



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par *Antoine Lonjon*
Le 2 juin 2010

Titre : NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR POLYMERE/NANOFILS METALLIQUES :
ELABORATION ET ANALYSE DES PROPRIETES PHYSIQUES

JURY

| | | |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| <i>Pr Jean-Louis Halary</i> | <i>ESPCI-Paris Tech</i> | <i>(Président du Jury)</i> |
| <i>Dr Gisèle Boiteux</i> | <i>CNRS Université de Lyon 1</i> | <i>(Rapporteur)</i> |
| <i>Pr Carmen Mijangos-Ugarte</i> | <i>CSIC-Madrid</i> | <i>(Rapporteur)</i> |
| <i>Pr Michel Goiran</i> | <i>Université de Toulouse</i> | <i>(Examineur)</i> |
| <i>Pr Colette Lacabanne</i> | <i>Université de Toulouse</i> | <i>(Examineur)</i> |
| <i>Dr Jean-Michel Bergerat</i> | <i>Airbus</i> | <i>(Examineur)</i> |
| <i>Dr Jean-Pierre Simonato</i> | <i>CEA</i> | <i>(Examineur)</i> |
| <i>Pr Philippe Demont</i> | <i>Université de Toulouse</i> | <i>(Directeur de thèse)</i> |

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *CIRIMAT/Physique des Polymères*
Directeur(s) de Thèse : *Pr. Philippe Demont*

Sommaire

| | |
|--|----------|
| Introduction | 5 |
| <hr/> | |
| Chapitre 1 - Etude Bibliographique | 7 |
| <hr/> | |
| I. Introduction | 7 |
| II. Phénomène de percolation | 7 |
| III. Particules conductrices | 10 |
| III.1. Faible facteur de forme | 10 |
| III.1.1. Noir de carbone | 10 |
| III.1.2. Poudres métalliques | 11 |
| III.2. Haut facteur de forme | 11 |
| III.2.1. Fibres et nanofibres de carbone | 11 |
| III.2.2. Nanotubes de carbone | 11 |
| III.2.3. Nanofils métalliques | 12 |
| III.2.3.1. Elaboration | 12 |
| III.2.3.1.1. « Template » positif | 12 |
| III.2.3.1.1.1. Méthode physique par PVD | 12 |
| III.2.3.1.1.2. Méthode chimique | 13 |
| III.2.3.1.2. « Template » négatif | 13 |
| III.2.3.1.3. Epitaxie | 13 |
| IV. Phénomène de transport électrique | 14 |
| IV.1. Systèmes homogènes | 15 |
| IV.1.1. Modèle de Mott - Conduction par saut à distances variables (VRH) | 15 |
| IV.1.2. Modèle d'Efros-Shklovskii - Conduction par saut au plus proche voisin (NNH) | 16 |
| IV.2. Systèmes hétérogènes - Modèle de Sheng | 16 |
| V. Propriétés des composites conducteurs à matrice polymère | 18 |
| V.1. Propriétés électriques | 18 |
| V.1.1. Composites à conductivité électrique élevée | 18 |
| V.1.2. Composites pour l'écoulement des charges électriques | 19 |
| V.2. Propriétés mécaniques | 20 |
| V.2.1. Résultats | 20 |
| V.2.2. Modélisation – Méthode d'homogénéisation | 21 |
| V.2.2.1. Modèle de Kerner | 21 |
| V.2.2.2. Modèle de Hashin et Shtrikman | 22 |

Chapitre 2 - Méthodes de caractérisation et d'analyse **24**

| | |
|---|----|
| I. Microscopie électronique | 24 |
| I.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 24 |
| I.2. Microscopie électronique à transmission en haute résolution (METHR) | 24 |
| I.3. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) : Zone de faibles pertes ou Valence Electron Energy Loss Spectroscopy (VEELS) | 24 |
| II. Analyse calorimétrique diatherme passive (ACD) | 26 |
| II.1. Dispositif et protocole expérimental | 26 |
| II.2. Thermogramme du P(VDF-TrFE) | 27 |
| III. Analyse mécanique dynamique (AMD) | 29 |
| III.1. Dispositif et protocole expérimental | 29 |
| III.2. Relaxations mécaniques | 31 |
| IV. Spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) | 32 |
| IV.1. Principe | 32 |
| IV.1.1. Etude des propriétés diélectriques | 33 |
| IV.1.2. Etude de la conductivité dynamique | 34 |
| IV.2. Dispositif et protocole expérimental | 35 |
| IV.3. Phénomènes de relaxation | 36 |
| IV.3.1. Observation des modes de relaxation diélectriques | 36 |
| IV.3.2. Analyse des phénomènes de relaxation | 37 |
| IV.3.3. Paramètres d'activation | 37 |
| IV.3.3.1. Comportement suivant la loi d'Arrhénius | 38 |
| IV.3.3.2. Comportement de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) | 38 |
| IV.4. Conduction électrique dans les solides désordonnés | 38 |

Chapitre 3 - Elaboration des nanofils et nanocomposites hybrides **41**

| | |
|--|----|
| I. Elaboration des nanofils | 41 |
| I.1. Choix du « template » : Membrane d'oxyde d'aluminium | 41 |
| I.2. Principe général de l'électrodéposition d'un métal | 42 |
| I.3. Méthode d'électrodéposition classique : nickel (Ni), cuivre (Cu) et cobalt (Co) | 43 |
| I.3.1. Exemple de l'électrodéposition du nickel | 44 |
| I.4. Méthode d'électrodéposition par complexation : Or (Au) et Argent (Ag) | 45 |
| I.4.1. Exemple de l'électrodéposition de l'or | 45 |
| II. Caractérisation des nanofils métalliques | 46 |
| II.1. Morphologie et géométrie | 46 |
| II.2. Analyse de la structure, de la texture et de la nanotexture | 48 |
| II.2.1. Structure et cristallinité des nanofils | 48 |
| II.2.2. Texture et composition chimique des nanofils : Nanotexture et structure de la surface des nanofils de nickel | 50 |
| III. Dispersion de nanofils métalliques dans une matrice polymère | 54 |
| III.1. Mise en œuvre des composites nanofils métalliques/P(VDF-TrFE) | 55 |
| III.1.1. Protocole d'élaboration | 55 |
| III.1.2. Etude de la dispersion | 56 |

Chapitre 4 - Influence des nanofils sur la structure statique et dynamique de la matrice polymère

58

| | |
|--|----|
| I. Etude de la structure physique | 58 |
| I.1. Températures de fusion et cristallisation | 58 |
| I.2. Taux de cristallinité | 61 |
| II. Etude des propriétés mécaniques | 62 |
| II.1. Déformation uni-axiale | 62 |
| II.2. Relaxation mécanique | 64 |
| III. Comportement diélectrique des nanocomposites en dessous du seuil de percolation ($p < p_c$) | 67 |
| III.1. Etude du comportement de la partie réelle de la permittivité | 67 |
| III.2. Influence des nanofils sur la dynamique moléculaire | 70 |
| IV. Discussion | 74 |
| IV.1. Evolution de la structure cristalline du P(VDF-TrFE) | 74 |
| IV.2. Evolution du taux de cristallinité | 75 |
| IV.3. Interactions physiques | 77 |

Chapitre 5 - Comportement électrique : du nanofil au nanocomposite

79

| | |
|--|----|
| I. Conductivité électrique des nanofils | 79 |
| I.1. Conductivité intrinsèque des nanofils : relation structure, nanotexture-conductivité électrique | 79 |
| I.1.1. Nanofils de nickel | 80 |
| I.1.2. Nanofils d'or et d'argent | 80 |
| I.2. Conductivité de nanofils pressés | 81 |
| I.2.1. Nanofils de nickel | 81 |
| I.2.2. Nanofils d'or et d'argent | 82 |
| II. Conductivité électrique des nanocomposites | 82 |
| II.1. Nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanofils de nickel | 83 |
| II.2. Nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanofils d'or | 85 |
| II.3. Nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanofils d'argent | 87 |
| III. Phénomènes de transport | 88 |
| III.1. Universalité de la percolation électrique – exposant critique | 88 |
| III.2. Dépendance en température de la conductivité électrique | 89 |
| III.2.1. Conductivité de courant continu σ_{dc} | 89 |
| III.2.2. Conductivité de courant alternatif σ_{ac} | 92 |
| IV. Discussions | 94 |
| IV.1. Influence de la mise en œuvre et morphologie de l'échantillon – Conductivité de surface | 94 |
| IV.2. Seuil de percolation - structure physique des particules et de la matrice | 96 |
| IV.3. Niveau de conductivité au-delà du seuil percolation | 99 |

| | |
|------------------------------------|------------|
| Conclusion | 101 |
| Références Bibliographiques | 104 |

Introduction

La conductivité électrique est un des paramètres essentiels dans les propriétés physiques d'un matériau. Dans le cas des structures aéronautiques, il est incontestable que cette propriété doit être la plus élevée possible afin de favoriser l'écoulement des charges électriques. Ces charges sont d'origine électrostatique, générées par le frottement de l'air ou bien constituent des courants électriques de forte intensité engendrés par la foudre. Ces écoulements de charges peuvent entraîner la dégradation des structures à faible conductivité électrique par claquage ou par une élévation excessive de la température provoquée par la dissipation d'une densité de courant importante.

Les composites structuraux utilisés dans l'industrie aéronautique sont constitués généralement d'une matrice polymère renforcée par des fibres de carbone. Ces composites présentent de très faibles niveaux de conductivité électrique du fait du caractère isolant de la matrice polymère. Pour résoudre le problème de l'écoulement des charges, il est absolument nécessaire d'augmenter la conductivité du composite tout en conservant les propriétés mécaniques intrinsèques de la matrice.

La récente maîtrise de l'élaboration de nanoparticules permet d'obtenir diverses géométries dans un large éventail de matériaux. Ces particules nanométriques peuvent présenter les caractéristiques intrinsèques des matériaux massifs constitutifs ou bien de nouvelles propriétés. Celles-ci ont naturellement trouvé un intérêt dans l'élaboration de nanocomposites. L'utilisation de charges nanométriques dans les composites devrait ainsi permettre d'égaliser, d'améliorer, voir de surpasser les propriétés des composites classiques tout en réduisant la quantité de charges utilisées.

C'est dans cette optique que les nanofils métalliques suscitent un intérêt comme charges conductrices. L'état des connaissances actuelles présente une littérature abondante en matière de synthèse et d'étude de l'objet mais relativement faible en ce qui concerne l'incorporation dans une matrice polymère¹⁻³.

Le principe innovant de dispersion de nanofils métalliques dans une matrice organique préfigure le nouveau concept de matériaux composites conducteurs faiblement chargés conservant les caractéristiques mécaniques hautes performances de la matrice polymère.

La réalisation de nanocomposites conducteurs faiblement chargés (<5 %vol) permet d'envisager un grand nombre d'applications dans divers domaines comme l'écoulement des charges électriques par le biais d'une structure composite conductrice, la réalisation d'une peau conductrice de même nature que le composite ou l'élaboration d'un revêtement conducteur. Du fait de ses applications potentielles en aéronautique, ce travail s'est effectué en collaboration avec Airbus et MapAero, dans le cadre du programme NACOMAT, avec le support financier de la DGCIS et du Conseil Régional Midi Pyrénées.

L'objectif de ce travail consiste à élaborer des nanocomposites conducteurs, ayant pour base une matrice polymère thermoplastique isolante en P(VDF-TrFE) faiblement chargée en nanofils métalliques. L'évolution des propriétés électriques, physico-chimiques et mécaniques seront étudiées en fonction de la quantité de nanofils ajoutés.

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique. Elle présente l'état des connaissances des particules conductrices connues et utilisées à ce jour, une introduction aux phénomènes de percolation et de transport électrique ainsi qu'une description des propriétés physiques des composites et nanocomposites réalisés avec ce type de charges conductrices.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différentes méthodes de caractérisation utilisées au cours de cette étude.

La matrice polymère P(VDF-TrFE), la synthèse des nanofils métalliques, la préparation et la mise en œuvre des nanocomposites seront présentées dans le troisième chapitre.

Les différentes modifications générées par l'incorporation de nanofils dans la matrice, révélées par les études de la stabilité physique, des propriétés mécaniques et des relaxations diélectriques seront présentées et discutées dans le quatrième chapitre.

Le dernier chapitre est entièrement consacré à la caractérisation de la conductivité électrique des nanofils et des nanocomposites élaborés. L'étude de la résistivité surfacique complète l'étude des propriétés électriques des composites. L'influence de la nature, la taille et la géométrie des particules conductrices sur les propriétés finales des nanocomposites seront discutées.

Chapitre 1 - Etude Bibliographique

I. Introduction

La problématique de l'obtention d'un composite conducteur à matrice polymère n'est pas récente. L'élaboration d'adhésifs conducteurs⁴ illustre la première solution proposée pour augmenter significativement la conductivité électrique d'une matrice polymère (epoxy). Dans ce cas, des particules conductrices métalliques (Ag, Ni, Au, Pd et In) de dimensions microniques sont incorporées dans la matrice avec des taux de charge avoisinants 20 %vol. Ce fort taux de charge modifie les propriétés de la matrice. En plus d'augmenter la conductivité, le poids du composite final approche celui du métal et les propriétés mécaniques sont dégradées. Afin d'alléger le composite final, des charges microniques de noir de carbone ont remplacé le métal⁵ mais la problématique mécanique persiste et la conductivité demeure inférieure aux charges métalliques. Dans le même souci d'allègement, les polymères conducteurs tels que le polypyrrole ont été insérés dans une matrice epoxy⁶ et présentent des niveaux de conductivité proches du noir de carbone pour un taux de charge équivalent.

Il est possible de jouer sur deux paramètres pour élaborer un composite conducteur. La géométrie de la charge conductrice qui déterminera le taux de charge et la nature du matériau constitutif de la charge qui fixera le niveau de conductivité final.

II. Phénomène de percolation

Le phénomène de percolation électrique est une notion incontournable dans l'étude et la réalisation de composites conducteurs, mais ce phénomène illustre plus largement un processus physique qui décrit pour un système quelconque, une transition d'un état vers un autre. Dans notre cas, il s'agit d'un système isolant vers un système conducteur. La transition s'effectue au-delà d'un seuil critique appelé : seuil de percolation. Il existe un grand nombre de modèles statistiques qui décrivent ce phénomène général. Dans le cas de la conduction électrique, Kirkpatrick⁷ puis Balberg⁸ ont proposé des modèles qui prennent en compte la géométrie des particules conductrices et la notion de volume exclu entre celles-ci.

