoélectrique comparable à celui des céramiques a été obtenu pour ces composites qui conservent la faible densité et la ductilité des polymères.

TITLE: Elaboration of ferroelectric polymer/ferromagnetic submicron wires composites: magnetoelectric properties analysis

ABSTRACT:

The purpose of this work is to elaborate magnetoelectric polymer matrix composites. An electrodeposition process was used to prepare original magnetic submicron wires with different chemical compositions. Magnetic particles were dispersed in a P(VDF-TrFE) ferroelectric polymer matrix. The study of electrical properties of composites filled with cobalt wires shows a percolation mechanism with a threshold at 1.15 vol%. This low value demonstrates a homogenous dispersion. This homogeneity is confirmed by mechanical strength. For magnetoelectric properties, composites are filled with 0.3 vol% i.e. below the percolation threshold: particles with different chemical compositions and aspect ratio have been used. After poling, composites keep the polymeric matrix piezoelectricity. Upon magnetic field, ferromagnetic properties are exhibited by a hysteresis loop. A magnetoelectric coefficient of the same magnitude order than the one of ceramics has been measured on these composites remarkable for their low density and ductility.