Le modèle énoncé par Kirkpatrick⁷ et repris par Stauffer⁹ suit une loi de puissance dans laquelle intervient la dimensionnalité du milieu et permet de décrire la conductivité au-delà du seuil de percolation.

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

Où σ est la conductivité du mélange, σ_0 est la conductivité des particules conductrices, p est la fraction volumique de particules, p_c est la fraction volumique au seuil de percolation et t est l'exposant critique décrivant la dimensionnalité du système ($t=1,1-1,3$ pour 2D et $t=1,6-2$ pour un système 3D).

La théorie du volume exclu de Balberg et Binenbaum⁸ dans un système tridimensionnel décrit le phénomène de percolation et montre l'influence du facteur de forme sur la valeur de la fraction volumique nécessaire pour atteindre le seuil de percolation. Le volume exclu d'un objet est défini comme le volume autour duquel le centre d'un objet identique ne peut appartenir ; l'interpénétration de ces objets est par conséquent interdite. Ce modèle différencie les objets sphériques et les bâtonnets en forme de cylindre.

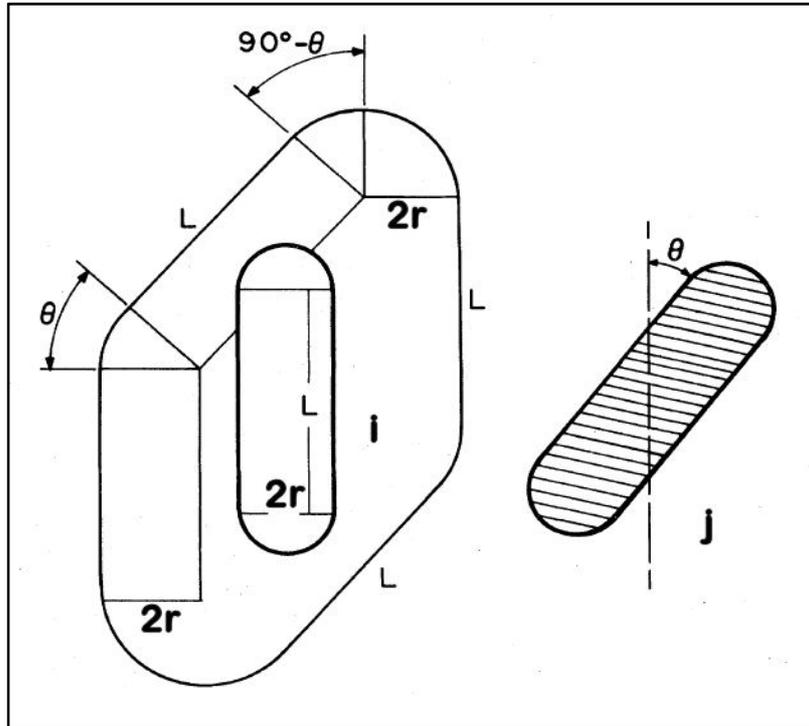


Figure 1 – Les bâtonnets i et j de longueur L et largeur 2r forment un angle θ . Le volume exclu est défini par le volume décrit par le centre du bâtonnet j jusqu'à ce que ce bâtonnet j entre en contact avec le bâtonnet i.

Les bâtonnets sont des objets dont le facteur de forme (rapport de la longueur sur le diamètre L/r) est largement supérieur à 1 ($L/r \gg 1$). Pour la détermination du seuil de percolation, le volume exclu de ces bâtonnets est assimilé à un cylindre fermé aux deux extrémités par deux demi-sphères et est donné par l'expression suivante :

$$V_{exc} = \frac{32}{3} \pi r^2 + 8\pi L r^2 + 4L^2 r \langle \sin \theta \rangle \quad \text{Équation 2}$$

Où θ est l'angle entre deux bâtonnets et $\langle \sin \theta \rangle$ est caractéristique du degré d'alignement des bâtonnets. Pour une orientation aléatoire des bâtonnets, $\langle \sin \theta \rangle$ est égal à $\pi/4$. L'équation 2 peut alors s'écrire :

$$V_{exc} = \pi L^2 r = \frac{L}{r} V_{\text{bâtonnet}} \quad \text{Équation 3}$$

Au seuil de percolation V_{exc} est constant. Lorsque les bâtonnets ($L \gg R$) sont orientés aléatoirement, la valeur du volume exclu critique V_{exc} est comprise entre 1,4 et 1,8^{10, 8}.

$$V_{exc} = \frac{L}{r} V_{bâtonnet} N_c = \frac{L}{r} f_c = 1,6 \pm 0,2 \quad \text{Équation 4}$$

Où N_c est la concentration critique de bâtonnets et f_c la fraction volumique critique au seuil de percolation. Cette relation n'est valable que pour des particules de hauts facteurs de forme et permet de prédire le taux charge nécessaire pour obtenir le seuil de percolation lorsque l'on connaît la valeur du facteur de forme des particules.

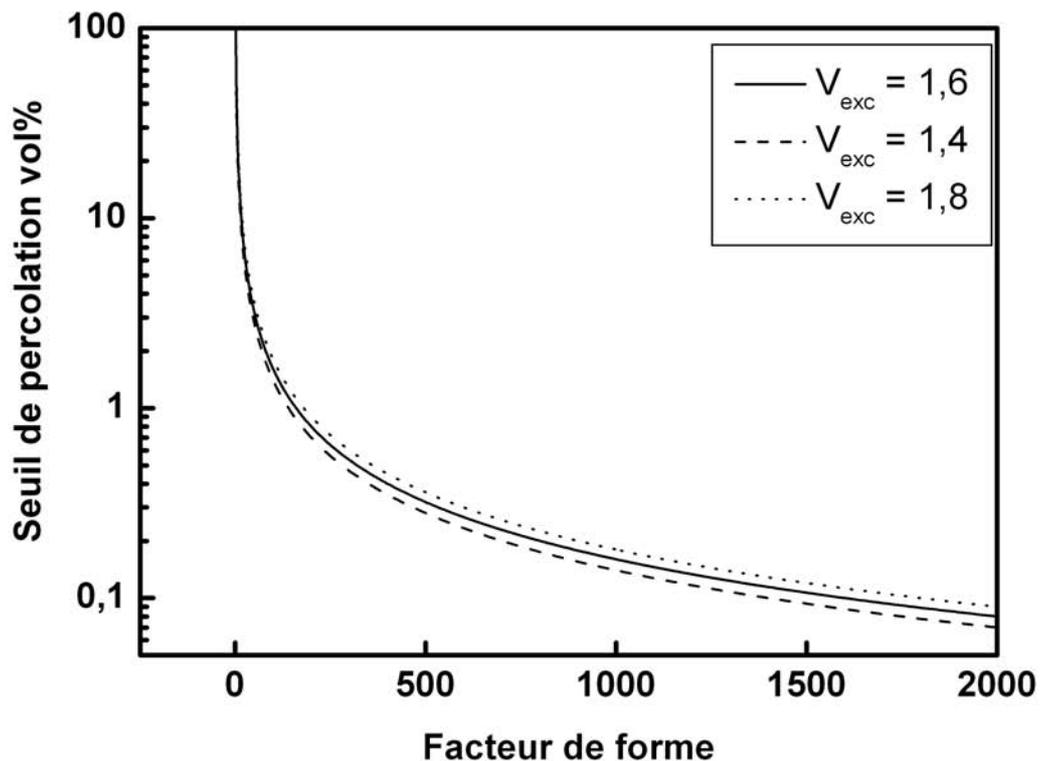


Figure 2 – Pourcentage volumique théorique calculé pour obtenir le seuil de percolation en fonction du facteur de forme des particules conductrices (valable pour les cas où $L \gg r$).

La Figure 2 montre l'influence du facteur de forme sur la valeur du seuil de percolation.

Dans le cas de sphères de rayon r , le volume exclu critique s'écrit :

$$V_{exc} = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 8V_{sphère} \quad \text{Équation 5}$$

Pour un milieu isotrope, le volume critique est fonction de la concentration critique volumique de sphères N_c :

$$V_{sphère\ critique} = V_{sphère} \times N_c = 0,35 \quad \text{Équation 6}$$

Le volume exclu critique peut donc s'écrire :

$$V_{exclu\ critique} = 8 V_{sphère\ critique} \approx 2,8 \quad \text{Équation 7}$$

Cette valeur n'est obtenue que dans le cas d'objets « sphériques » répartis de façon aléatoire dans la matrice.

III. Particules conductrices

Le facteur de forme est le paramètre géométrique déterminant pour l'élaboration de composites conducteurs et la détermination de la quantité minimale de charges à introduire pour atteindre le seuil de percolation. C'est pourquoi, il convient de classer les charges conductrices en deux catégories. Les particules de faible facteur de forme et les particules de haut facteur de forme.

III.1. Faible facteur de forme

Cette catégorie comporte les charges conductrices dont la valeur de la largeur est équivalente à celle de la longueur. Il s'agit de particules dont la géométrie est proche de la sphère.

III.1.1. Noir de carbone

Le noir de carbone est actuellement la particule conductrice la plus utilisée dans l'élaboration de composites et nanocomposites conducteurs. Il est possible d'obtenir une grande variété de grade en fonction de la distribution des tailles des particules. Le prix de revient relativement faible pour ce type de charge, accentue son attractivité. Actuellement, il est possible de disposer d'une granulométrie allant de quelques dizaines de nanomètres jusqu'au micromètre. Le noir de carbone possède l'avantage d'avoir une faible densité proche de la matrice polymère, ce qui permet d'obtenir des taux de charge massiques proches des taux de charge volumiques. Le noir de carbone se présente sous la forme d'une poudre constituée de particules quasi-sphériques. A l'échelle nanométrique, la réalisation de composites génère de nouvelles difficultés telles que l'obtention d'une dispersion homogène de ces particules dans une matrice polymère¹¹. Une dispersion hétérogène entraîne la formation de zones dépourvues de polymère au cœur des agrégats. Ces inhomogénéités induisent des erreurs dans les calculs de masses volumiques ainsi que des hétérogénéités dans la distribution de tailles de particules¹². Ces agrégats peuvent atteindre ou dépasser le micromètre, ce qui influence la forme des particules et par conséquent la quantité de noir de carbone nécessaire pour atteindre le seuil de percolation. Le carbone graphite possède une conductivité intrinsèque élevée de $6,1 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-1}$. Cette valeur confirme l'intérêt de ce type de charge pour la réalisation de nanocomposites conducteurs.

III.1.2. Poudres métalliques

Les composites contenant des particules métalliques dans leur composition, sont élaborés dans l'objectif d'obtenir un niveau de conductivité maximal. En effet, les métaux présentent à température ambiante les propriétés de conductivité intrinsèques les plus élevées. La géométrie ainsi que la granulométrie des poudres sont relativement similaires à celles obtenues avec le noir de carbone. Il existe aussi des similitudes dans les problématiques d'homogénéisation et de dispersion des particules nanométriques. Les métaux utilisés sont choisis en raison de leur conductivité élevée (cuivre, nickel, étain) et de leur résistance à l'oxydation (or et argent). La conductivité électrique moyenne de ce type de charge est de l'ordre de 10^7 S.m^{-1} .

III.2. Haut facteur de forme

Le concept de haut facteur de forme découle du lien entre le phénomène de percolation électrique et le volume exclu établi par Balberg⁸. Les particules de haut facteur de forme doivent nécessairement présenter une dimension spatiale très largement supérieure aux deux autres.

III.2.1. Fibres et nanofibres de carbone

Les fibres de carbone sont introduites dans une matrice polymère pour améliorer les propriétés de conductivité électrique. La grande majorité de ces fibres est obtenue par segmentation de longues fibres de carbone utilisées dans la réalisation de composites epoxy/fibres de carbone. Il est également possible de réaliser des nanofibres de carbone par dépôt chimique en phase vapeur (Catalytic Chemical Vapor Deposition - CCVD). La conductivité de ces fibres est du même ordre de grandeur que le graphite soit 10^4 S.m^{-1} .

III.2.2. Nanotubes de carbone

Il existe différentes méthodes de synthèse de nanotubes de carbone (NTC). Ces méthodes permettent d'obtenir différents types de nanotube possédant un nombre de parois variable. La méthode par CCVD d'une réduction d'une solution solide¹³ sous atmosphère de méthane permet d'obtenir de grandes quantités de nanotubes avec des pourcentages de carbone sous forme de NTC de plus de 90%. Il existe aujourd'hui des solutions pilotes industrielles qui permettent d'imaginer des productions de grande échelle et des diminutions importantes des coûts de ce type de charge.

Les propriétés physiques d'un nanotube de carbone individuel sont exceptionnelles. Pour l'élaboration de composites, la propriété la plus singulière du nanotube de carbone est son facteur de forme élevé. Il est par exemple possible d'obtenir par CCVD, des nanotubes possédant des facteurs de forme proches de 10 000. Cette propriété alliée à une conductivité

électrique intrinsèque élevée (environ 10^5 S.m^{-1}) font du nanotube de carbone un candidat naturel à la réalisation de nanocomposites conducteurs faiblement chargés.

III.2.3. Nanofils métalliques

Les nanofils métalliques possèdent deux caractéristiques primordiales pour l'élaboration de nanocomposites conducteurs faiblement chargés. Le facteur de forme des nanofils est élevé (ratio 10-200), ce qui permet d'imaginer l'obtention de seuils de percolation pour de faibles quantités de charge conductrice. Ces nanofils étant métalliques, il est alors possible de concevoir que ces particules possèdent la conductivité intrinsèque du métal qui les constitue.

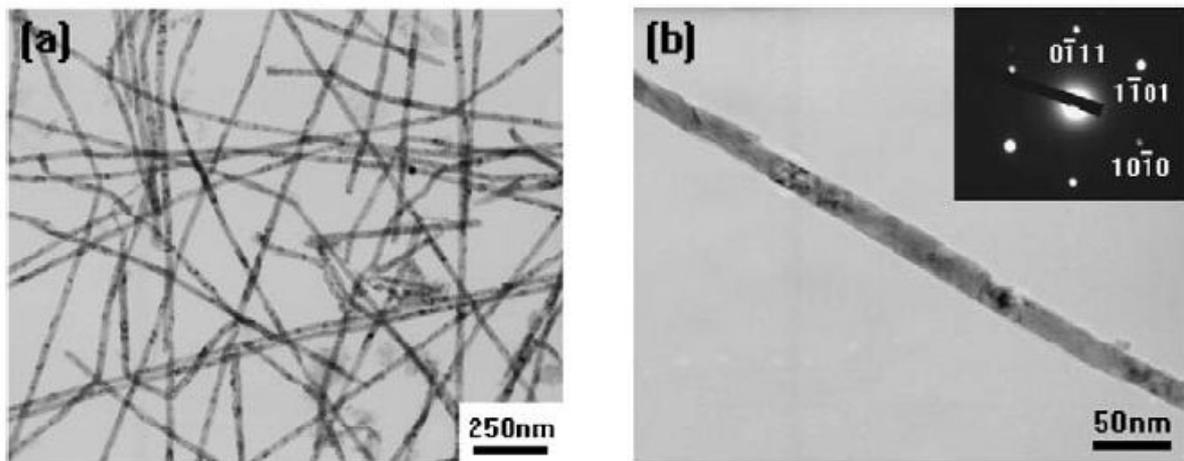


Figure 3 – Images réalisées¹⁴ par MET et diagrammes de diffraction des électrons obtenus pour des nanofils de cobalt, élaborés par « template » négatif.

III.2.3.1. Elaboration

III.2.3.1.1. « Template » positif

Cette technique est basée sur l'utilisation d'un support possédant un haut facteur de forme (NTC par exemple) que l'on recouvre de métal : « template » positif^{15, 16}. L'objectif étant de conserver le haut facteur de forme du nanotube et d'ajouter la conductivité du métal en surface.

III.2.3.1.1.1. Méthode physique par PVD

La méthode PVD (Physical Vapor Deposition) consiste à arracher les atomes de métal de la cible sous l'effet d'un faisceau d'électrons ou d'une pulvérisation cathodique et de déposer ces atomes de métal sur le substrat (NTC). Cette technique permet d'obtenir des nanofils métalliques de haut facteur de forme. Il est ainsi possible de déposer différents types de

métaux en surface. Cette méthode présente l'inconvénient de travailler en faible quantité avec des NTC isolés.

III.2.3.1.1.2. Méthode chimique

Cette méthode de dépôt électrochimique auto catalytique¹⁷⁻²⁰ consiste à faire croître chimiquement une couche de métal à la surface du nanotube de carbone par une succession d'étapes en solution :

- Oxydation des NTC multi parois (chimiquement)
- Fixation des particules métalliques de catalyseur à la surface des NTC
- Réduction du métal en solution au contact des particules de catalyseur
- Croissance de la couche métallique

L'épaisseur de la couche de métal est proportionnelle au temps d'exposition dans la solution lors de la dernière étape. Les nanofils métalliques obtenus présentent un haut facteur de forme et différents métaux peuvent être déposés. La mise en œuvre en solution est relativement aisée. La difficulté principale de cette technique réside dans l'obtention d'une solution de NTC dispersés, nécessaire pour la première étape.

III.2.3.1.2. « Template » négatif

Le métal est déposé par voie électrochimique dans une membrane poreuse d'alumine réalisée par anodisation (AAO : Anodic Aluminum Oxide). La géométrie des fils élaborés est conférée par le support poreux constitué de canaux de diamètre nanométrique.

Cette technique¹⁴ produit des fils de haut facteur de forme et de taille homogène. La synthèse s'effectue en solution et permet l'obtention de nanofils en grande quantité. La géométrie et les quantités produites sont liées à la géométrie du « template ».

III.2.3.1.3. Epitaxie

Il s'agit d'une croissance cristalline en solution d'un germe métallique dans une direction privilégiée. Cette technique est maîtrisée pour un seul type de métal : l'argent. Les ions métalliques présents en solution sont réduits au contact d'un germe. La croissance épitaxiale dans une direction privilégiée est assurée par un polymère (PolyVinylPyrrolidone - PVP), appelé agent d'encapsulation. Cette technique²¹ produit des fils en quantité remarquable mais les nanofils recueillis restent recouverts de PVP.

IV. Phénomène de transport électrique

Les mécanismes de conduction et plus particulièrement de transport de charges sont parfaitement identifiés dans le cas des solides ordonnés. Les propriétés électriques résultent de la répartition des électrons dans les bandes d'énergie.

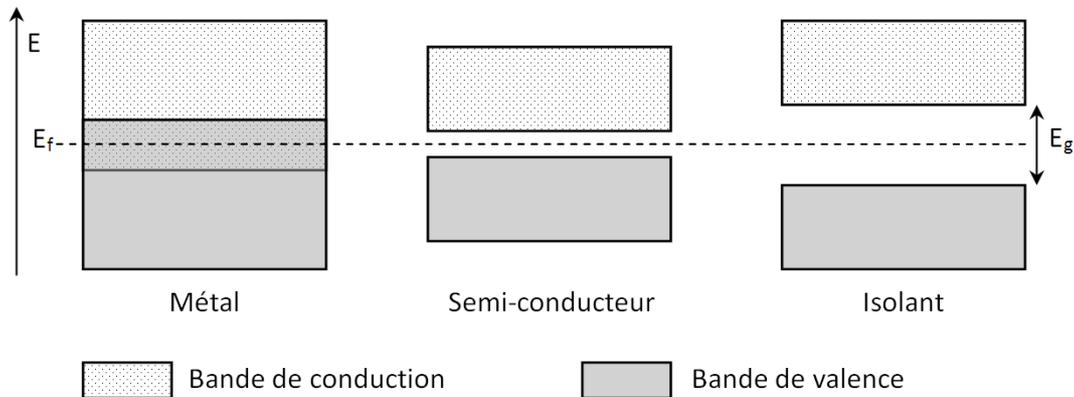


Figure 4 – Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant à T = 0 K

Dans les métaux (conducteurs), la bande de conduction (BC) et la bande d'énergie de valence (BV) se chevauchent. Les électrons peuvent alors se déplacer de proche en proche entre les atomes.

Dans les isolants, la hauteur de la bande interdite séparant la bande de conduction (BC) de la bande de valence (BV) est importante ($E_g \approx 5$ eV). Il n'y a pas de niveau d'énergie accessible pour les électrons, la conduction est impossible.

Dans les semi-conducteurs, la hauteur de la bande interdite est plus faible ($E_g \approx 1-3$ eV). La conduction reste faible et augmente significativement avec la température.

Les matériaux conducteurs possèdent une conductivité liée à la mobilité et au nombre de porteurs de charge :

$$\sigma = nq\mu \quad \text{Équation 8}$$

Où n représente la densité de porteurs de charge, q la charge élémentaire et μ la mobilité des porteurs.

Dans un métal, les états électroniques sont délocalisés sur l'ensemble de la structure cristalline. Le transport de charges y est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température, provoquant la diffusion des porteurs de charge. Par conséquent, le nombre de porteurs de charge reste constant mais la conductivité augmente lorsque la température diminue parce que la mobilité augmente. Dans un semi-conducteur, on observe le phénomène contraire. Les seuls porteurs de charge libres existants proviennent de l'excitation thermique d'électrons avec une énergie supérieure à celle du gap. Leur nombre

décroît exponentiellement à basses températures et la conductivité diminue donc de manière exponentielle avec la décroissance de la température.

$$\sigma \propto \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2k_b T}}$$

Équation 9

Pour les composites conducteurs à matrice polymère, la structure électronique est plus complexe car le matériau final est constitué de particules conductrices noyées dans une matrice isolante. Le système est alors considéré comme un solide désordonné à l'échelle macroscopique. A cause du désordre existant, les états électroniques ne peuvent plus être considérés comme délocalisés et les électrons occupent alors des états localisés dans la bande interdite et proches du niveau Fermi. Selon Anderson les états électroniques peuvent être décrits par des fonctions d'onde localisées dans l'espace avec une longueur de localisation ξ . Le transport de charge dans les solides désordonnés peut s'effectuer suivant les mécanismes suivants :

- Mécanisme de saut (hopping) entre états localisés (ou sites disponibles) situés aux abords proches du niveau de Fermi) au-dessus d'une barrière de potentiel et généralement assisté par les vibrations du réseau (phonons). Les sauts peuvent avoir lieu entre les plus proches voisins (modèle HNN : « Hopping to nearest neighbours ») ou à distance variable (modèle VRH : « Variable range hopping ») pour lesquels on minimise l'énergie de saut mise en jeu par l'optimisation de la longueur du saut. Ces mécanismes sont généralement observés dans le domaine des basses températures.
- Mécanisme par effet tunnel (modèle QMT : « Quantum Mechanical Tunneling ») où le porteur de charge traverse par effet tunnel une barrière de potentiel séparant deux sites localisés et associés par paires. Ce transfert de charge est aussi observé à très basse température.
- Mécanisme de sauts assistés par phonons entre états d'énergie localisés des queues de bande (associés au désordre). La conductivité observée est alors thermiquement activée.

IV.1. Systèmes homogènes

IV.1.1. Modèle de Mott – Conduction par saut à distances variables (VRH)

Le modèle de Mott²² décrit le cas de la localisation des états électroniques autour du niveau de Fermi, E_F , avec une décroissance exponentielle de la fonction d'onde du porteur de charge. Ces états localisés sont répartis de façon homogène et isotrope et le système paraît homogène à toutes les échelles. La seule échelle de longueur à prendre en compte est la longueur de localisation ξ . Comme décrit précédemment, le transport de charges s'effectue par sauts entre états localisés. Mott, dans son modèle ne prend pas en compte les interactions entre porteurs de charge, supposées négligeables. La dépendance en

température de la conductivité électrique macroscopique dans les solides désordonnés s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma} \quad \text{Équation 10}$$

σ_0 est une constante, $\gamma = \frac{1}{1+d}$ est un exposant dont la valeur est fonction de la dimensionnalité du système d (1,2 ou 3). T_0 est la température caractéristique de Mott. Pour la dimension 3, cette température T_0 a pour expression :

$$T_0 = \frac{18}{k_B \xi^3 N(E_F)} \quad \text{Équation 11}$$

ξ est la longueur de localisation et $N(E_F)$ est la densité d'états localisés au niveau de Fermi.

IV.1.2. Modèle d'Efros et Shklovskii – Conduction par saut au plus proche voisin (NNH)

Lorsque les densités de porteur sont élevées, les interactions entre électrons ne peuvent plus être négligées à partir d'une certaine température. Le modèle d'Efros et Shklovskii^{23, 24} reprend le modèle de Mott en tenant compte des interactions coulombiennes. Du fait de ces interactions entre porteurs, la densité d'états localisés s'annule au niveau de Fermi avec une forme parabolique (Coulomb gap). La formation de cette bande interdite modifie l'expression de la conduction par saut à distance variable :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Équation 12}$$

où $T_0 = \frac{2,8e^2}{k_B \xi \varepsilon_0 \varepsilon}$ est la température caractéristique d'Efros et Shklovskii et ε la permittivité diélectrique effective du milieu.

IV.1.3. Systèmes hétérogènes - Modèle de Sheng

Le modèle de désordre hétérogène a été introduit par Sheng²⁵ pour décrire la conduction dans un milieu granulaire où des grains (métalliques) très conducteurs sont dispersés dans une matrice désordonnée isolante. Les zones désordonnées apparaissent comme des barrières isolantes qui gouvernent les propriétés de conductivité macroscopique. Ce modèle de grains conducteurs et de barrières isolantes est tout fait représentatif des hétérogénéités que l'on peut observer dans les nanocomposites à matrice polymère. Lorsque la fraction volumique des grains est faible, les grains sont isolés et les électrons peuvent passer à travers les barrières isolantes par effet tunnel entre grains conducteurs. Dans ce modèle, la

dimension des grains et la distance moyenne entre grains interviennent en tant qu'échelles de longueurs s'ajoutant à la longueur de localisation.

Le modèle CELT (« Charging Energy Limited Tunneling ») est le premier modèle de désordre hétérogène développé par Sheng dans lequel la conductivité est limitée par l'énergie électrostatique de charge de la capacité formée par deux grains conducteurs séparés par la barrière isolante. Le modèle CELT repose par conséquent sur l'hypothèse où l'énergie de charge E_c est supérieure à l'énergie thermique $k_B T$. Cette condition est d'autant plus facilement réalisée, que les grains sont de dimensions réduites devant la hauteur des barrières isolantes. Le transport par effet tunnel entre les grains conducteurs, est alors décrit par une dépendance en température de la conductivité de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Équation 13}$$

L'expression établie par le modèle CELT est identique à celle donnée par le modèle d'Efros et Shklovskii.

Sheng²⁶ montre que, dans le cas où la distance entre les grains conducteurs est faible et l'énergie thermique $k_B T$ est supérieure à l'énergie de charge (énergie correspondant à l'ajout ou le retrait d'un électron du grain conducteur) le mouvement des électrons à l'intérieur des grains fait varier la différence de potentiel entre les grains conducteurs. Les sauts entre gains conducteurs s'effectuent alors sans excitation thermique mais par fluctuation thermique du potentiel électrique. La conductivité électrique s'écrit alors sous la forme :

$$\sigma = \sigma_t e^{\left(-\frac{T_t}{T+T_s}\right)} \quad \text{Équation 14}$$

où σ_t est une constante qui décrit la conductivité à très basse température, T_t est la température à laquelle les fluctuations thermiques deviennent suffisamment grandes pour permettre aux porteurs de charge de franchir la barrière de potentiel et T_s est la température en dessous de laquelle l'effet tunnel est indépendant des fluctuations thermiques. A haute température, la conduction est thermiquement activée alors qu'à basse température, les électrons transitent par effet tunnel et la conductivité devient quasiment indépendante de la température.

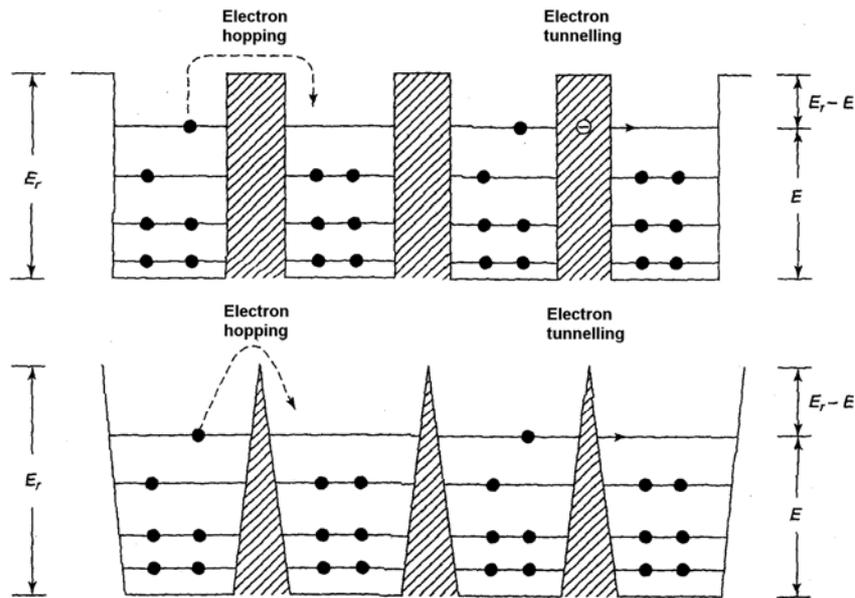


Figure 5 – Transport de charges par effet tunnel et par saut

V. Propriétés des nanocomposites conducteurs à matrice polymère

La définition de composite conducteur est une notion vaste qui rassemble l'ensemble des mélanges réalisés à partir de polymères contenant des charges conductrices. Cette définition peut être affinée en distinguant les propriétés qui sont mises en avant pour la réalisation du composite final. L'apparition des nanoparticules (cf.III) a permis de susciter un intérêt nouveau pour l'élaboration de composites conducteurs. En effet, les nanoparticules conductrices laissent entrevoir de nouvelles applications ainsi que de nouvelles propriétés. On peut raisonnablement penser que des particules de taille comparable à la dimension spatiale des molécules de la matrices seront beaucoup mieux intégrées et permettront d'éviter les phénomènes d'hétérogénéité de module mécanique à l'échelle micronique. Et par là même, de limiter la fragilisation engendrée par l'introduction des charges.

V.1. Propriétés électriques

En fonction du type de charge conductrice utilisée, le niveau de conductivité électrique atteint par les nanocomposites est assez variable. Il est possible de classer les nanocomposites à matrice polymère en deux groupes distincts.

V.1.1. Composites à conductivité électrique élevée

Pour des applications, il est possible qu'un niveau de conductivité élevé soit le critère décisif et que les propriétés mécaniques deviennent secondaires. Il s'agit par exemple du cas des adhésifs conducteurs qui n'entrent pas dans la fabrication de pièces structurales mais doivent

privilégier la facilité d'utilisation ainsi que la conductivité. L'introduction de nanoparticules de métal a permis de retravailler les anciennes formulations à base de particules microniques. Les différents résultats obtenus ont montré que l'utilisation de charges métalliques nanométriques n'améliore pas²⁷ la conductivité finale, et ne modifie pas le taux de charge utilisée²⁸. Indépendamment de la dimension nanométrique ou micronique des particules, le seuil de percolation se situe aux alentours de 16 %vol^{29, 30} pour des particules sphériques. Ce qui est en accord avec le modèle théorique de sphères dispersées de Scher³¹.

L'essentiel du poids du composite final est directement lié à la quantité de particules métalliques introduite pour atteindre le seuil de percolation électrique. Le niveau de conductivité maximal obtenu est de l'ordre de 10^2 S.m^{-1} . Forster obtient ce résultat avec des particules d'or³² et Alvarez³³ dans le cas de particules de cuivre mais pour des matrices polymère différentes.

Au-delà de ces taux de charge, il est très difficile de garantir une dispersion homogène dans la totalité du volume. Dans ce cas, des chemins percolants composés d'agglomérats de particules, en contact les uns avec les autres et dépourvues de polymère peuvent apparaître dans la matrice. Ce type de mélange hétérogène réalisé dans les colles conductrices (30 %vol), permet d'atteindre des conductivités supérieures de l'ordre de 10^5 S.m^{-1} . Dans ce cas, il ne s'agit pas de la conductivité d'un composite, mais de celle d'un amas continu de particules d'argent.

V.1.2. Composites pour l'écoulement des charges électriques

Ce type de composite est le plus souvent effectué à partir de charges nanométriques de la famille du carbone. Cette catégorie comporte deux grandes familles de nanocomposites : les composites fortement chargés en noir de carbone nanométrique^{11, 29, 30} et les composites faiblement chargés en nanofibres de carbone (NFC)^{34, 35} ou en nanotubes de carbone^{36, 37}. Le haut facteur de forme de ces particules permet d'obtenir une fraction volumique inférieure à 5% et des conductivités volumiques de 10^{-1} S.m^{-1} . Il existe une grande disparité dans la valeur du seuil de percolation, ces larges fluctuations sont essentiellement dues à des différences d'homogénéité des dispersions. Les quelques études traitant de l'incorporation de nanofils métalliques^{1-3, 38}, présentent des seuils de percolation très bas (environ 2 %vol) et des valeurs de conductivité limitées par le choix du matériau constitutif et son oxydation de surface. Les valeurs de conductivité obtenues avec les différentes charges conductrices de haut facteur de forme sont proches des semi-conducteurs les plus performants. Ces résultats très encourageants montrent que cette technologie peut être utilisée pour améliorer l'écoulement des charges électrostatiques dans les matériaux composites conducteurs.

V.2. Propriétés mécaniques

V.2.1. Résultats

Il existe très peu de travaux concernant l'élaboration des nanocomposites conducteurs qui étudient en parallèle l'évolution des performances mécaniques. La multitude de travaux réalisés sur les propriétés mécaniques avec la nano silice³⁹ et les nano argiles montrent les grandes tendances dans ce domaine⁴⁰. Des études basées sur l'ajout de NTC⁴¹, ont surtout montré une rigidification^{42, 40} de la matrice liée à la diminution de la plasticité et une fragilisation pour de fort taux de charge (Figure 6).

Des études⁴³ ont été réalisées afin de lier l'influence de la taille de particules de même nature chimique à la variation de Tg d'une epoxy. Des particules d'argent, de silice et de noir de carbone montrent une tendance identique de la diminution de la valeur de Tg pour l'utilisation de tailles nanométriques par rapport aux tailles microniques. Keshoju⁴⁴ et Denver^{45, 46} insèrent de faibles quantités de nanofils de nickel dans un PDMS et remarquent un comportement similaire. Le facteur de forme élevé des nanofils entraîne une légère amplification du phénomène de rigidification déjà observé pour des particules sphériques.

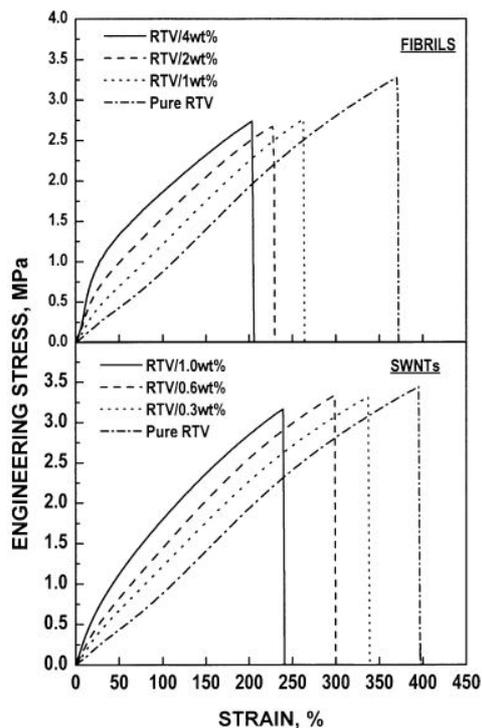


Figure 6 – Courbes de contrainte-déformation de nanocomposites silicone/NFC et silicone/CNT

Dans le cas des nanocomposites conducteurs faiblement chargés, les modifications en matière de propriétés mécaniques sont relativement faibles, voire nulles. Ce résultat est un point positif pour les particules conductrices de haut facteur de forme (NFC, CNT), car cela signifie

qu'à faible taux de charge, on peut obtenir un nanocomposite conducteur tout en préservant les propriétés mécaniques intrinsèques de la matrice polymère.

V.2.2. Modélisation – Méthodes d'homogénéisation

Comme nous l'avons souligné précédemment, lorsque l'on ajoute des particules dans un matériau pour améliorer la conductivité électrique, on modifie les propriétés mécaniques. L'importance de cette modification est directement liée à la quantité de particules introduites ainsi qu'à la différence de module mécanique entre la matrice et les particules.

Une simple loi de mélange appliquée au module mécanique se contente d'effectuer une moyenne des modules en fonction de la fraction volumique de chacun. Ce modèle atteint rapidement ses limites et nécessite d'être amélioré. Un grand nombre d'études⁴⁷⁻⁵⁰ théoriques et expérimentales à partir des travaux de Voigt et Reuss concernent la modélisation des propriétés mécaniques des composites particulaires. Dans ces modèles, les composites sont considérés comme des systèmes homogènes s'appuyant sur les hypothèses suivantes:

- La taille des particules doit être suffisamment réduite par rapport aux propriétés macroscopiques étudiées.
- Les particules doivent être dispersées aléatoirement pour avoir un composite isotrope à l'échelle macroscopique.
- Le système est considéré comme infiniment dilué : les particules ne sont pas en contact.
- Absence d'interaction entre la matrice et les particules.
- Le composite est macroscopiquement isotrope et homogène en terme de module.

A partir des postulats ci-dessus, il existe un certain nombre de modèles mécaniques prédictifs. Ils permettent de relier les propriétés intrinsèques des constituants à celles du composite final. Dans le cas du module de cisaillement, deux approches permettent de modéliser le module du composite final.

V.2.2.1. Modèle de Kerner

Kerner⁵⁰ propose un modèle multiphasique qui peut être ramené à deux phases. Les particules sont supposées sphériques et dispersées aléatoirement (absence d'agrégat). Le module mécanique du composite peut s'exprimer de la façon suivante :

$$G_c = G_m \frac{\frac{\phi G_p}{(7-5\nu_m)G_m + (8-10\nu_m)G_p} + \frac{(1-\phi)}{15(1-\nu_m)}}{\frac{\phi G_m}{(7-5\nu_m)G_m + (8-10\nu_m)G_p} + \frac{(1-\phi)}{15(1-\nu_m)}} \quad \text{Équation 15}$$

Avec ϕ la fraction volumique de particules, G_c le module du composite, G_p le module des particules, G_m le module de la matrice et ν_m le coefficient de Poisson de la matrice. Les équations de Halpin-Tsai⁴⁸ introduisent un formalisme d'écriture utilisant des opérateurs, ce qui permet de simplifier l'équation de Kerner.

$$G_c = G_m \frac{1+\zeta\eta\phi}{1-\eta\phi} \quad \text{Équation 16}$$

$$\text{Avec } \zeta = \frac{7-5\nu_m}{8-10\nu_m} \quad \eta = \frac{M_R-1}{M_R+\zeta} \quad \text{et } M_R = \frac{G_p}{G_m}.$$

V.2.2.2. Modèle de Hashin et Shtrikman

Le principe variationnel de Hashin et Shtrikman⁴⁹ fixe des bornes entre lesquelles varie le module effectif du composite. Ce modèle est très utilisé dans la prédiction des propriétés mécaniques de matériaux composites. Il permet de fournir une estimation acceptable des modules effectifs du composite final lorsque le ratio des modules des constituants est élevé. Les deux équations définissant les limites inférieures et supérieures sont les suivantes :

$$G_c^{up} = G_p + \frac{1-\phi}{\frac{1}{G_m-G_p} + \frac{6\phi(K_p+2G_p)}{5G_p(3K_p+4G_p)}} \quad \text{Équation 17}$$

$$G_c^{low} = G_m + \frac{\phi}{\frac{1}{G_p-G_m} + \frac{6(1-\phi)(K_m+2G_m)}{5G_m(3K_m+4G_m)}} \quad \text{Équation 18}$$

Avec ϕ la fraction volumique de particules, G_c le module de cisaillement du composite, G_p le module de cisaillement des particules, G_m le module de cisaillement la matrice et K_p le module de compression des particules et K_m le module compression de la matrice. Ces deux modules pouvant être déduits du module d'élasticité à partir du coefficient de Poisson :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{et} \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad \text{Équation 19}$$

E étant le module d'élasticité du matériau et ν le coefficient de Poisson du matériau.

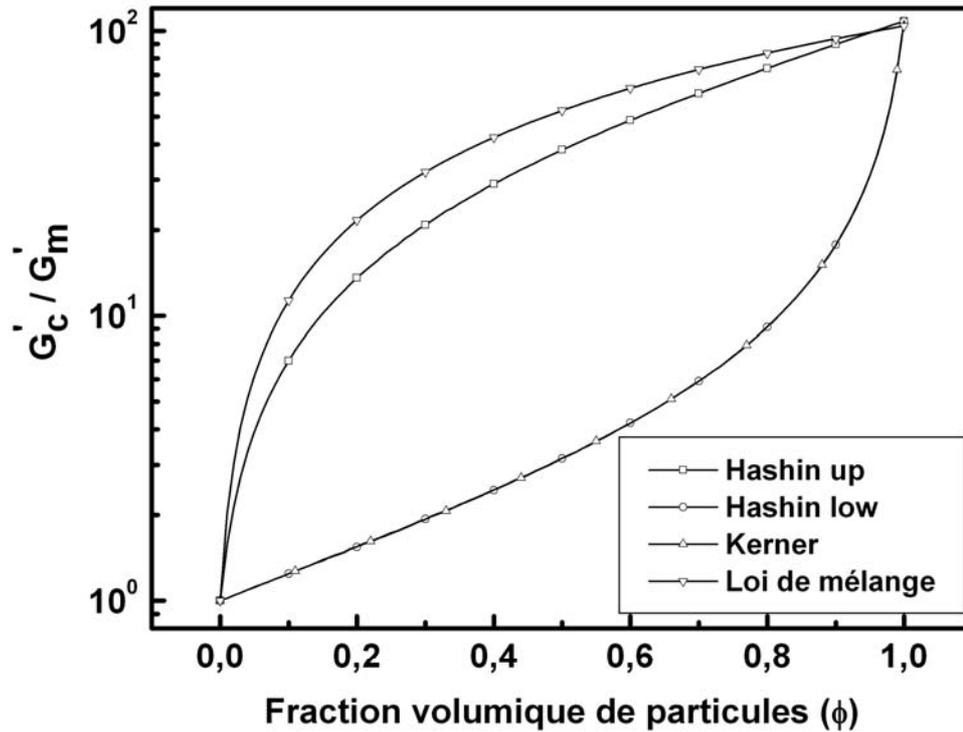


Figure 7 – Rapport théorique des modules mécaniques d'un composite P(VDF-TrFE)/particules de nickel en fonction de la fraction volumique de nickel

La Figure 7 montre l'écart entre une loi de mélange classique et les différents modèles prédictifs dans le cas d'un composite P(VDF-TrFE) 70-30 chargé de particules de nickel. On remarque que le modèle de Kerner est assez proche de la limite basse du modèle de Hashin.

Le P(VDF-TrFE) 70-30 possède un module élastique⁵¹ de 2,05 GPa et un coefficient de Poisson de 0,4, ce qui donne $G_m = 0,73$ GPa et $K_m = 3,42$ GPa. Le nickel possède un module élastique de 207 GPa et un coefficient de Poisson de 0,31, ce qui donne $G_p = 79$ GPa et $K_p = 181,6$ GPa.

Chapitre 2 - Méthodes de caractérisation et d'analyse

I. Microscopie électronique

I.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations des nanofils et des composites présentées dans cette étude ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6700F en mode détection des électrons rétrodiffusés, ce qui permet de faire ressortir les nanofils métalliques au cœur de la matrice P(VDF-TrFE). La tension d'accélération utilisée et qui semble la plus appropriée est de 10 kV. Les échantillons observés en microscopie sont obtenus par cryofracture des nanocomposites. Les clichés réalisés permettent de visualiser l'état de dispersion des nanofils dans la matrice polymère et de vérifier leur géométrie après élaboration.

I.2. Microscopie électronique à transmission en haute résolution (METHR)

La structure et la texture des nanofils ont été étudiées par microscopie électronique à transmission haute résolution. Les images MET et METHR ont été obtenues avec un microscope FEI Tecnai F20 S-TWIN équipé d'un détecteur EDJ. Les nanofils sont dispersés dans du toluène et une goutte de cette dispersion est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone trouée. Les échantillons obtenus sont transparents aux électrons.

I.3. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et Zone de faibles pertes ou Valence Electron Energy Loss Spectroscopy (VEELS)

Dans l'étude des matériaux, la spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) est une technique associée à la microscopie électronique à transmission, qui permet d'accéder à des informations telle que la structure électronique de nanostructures. Elle permet aussi d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon, mais également d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et l'environnement cristallographique local de l'atome en interaction. Le principe de cette technique repose sur l'analyse des pertes d'énergie des électrons diffusés inélastiquement par les atomes de l'échantillon. La quantité d'énergie perdue par l'électron incident est équivalente à l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron d'un niveau N augmentée de son énergie cinétique. Il est alors possible de déterminer ce niveau correspondant et par conséquent la nature de l'élément.

Le spectre obtenu représente la variation de l'intensité d'électrons diffusés en fonction de la perte d'énergie.

Dans ces spectres, on distingue deux zones d'énergie liées à la perturbation générée par les électrons incidents sur les électrons du matériau.

- La première zone de faible perte entre 0 et 50 eV, est représentée par un pic intense appelé pic sans perte proche de 1eV. Ce pic est composé de toutes les énergies élastiques et quasi-élastiques qui correspondent à l'excitation des phonons. Cette zone correspond à l'excitation des plasmons (excitation collective des électrons de valence) ainsi qu'aux transitions inter et intra-bandes.
- La zone des pertes lointaines s'étend au-delà de 50 eV. Elle est associée aux excitations des électrons de cœur vers les états libres au dessus du niveau de Fermi, ce qui correspond à l'ionisation de l'élément du matériau.

La spectroscopie EELS est utilisée dans cette étude pour caractériser la conductivité intrinsèque des nanofils métalliques.

La spectroscopie VEELS consiste à étudier la zone des faibles pertes et utilise la région des pertes faibles liées à l'excitation des électrons de valence.

Dans cette étude, les mesures VEELS sont effectuées avec un microscope TECNAI FEI équipé d'un filtre de perte d'énergie haute résolution Gatan (HR-GIF High Resolution – Gatan Imaging Filter), d'un monochromateur (filtre de Wien) au niveau de la source électronique (afin d'améliorer la résolution) et d'une source HT optimisée. Les mesures ont été effectuées à 100 KeV avec une résolution en énergie de 0,50 eV déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic sans perte. Les conditions optimales d'acquisition des spectres VEELS sont pour un demi-angle d'illumination α de 2,5 mrd, un demi-angle de collection β de 6,5 mrd avec une dispersion en énergie de 0,1 eV par canal.

La fonction diélectrique de la zone de faibles pertes donne alors l'approche diélectrique de la partie imaginaire de $-1/\epsilon(q,\Delta E)$ appelée fonction perte d'énergie et permet grâce à un traitement mathématique de Kramers-Kronig de remonter à des propriétés optiques et électriques du matériau. La conductivité électrique est calculée à partir du logiciel « Epsilon » qui effectue successivement la déconvolution, la correction angulaire et la normalisation de la partie VEELS de la transformation⁵² de Kramers-Kronig. Avant d'effectuer les analyses des données VEELS, les spectres sont corrigés par une déconvolution de Fourier logarithmique. La fonction perte d'énergie $I_m(-1/\epsilon)$ est obtenue après correction angulaire et une normalisation du signal. $R_e(1/\epsilon)$ est calculée via une transformation de Kramer-Kronig. $R_e(\epsilon)$ et $I_m(\epsilon)$ sont alors déduites. La conductivité électrique $\sigma(E)$ peut être déduite en introduisant dans le programme « Epsilon »⁵³ la relation proposée par les travaux de Wang⁵⁴.

II. Analyse calorimétrique diatherme passive (ACD)

II.1. Dispositif et protocole expérimental

L'appareillage utilisé pour effectuer les mesures est un calorimètre DSC/MSDC de Thermal Analysis Instrument. Dans notre cas, les coupelles contenant l'échantillon et la référence inerte sont situées dans la même enceinte fermée par un couvercle en argent au cours d'une rampe en température.

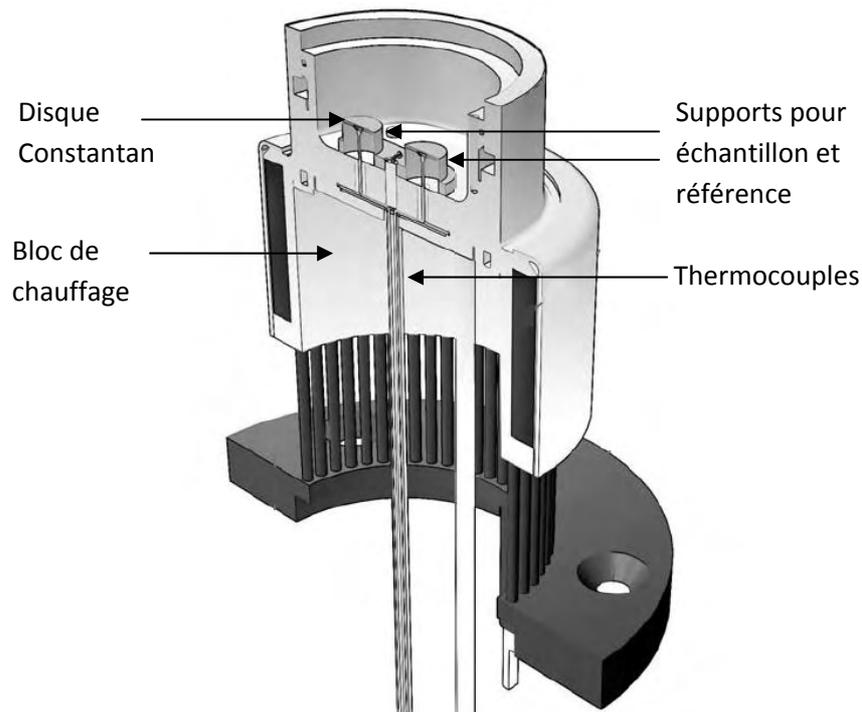


Figure 8 – Représentation schématique de la cellule d'Analyse Calorimétrique Diatherme passive

Les coupelles sont placées sur le même support en constantan (sa résistance électrique ne varie pas ou peu avec la température) relié à des thermocouples. Lors d'une rampe en température, la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée par les thermocouples. Cette différence permet de déterminer le flux de chaleur différentiel entre la référence et l'échantillon.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad \text{Équation 20}$$

ΔT est la différence de température entre la référence et l'échantillon, R_D est la résistance thermique du disque de constantan et $\frac{dQ}{dt}$ est 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).

II.2. Thermogramme du P(VDF-TrFE)

Le copolymère poly(Fluorure de Vinylidène-Trifluoroéthylène) P(VDF-TrFE) est la matrice choisie pour élaborer les nanocomposites. Il s'agit d'un copolymère thermoplastique semi-cristallin composé d'un arrangement statistique d'entités trifluoroéthylène dans les chaînes d'un PVDF. Le P(VDF-TrFE) utilisé dans cette étude est un copolymère possédant 30% d'entités trifluoroéthylène (en pourcentage molaire) et 70% d'entités VDF. Il est nommé P(VDF-TrFE) 70-30.

La Figure 9 représente le thermogramme ACD du P(VDF-TrFE) 70-30 fondu à 200°C pendant 4 minutes puis refroidi à -10°C/min. La vitesse de rampe en température lors de la montée est de 10°C/min.

Les copolymères fluorés présentent une température de transition vitreuse relativement basse, qui augmente avec le pourcentage molaire d'unités TrFE⁵⁵. Dans le cas du P(VDF-TrFE) 70-30, cette transition est difficile à observer en ACD. Plusieurs rampes ont été effectuées en augmentant la vitesse pour magnifier le saut de chaleur spécifique. Malgré l'utilisation de ce protocole, la réponse de la transition vitreuse n'a pu être observée de manière significative comme l'avait déjà remarqué Ngoma⁵⁶ pour ce même matériau. D'autres études⁵⁷ du P(VDF-TrFE) 70-30 révèlent néanmoins une température de transition vitreuse T_g à -30°C.

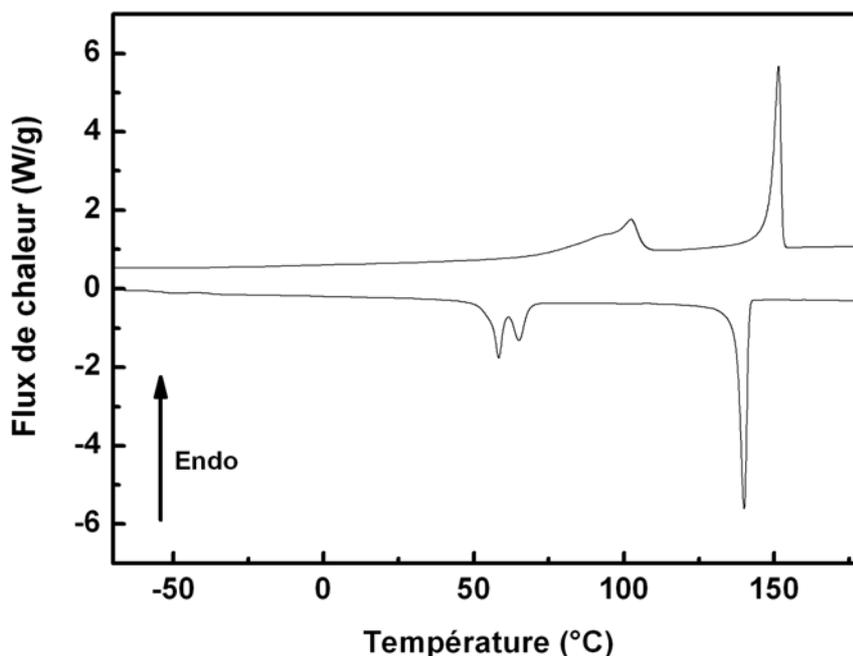


Figure 9 – Thermogrammes ACD du P(VDF-TrFE) 70-30 obtenu pour une vitesse de rampe de 10°C/min

Les copolymères fluorés du type P(VDF-TrFE) présentent deux types de pics endothermiques. La transition de Curie ou ferro/paraélectrique se manifeste vers 100°C et la fusion du P(VDF-

TrFE) qui intervient à 150°C. Dans le cas des polymères ferroélectriques, le pic endothermique associé à la transition ferro/para est pris en compte pour la détermination du taux de cristallinité suivant l'équation :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f + \Delta H_{fp}}{\Delta H_\infty} \times 100 \quad \text{Équation 21}$$

où ΔH_{fp} est l'enthalpie associée à la transition de Curie et ΔH_f est l'enthalpie de fusion du P(VDF-TrFE). L'enthalpie de fusion du P(VDF-TrFE) 100% cristallin étant représentée par ΔH_∞ . Elle est déterminée à partir des enthalpies de fusion des entités PVDF et TrFE pures calculées par Clements⁵⁸ (Tableau 1). Connaissant la masse molaire de ces entités et le rapport molaire de PVDF et TrFE (70/30), on 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 $\Delta H_{fp} = 16,91 \text{ J.g}^{-1}$ et l'enthalpie de fusion $\Delta H_f = 29,28 \text{ J.g}^{-1}$. Le taux de cristallinité calculé du P(VDF-TrFE) 70/30 est de l'ordre de 50%.

| | |
|--|--|
| $\Delta H_\infty \text{ PVDF} = 1600 \text{ cal.mol}^{-1}$ | $M \text{ PVDF} = 64,03 \text{ g.mol}^{-1}$ |
| $\Delta H_\infty \text{ TrFE} = 1300 \text{ cal.mol}^{-1}$ | $M \text{ TrFE} = 81,02 \text{ g.mol}^{-1}$ |
| $\Delta H_\infty \text{ P(VDF-TrFE) 70/30} = 1510 \text{ cal.mol}^{-1}$ $= 6322 \text{ J.mol}^{-1}$ | $M \text{ P(VDF-TrFE) 70/30} = 69,13 \text{ g.mol}^{-1}$ |
| $\Delta H_\infty \text{ P(VDF-TrFE) 70/30} = 91,45 \text{ J.g}^{-1}$ | |

Tableau 1 – Données permettant le calcul de ΔH_∞ du P(VDF-TrFE)70-30

III. Analyse mécanique dynamique (AMD)

III.1. Dispositif et protocole expérimental

Les mesures d'analyse mécanique dynamique sont effectuées au moyen d'un rhéomètre à déformation imposée ARES de Rheometric Scientific. Les échantillons parallélépipédiques sont sollicités en torsion rectangulaire (Figure 10).

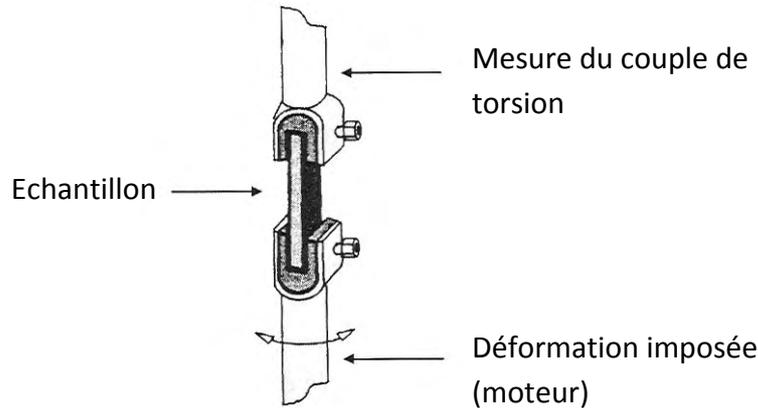


Figure 10 – Schéma du fonctionnement du rhéomètre à déformation imposée ARES

Les mesures réalisées en analyse mécanique dynamique ont pour objectif de déterminer le module de cisaillement mécanique complexe $G^*(\omega, T)$ du matériau étudié. L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma^*(\omega)$ de pulsation ω .

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \text{Équation 22}$$

La mesure du couple de torsion subi par l'échantillon permet de déterminer la contrainte $\sigma^*(\omega)$, de même fréquence angulaire que la déformation imposée mais déphasée de δ (angle de perte) δ .

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta} \quad \text{Équation 23}$$

Le module complexe de torsion G^* est simplement le rapport de la contrainte sur la déformation :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} \quad \text{Équation 24}$$

Avec

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad \text{Équation 25}$$

La partie réelle $G'(\omega)$ 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 $G''(\omega)$ est le module de perte mécanique ou dissipatif, caractéristique de l'énergie dissipée dans le matériau par frottement. L'angle de perte d'énergie $\tan \delta$ est déterminé par le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle du module complexe.

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{Équation 26}$$

Le module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ est proportionnel à la contrainte σ^* :

$$G^*(\omega) = K\sigma^* = K \frac{T_0}{\theta} e^{i\delta(\omega)} \quad \text{Équation 27}$$

Avec $K = \frac{3L}{ab^3} \times \frac{1}{\left(1 - 0,63 \frac{b}{a}\right)}$ est le facteur de forme avec L la longueur, a la largeur et b l'épaisseur de l'échantillon ($b \ll a$). T_0 est le couple de torsion transmis par l'échantillon et mesuré par le capteur et θ est l'angle de torsion.

Les mesures sont effectuées dans le domaine linéaire à la fréquence angulaire de 1 rad.s^{-1} et une déformation de 0,1%. Le domaine linéaire est la gamme de déformation où la contrainte reste proportionnelle à la déformation imposée. G' , G'' et $\tan \delta$ sont enregistrés simultanément lors d'un balayage en température à la vitesse de 3 °C/min .

III.2. Relaxations mécaniques

Les échantillons étudiés de P(VDF-TrFE) et de composites sont des barreaux mis en forme à 200°C durant 5 min sous une pression de 0,3 MPa. Tous les échantillons testés ont une épaisseur de 1 mm, une largeur de 10 mm et une longueur 40 mm. Le balayage en température est effectué à la vitesse de 3 °C/min.

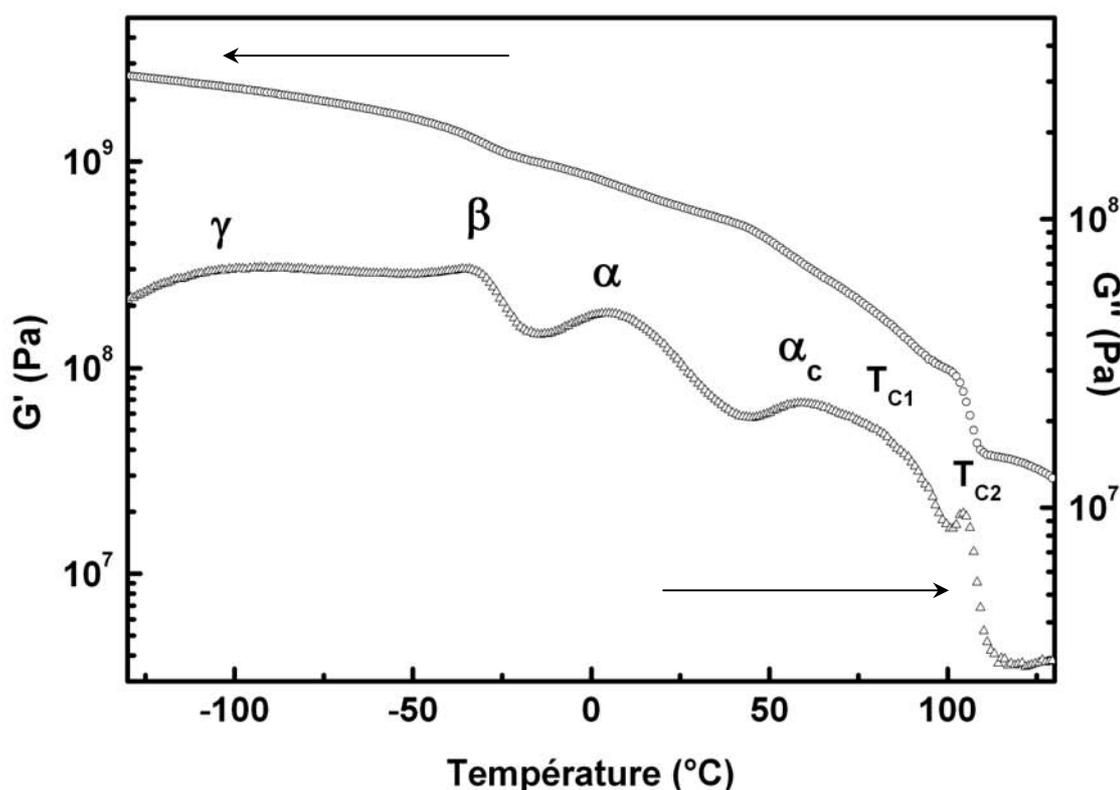


Figure 11 – Relaxations mécaniques du P(VDF-TrFE) 70-30 observées au cours d'un balayage en température de 3°C/min à 1 rad/s.

La Figure 11 représente la réponse mécanique dynamique du P(VDF-TrFE) 70-30 à une déformation de 0,1%. On observe six modes de relaxation entre -150°C et 130°C.

A basse température, la relaxation γ se présente sous la forme d'un large pic faiblement résolu en G'' autour de -100°C. Il s'agit d'un mode sous-vitreux attribué à des mouvements localisés de courts segments de chaînes⁵⁶.

Le copolymère P(VDF-TrFE) est semi-cristallin et présente une partie de sa phase amorphe libre et une phase amorphe contrainte entre les phases cristallines.

Les relaxations β et α sont associées aux relaxations de ces deux types de phase amorphe⁵⁹. L'ACD permet de situer la température de transition vitreuse aux alentours de -30°C (cf II.2). On associe la relaxation β ($T_\beta = -33^\circ\text{C}$) à la composante basse température de la transition vitreuse de la phase amorphe libre. La relaxation α ($T_\alpha = 7^\circ\text{C}$) est associée à la composante

haute température de la transition vitreuse de la phase amorphe contrainte⁶⁰. Cette relaxation n'est observable qu'au travers du comportement mécanique⁶⁰.

La relaxation α_c obéit à une certaine cinétique et reste dépendante de l'histoire thermique du matériau. En effet, cette relaxation n'est pas observable lorsque l'échantillon est préalablement porté à 80°C. Un « recuit » à température ambiante d'environ 1 heure permet d'observer à nouveau cette relaxation. Dans la littérature⁶¹, un événement endothermique est généralement mis en évidence en ACD vers 50°C dans les copolymères à base de PVDF et de TrFE. Il est associé à des réorganisations conformationnelles réversibles des chaînes présentes à la surface des cristallites⁵⁵. Cette relaxation α_c apparaît dans le même intervalle de température et présente la même dépendance vis-à-vis de l'histoire thermique. Pour améliorer la résolution du mode de relaxation α_c , les échantillons subissent un recuit d'1 h à 40°C avant d'effectuer les mesures. Le mode de relaxation α_c est alors observé vers $T_{\alpha_c} = 55^\circ\text{C}$.

On observe une forte diminution du module G' vers 80°C correspondant à la manifestation mécanique du début de la transition ferro-paraélectrique (température de Curie T_{c1}). Le pic de pertes mécaniques à 100°C est également la manifestation mécanique de la transition de Curie en accord avec la température de Curie T_{c2} observée par ACD.

IV. Spectroscopie diélectrique dynamique (SDD)

IV.1. Principe

Le principe de cette technique expérimentale est présentée de façon plus exhaustive dans les ouvrages de Kremer⁶² et Schönhals, Schönhals⁶³, et Runt et Fitzgerald⁶⁴.

L'application d'un champ électrique extérieur \vec{E} sur un diélectrique induit une polarisation macroscopique \vec{P} du milieu. Dans le cas de champs électriques faibles, les relations de Maxwell permettent d'écrire la polarisation selon l'équation 28 :

$$\vec{P}(\omega) = (\varepsilon^*(\omega) - 1)\varepsilon_0\vec{E}(\omega) \quad \text{Équation 28}$$

où ε_0 la permittivité du vide, ε^* la permittivité diélectrique complexe et ω la pulsation.

ε^* est la fonction réponse du système et caractérise le retour à l'équilibre lors d'une sollicitation extérieure dynamique (phénomène de relaxation).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad \text{Équation 29}$$

La partie réelle ε' est caractéristique de l'énergie stockée de manière réversible dans le matériau (composante conservative). La partie imaginaire ε'' est proportionnelle à l'énergie dissipée de façon irréversible dans le matériau (composante dissipative). Les parties réelles et

imaginaires de la permittivité diélectrique complexe sont reliées par les relations de Kramers et Krönig^{62, 63, 65} :

$$\varepsilon'(\omega_0) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad \text{Équation 30}$$

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon'(\omega) \omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad \text{Équation 31}$$

Nous pouvons ainsi dissocier plusieurs contributions à la polarisation totale, chacune d'entre elles étant associée à des temps d'observation caractéristiques :

- Polarisation électronique : 10^{-15} s
- Polarisation ionique : 10^{-12} à 10^{-11} s
- Polarisation dipolaire : 10^{-9} à 10^5 s
- Polarisation MWS (Maxwell-Wagner-Sillars) : $>10^3$ s
- Polarisation interfaciale : $>10^3$ s

IV.1.1. Etude des propriétés diélectriques

La spectroscopie diélectrique dynamique est une technique isotherme d'analyse diélectrique à champ électrique variable. Elle permet de mesurer les propriétés diélectriques des matériaux. L'objectif de cette technique est de déterminer l'impédance complexe Z^* du matériau étudié. L'échantillon est placé entre deux électrodes aux bornes desquelles est appliquée une tension sinusoïdale $U(t)$ (U^* en notation complexe). C'est une tension de faible amplitude U_0 et de pulsation ω .

$$U^*(\omega) = U_0 e^{i\omega t} \quad \text{Équation 32}$$

Cette tension sinusoïdale induit un courant sinusoïdal $I(t)$ (I^* en notation complexe). Ce courant possède la même pulsation que la tension $U(t)$ mais il est déphasé d'un angle $\phi \neq \frac{\pi}{2}$ car le matériau étudié n'est pas un diélectrique parfait.

$$I^*(\omega) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad \text{Équation 33}$$

L'impédance complexe est déduite du rapport entre ces deux grandeurs :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad \text{Équation 34}$$

La permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*(\omega)$ du diélectrique s'écrit donc :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \quad \text{Équation 35}$$

IV.1.2. Etude de la conductivité dynamique

L'impédance complexe est reliée à la capacité complexe $C^*(\omega)$ et à la permittivité complexe du matériau par l'équation suivante :

$$C^*(\omega) = C_0 \times \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} = C_0 \varepsilon^*(\omega) \quad \text{Équation 36}$$

Avec $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{e}$. La surface de l'échantillon étant représentée par S et e son épaisseur.

La permittivité complexe peut alors s'écrire en fonction de l'impédance complexe et de la géométrie de l'échantillon et ne dépend que de ces paramètres.

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \times \frac{e}{\varepsilon_0 S} \quad \text{Équation 37}$$

Un matériau diélectrique idéal est considéré comme parfaitement isolant, les seules pertes diélectriques sont dues à des phénomènes de relaxation. Cependant dans les polymères et dans les composites, la conductivité électrique est loin d'être négligeable du fait de la présence de charges libres.

L'application d'un champ électrique macroscopique engendre par conséquent un courant de conduction ainsi qu'un courant de déplacement des charges liées dans le cas d'un champ électrique variable. Aux pertes diélectriques s'ajoutent donc des pertes d'origine ohmiques.

Soit un champ électrique harmonique $\vec{E}^*(t) = E e^{i\omega t}$, la densité de courant résultante dans le milieu diélectrique s'exprime alors par $\vec{J}^* = \vec{J}_c + \vec{J}_d$ où J_c est la densité de courant de conduction et J_d la densité de courant de déplacement.

$$\vec{J}^* = \vec{J}_c + \vec{J}_d \quad \text{Équation 38}$$

$$\vec{J}^* = \sigma_{dc} \vec{E}^* + \frac{\partial \vec{D}^*}{\partial t} \quad \text{Équation 39}$$

$$\vec{J}^* = \sigma_{dc} \vec{E}^* + i\omega D^* \quad \text{Équation 40}$$

$$\vec{J}^* = \sigma_{dc} \vec{E}^* + i\omega \varepsilon^*(\omega) \vec{E}^* \quad \text{Équation 41}$$

D'autre part :

$$\vec{J}^* = \sigma^*(\omega) \vec{E}^*$$

Où $\sigma^*(\omega)$ est la conductivité complexe.

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{dc} + i\omega \varepsilon_0 (\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'') \quad \text{Équation 42}$$

$$= \sigma_{dc} + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r' - i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r'' \quad \text{Équation 43}$$

$$= (\sigma_{dc} + \omega\varepsilon_0\varepsilon_r'') + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r' \quad \text{Équation 44}$$

$$= \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad \text{Équation 45}$$

La partie réelle $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \omega\varepsilon_0\varepsilon_r''(\omega)$ de la conductivité complexe est associée aux pertes électriques d'origine ohmique et diélectrique dans le milieu. La partie imaginaire $\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r'(\omega)$ est liée au courant de déplacement, c'est-à-dire à la polarisation du matériau qui est déphasée de 90° par rapport au champ électrique appliqué. La conductivité complexe et la permittivité complexe sont donc liées par la relation :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad \text{Équation 46}$$

Il suffit de remplacer la permittivité complexe par son expression donnée précédemment :

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \times \frac{e}{S} \quad \text{Équation 47}$$

La conductivité complexe comme la permittivité complexe, dépendent de la géométrie de l'échantillon et de l'impédance complexe.

IV.2. Dispositif et protocole expérimental

Les mesures de spectroscopie diélectrique dynamique sont effectuées avec un spectromètre Novocontrol associé à un analyseur d'impédance Solartron. Les gammes de fréquences explorées lors des mesures sont comprises entre 10^{-2} et 10^6 Hz. Ces mesures sont effectuées suivant des isothermes allant de -150°C à 140°C par pas de 5°C.

Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 12.

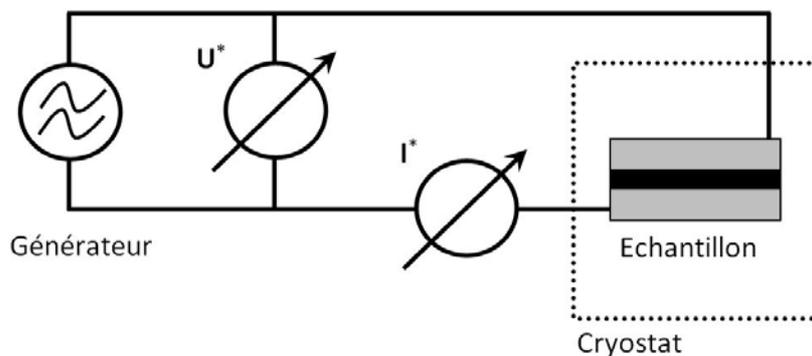


Figure 12 – Schéma du principe de mesure de spectroscopie diélectrique dynamique

Les échantillons étudiés de P(VDF-TrFE) et de composites sont des films mis en forme sous pression durant 5 min à 200°C. Les échantillons sont mis en forme sous presse, sous une

pression de 0,3 MPa et présentent une épaisseur d'environ 150 μm . Pour favoriser le contact électrique, des métallisations à l'or par pulvérisation cathodique (sputtering) sont déposées sur les surfaces des échantillons.

IV.3. Phénomènes de relaxation

IV.3.1. Observation des modes de relaxation diélectriques

Le P(VDF-TrFE) est un matériau très polaire. La permittivité diélectrique de ce polymère est élevée pour un matériau organique, il possède en effet une permittivité diélectrique d'environ 8 à 25°C et 1 MHz.

La Figure 13 représente les pertes diélectriques ε'' en fonction de la température à différentes fréquences comprises entre 10^{-2} et 10^6 Hz et la partie réelle ε' associée à la transition de Curie.

On observe trois relaxations diélectriques γ , β et α_c dans l'ordre des températures croissantes et une transition ferro-paraélectrique. Le P(VDF-TrFE) étant un matériau ferroélectrique, il est caractérisé par une transition ferro/paraélectrique ou transition de Curie. Cette transition de premier ordre se situe vers 110°C et forme un pic isotherme que l'on observe nettement en spectroscopie diélectrique dynamique et plus particulièrement, sur la partie réelle de la permittivité diélectrique.

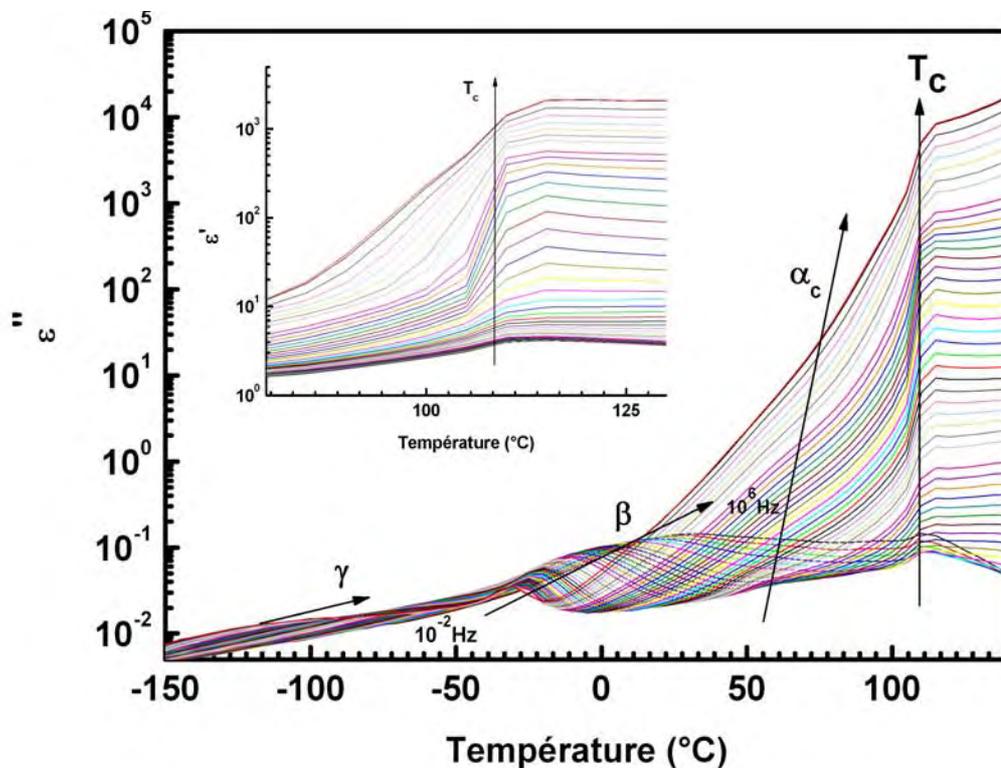


Figure 13 – Parties imaginaire et réelle de la permittivité diélectrique complexe du P(VDF-TrFE) 70-30 en fonction de la température à différentes fréquences

A basse température, la relaxation γ s'étend de -110°C à -70°C , elle est seulement résolue à basses fréquences. Ce mode également observable en AMD est la manifestation diélectrique des mouvements localisés de segments de chaînes dans la phase amorphe.

Le mode principal noté β apparaît nettement pour toutes les fréquences de sollicitation et sa position en température varie de -30°C à 40°C lorsque la fréquence varie entre 10^{-2} et 10^6 Hz. Cette relaxation est la manifestation diélectrique de la transition vitreuse de la phase amorphe libre^{59, 60}. Le mode α_c est observé comme épaulement basse température de la transition de Curie. La faible résolution ne permet pas une étude de son comportement. Le mode α associé à la phase amorphe contrainte n'est pas observé en comportement diélectrique⁵⁹ car la mobilité moléculaire n'est pas suffisante.

IV.3.2. Analyse des phénomènes de relaxation

L'analyse de la permittivité diélectrique s'effectue à l'aide de lois empiriques qui décrivent, pour chaque isotherme, le retour à l'équilibre du système sollicité. Dans le cas des polymères, les résultats expérimentaux sont ajustés analytiquement par l'équation d'Havriliak Negami^{66, 67} (HN).

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad \text{Équation 48}$$

Avec ε_∞ la permittivité diélectrique à la fréquence infinie, ε_s la permittivité statique, τ_{HN} le temps de relaxation, α_{HN} et β_{HN} les paramètres d'ajustement (α_{HN} et β_{HN} varient entre 0 et 1). α_{HN} décrit la largeur et β_{HN} la symétrie du pic de perte diélectrique.

Cette équation est la généralisation de l'équation de Debye ($\alpha_{HN} = \beta_{HN} = 1$) et des modèles empiriques de Cole-Cole ($\beta_{HN} = 1$)⁶⁸ et Cole-Davidson ($\alpha_{HN} = 1$)^{69, 70}.

En présence de plusieurs modes de relaxation diélectriques et de déplacement de charges libres, l'équation 48 devient :

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \right] - i \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \right) \quad \text{Équation 49}$$

Où le dernier terme représente la contribution de la conductivité de courant continu aux pertes diélectriques. n est le nombre de relaxations et σ_0 la conductivité électrique de courant continu.

IV.3.3. Paramètres d'activation

Dans les polymères, la dépendance en température du temps de relaxation est fonction de la nature de l'entité relaxante mais également du domaine de température étudié. Lorsque la température augmente, la taille des entités relaxantes augmente également. On distingue deux types de comportement des temps de relaxation dipolaires.

IV.3.3.1. Comportement suivant la loi d'Arrhénius

Le comportement de type Arrhénius correspond à une dépendance en température linéaire du temps de relaxation. Ce comportement est caractéristique de l'état vitreux ($T < T_g$) où seules les entités relaxantes localisées peuvent être sollicitées. Le temps de relaxation obéit alors à la loi d'Arrhénius :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad \text{Équation 50}$$

où ΔH est l'enthalpie d'activation du mode exprimé en kJ.mol^{-1} , R est la constante des gaz parfaits et τ_0 le facteur pré-exponentiel. Les théories de mobilité moléculaire telles que la théorie des barrières et la théorie d'Eyring prévoient cette dépendance en température.

IV.3.3.2. Comportement de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)

Au voisinage et au-delà de la température de transition vitreuse, la dépendance en température des temps de relaxation n'obéit plus à l'équation d'Arrhénius. Les polymères sont à l'état de liquide surfondu. L'équation de Vogel-Tammann-Fulcher permet de décrire ce comportement en température du temps de relaxation :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_\infty}} \quad \text{Équation 51}$$

Avec τ_0 le facteur pré-exponentiel, B est une valeur à la dimension d'une température et T_∞ est la température en-dessous de laquelle il n'y a plus de mobilité moléculaire.

IV.4. Conduction électrique dans les solides désordonnés

Dans les solides désordonnés tels que les nanocomposites, la partie réelle $\sigma'(\omega)$ de la conductivité complexe (Equation 45) est dépendante et augmente avec la fréquence.

$$\sigma'(\omega) = \sigma(0) + \sigma_{ac}(\omega) \quad \text{Équation 52}$$

L'étude du comportement en fréquence et en température de la conductivité $\sigma'(\omega)$ permet de remonter au mécanisme de transport de charges électriques intervenant dans les solides désordonnés plus ou moins conducteurs. $\sigma(0)$ représente la conductivité électrique à fréquence nulle, c'est-à-dire la conductivité de courant continu σ_{dc} et σ_{ac} représente la conductivité de courant alternatif dépendant de la fréquence. Ce qui permet d'écrire :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) \quad \text{Équation 53}$$

On observe deux types de comportement distincts de $\sigma'(\omega)$ de part et d'autre d'une fréquence critique ω_c :

$\omega < \omega_c$, dans ce domaine de fréquence, la conductivité est indépendante de la fréquence $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc}$

$\omega > \omega_c$, dans ce domaine de fréquence, la conductivité est fonction croissante de la fréquence $\sigma'(\omega) = \sigma_{ac}$

Dans un solide désordonné, le comportement observé pour σ_{dc} est due au transport de charges entre états localisés et σ_{ac} obéit à une loi de puissance de la fréquence $\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^s$. A est une constante dépendante de la température et s un exposant compris entre 0 et 1, fonction à la fois de la température et de la fréquence. La partie réelle de la conductivité complexe s'écrit alors :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad \text{Équation 54}$$

Ce comportement de la conductivité dynamique dans les solides désordonnés est appelé « réponse diélectrique universelle »(UDR)⁷¹⁻⁷³ car il est observé dans tous les solides dans lesquels le désordre structural est à l'origine de la localisation des états électroniques. Certains auteurs parlent aussi de « Réponse dynamique universelle »^{74, 75}.

Différents modèles⁷⁶⁻⁷⁸ permettent de décrire le comportement en température de l'exposant s dans des matériaux isolants et semi-conducteurs.

Dans les matériaux contenant des charges libres susceptibles d'être mis en mouvement par un champ électrique, la conductivité électrique est indépendante de la fréquence à basse fréquence. Lorsque l'on extrapole la mesure à très basse fréquence : 10^{-2} Hz, la tension et l'intensité ne présentent pas de différence de phase, $A\omega^s$ tend vers 0 et la conductivité dynamique réelle mesurée est égale à la conductivité statique ou en courant continu. Cette remarque permet d'affirmer que pour un solide désordonné, la mesure de la conductivité dynamique à basse fréquence (10^{-2} Hz) est adaptée pour accéder à la conductivité statique ($\sigma'_{10^{-2}Hz} \simeq \sigma_{dc}$).

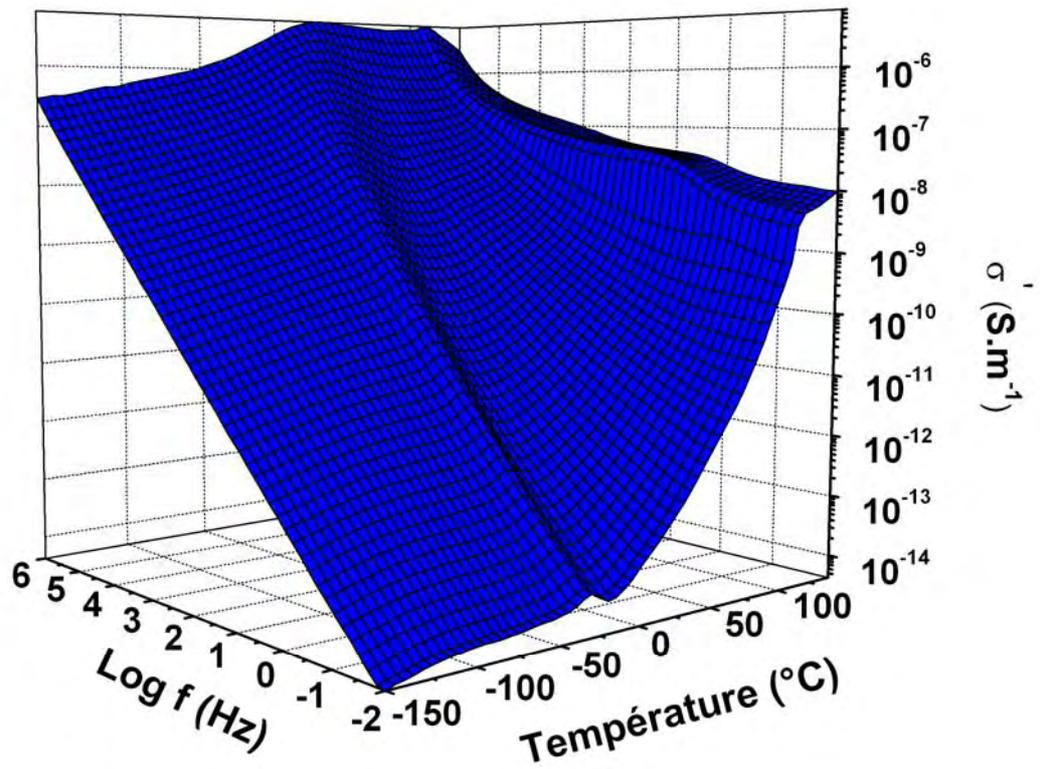


Figure 14 – Partie réelle de la conductivité dynamique σ' du P(VDF-TrFE) 70-30

La Figure 14, ci-dessus représente σ' en fonction de la température et de la fréquence en trois dimensions. Cette représentation montre les différents phénomènes de transport de charges. Comme la conductivité est déduite de la permittivité diélectrique (Equation 46), ce type de représentation permet aussi de visualiser les phénomènes de relaxation.

Chapitre 3 - Elaboration des nanofils et nanocomposites hybrides

I. Elaboration des nanofils

Dans cette étude, les nanofils métalliques ont été retenus comme charge conductrice afin de réaliser des nanocomposites conducteurs faiblement chargés. Il reste à déterminer la technique la plus appropriée pour obtenir des nanofils de haut facteur de forme en grande quantité. Les critères déterminants dans le choix de la méthode utilisée sont basés sur la maîtrise d'un procédé relativement « simple », rapide, transposable à la réalisation de nanofils de métaux différents et de toxicité réduite vis-à-vis de l'environnement et de l'opérateur. La méthode du « template » négatif par électrodéposition de métal dans une membrane poreuse à cavités calibrées de haut facteur de forme est la méthode la plus adaptée.

I.1. Choix du « template » : Membrane d'oxyde d'aluminium

L'utilisation d'une membrane en oxyde d'aluminium comme « template », permet de maîtriser parfaitement la géométrie des fils qui sont obtenus dans les cavités de celle-ci. Cette membrane en alumine est élaborée par anodisation contrôlée de l'aluminium (Anodic Aluminum Oxide - AAO). Cette méthode⁷⁹ d'obtention de surfaces organisées a permis de réaliser des membranes en alumine ayant des pores de différents diamètres⁸⁰ et d'épaisseurs variables. L'attrait récent pour la nanotechnologie a généré un regain d'intérêt pour ce type d'objet. En effet, une importante bibliographie⁸¹⁻⁸³ décrit les différentes méthodes utilisées pour obtenir des pores possédant un diamètre le plus fin possible.

Ces membranes à pores de diamètres nanométriques sont aujourd'hui commercialisées comme membranes de filtration de précision. Pour accéder à des nanofils de facteur de forme maximum, il faut disposer de AAO possédant une porosité de diamètre nanométrique minimal et d'épaisseur maximale. Les membranes utilisées dans cette étude sont produites par Whatman[®], le diamètre des pores est de 200 nm et l'épaisseur de la membrane d'environ 55 μm . Ces caractéristiques laissent espérer un facteur de forme maximum de 275.

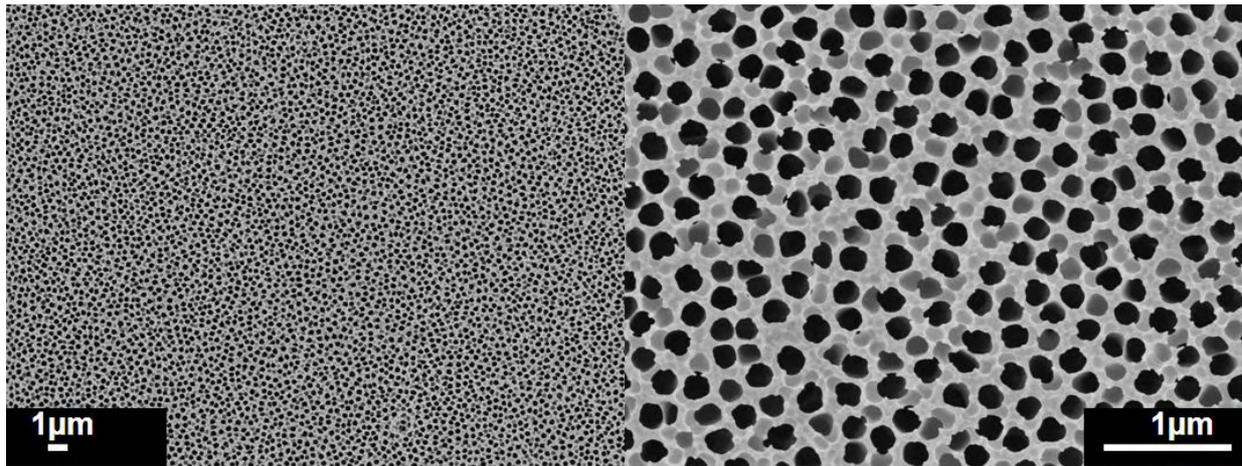


Figure 15 – Observations réalisées par MEB de la porosité et du diamètre des pores de membranes Whatman® utilisées

Les observations par MEB des membranes montrent clairement une distribution étroite des diamètres des pores qui est essentiellement centrée sur 200 nm. Il est important de constater que la densité de pores est élevée, de l'ordre de $5 \cdot 10^8$ pores par cm^2 . Cette valeur est directement proportionnelle à la quantité de nanofils potentiellement produits.

I.2. Principe général de l'électrodéposition d'un métal

Il existe plusieurs types d'électrodéposition en fonction de l'état physique et chimique de l'électrolyte : organique, aqueux, sel fondu... Les techniques en milieux aqueux ne nécessitent pas de conditions extrêmes de températures ni de densités de courant élevées. Ces caractéristiques en font les techniques les plus utilisées. La solution d'électrolyte contient l'ion métallique du matériau à déposer. La réaction consiste à réduire l'ion métallique à l'aide d'électrons amenés par la source de courant et peut s'écrire de façon générale :



L'équilibre de cette réaction est déterminé par la loi de Nernst et dépend du potentiel standard de réduction par rapport à l'électrode à hydrogène du métal choisi. Il suffit de faire varier cette différence de potentiel pour activer la réaction dans le sens désiré, à savoir le sens 1 pour réduire l'ion en métal.

L'électrolyte contient l'ion métallique du métal à déposer en excès pour éviter certains phénomènes de déplétion au voisinage de la cathode. Il suffit d'utiliser une anode de même métal que l'espèce à déposer pour que la solution électrolytique soit réutilisable. Ce principe a

pour avantage de travailler à concentration constante car les ions consommés lors du dépôt sont compensés par les ions produits lors de la dissolution de l'anode. De ce fait, le courant imposé ne varie pas au cours du dépôt. Il existe plusieurs facteurs limitants lorsque l'on effectue un dépôt par électrodéposition. Ces facteurs sont directement liés aux différents phénomènes intervenants lors de l'électrodéposition, à savoir :

- Le transfert des électrons, c'est la vitesse à laquelle les électrons franchissent l'interface entre le métal de la cathode et la solution électrolytique.
- La cinétique de transport de l'ion métallique pour passer de la solution électrolytique à la cathode.

Le phénomène de diffusion des ions en solution au voisinage de la cathode possède aussi toute son importance. Si la densité de courant imposée, (directement liée à la vitesse de dépôt) est trop élevée, cette couche de diffusion peut être trop importante et provoque alors une déplétion d'ions au voisinage de la cathode. Ceci permet d'introduire de façon simplifiée le principe de courant limite qui définit une vitesse limite maximale de dépôt.

Les grands principes de l'électrodéposition énoncés, il convient de choisir le métal adéquat pour réaliser le dépôt. Il y a peu de métaux qui se déposent par électrodéposition, possèdent une bonne résistance à l'oxydation et ont une conductivité électrique intrinsèque acceptable. Nous avons choisi dans cette étude, de sélectionner deux groupes de métaux en fonction de leur méthode d'électrodéposition.

I.3. Méthode d'électrodéposition classique : nickel (Ni), cuivre (Cu) et cobalt (Co)

Le nickel, le cuivre et le cobalt sont des métaux dont le dépôt électrolytique est maîtrisé et utilisé massivement dans l'industrie. Il est alors possible de mettre au point une solution électrolytique performante et adaptable à la production de nanofils métalliques.

Les solutions commerciales contiennent des agents de brillantage et bien d'autres composés qui sont à proscrire pour élaborer des nanofils métalliques de conductivité acceptable. Il est nécessaire de pouvoir mettre au point les bains afin d'éviter la présence de ces impuretés et surtout, de pouvoir adapter la composition en fonction des problèmes rencontrés. Il est évident que la réalisation d'un dépôt nanométrique comporte de nouvelles contraintes.

Le nickel et le cobalt possèdent des propriétés mécaniques intrinsèques performantes et une résistance à l'oxydation que l'on souhaite conserver pour les nanofils. Le cuivre s'oxyde au cours du temps mais possède la conductivité électrique la plus élevée de $6 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$.

Pour ces trois métaux, le principe de réalisation du bain électrolytique est identique :

- Utilisation de l'ion en solution au moyen d'un sulfate de l'ion métallique présent en grande quantité mais qui entraîne une oxydation progressive de l'anode.
- utilisation d'un chlorure de l'ion métallique pour favoriser l'attaque anodique et contrer l'oxydation liée aux sulfates.
- Le bain électrolytique est tamponné avec de l'acide borique (H_3BO_3) pour maintenir le pH entre 3 et 5. Un pH acide permet d'éviter la précipitation d'hydroxyde au lieu du métal. Cet hydroxyde est généré par le léger dégagement d'hydrogène à la cathode.

L'anode est toujours constituée du même métal que le dépôt afin de réalimenter le bain en ions métalliques. Le dépôt électrolytique de ces métaux présente l'avantage d'être réalisable à température ambiante et de ne pas nécessiter d'agitation.

La source de courant employée est un Keithley 2420 « source meter » qui permet d'effectuer un dépôt avec une large gamme d'intensités (de 0 à 3 A avec un pas de l'ordre de 1 microampère). La tension employée est différente pour chaque métal et dépend de son couple d'oxydoréduction électrochimique standard.

La cathode est constituée d'une fine couche d'argent de l'ordre de 35 nm et déposée au fond des pores par pulvérisation cathodique.

1.3.1. Exemple de l'électrodéposition du nickel

Pour illustrer les étapes d'un dépôt électrolytique, nous choisissons de présenter l'électrodéposition du nickel. L'électrodéposition des autres métaux de ce groupe possède un mécanisme de dépôt similaire et ne procure aucune information capitale supplémentaire. La face extérieure de la membrane métallisée est reliée au pôle négatif de la source de courant afin de former la cathode, puis est immergée dans l'électrolyte contenant les ions Ni^{2+} . La composition de ce bain dit de WATTS est très répandue dans l'industrie depuis sa mise au point en 1916. L'anode, constituée d'un fil de nickel pur à 99,9% est immergée face à la membrane à une distance de 2cm. Le bain électrolytique s'effectue à température ambiante sans agitation. Nous avons fixé la tension à 3 V et fait varier l'intensité. Trois temps de dépôt ont été sélectionnés afin de déterminer la vitesse de dépôt en fonction de l'intensité appliquée pour chacune de ces durées. La longueur des nanofils est mesurée par microscopie électronique a posteriori.

Une fois le dépôt réalisé, la membrane est débarrassée de la couche d'argent à l'aide d'une attaque sélective à l'acide nitrique concentré (HNO_3). Pour récupérer les nanofils, la membrane est dissoute dans une solution concentrée de soude NaOH (6M). Au bout d'une dizaine de minutes, la totalité de la membrane est dissoute libérant ainsi les nanofils. Les nanofils sont filtrés, rincés, séchés et pesés avant d'être dispersés dans le solvant adéquat. La dispersion s'effectue au moyen d'une sonde à ultrasons pendant 5s, soit une puissance de sonication de 25W. Dans le cas du nickel, la quantité produite est d'environ 12 mg.cm^{-2} de surface de membrane ($\sim 11 \text{ cm}^2$).

I.4. Méthode d'électrodéposition par complexation : Or (Au) et Argent (Ag)

L'or et l'argent sont des métaux particulièrement intéressants pour l'élaboration de nanofils conducteurs car ils possèdent une très grande résistance à l'oxydation. Cependant, les méthodes utilisées dans l'industrie microélectronique ou la bijouterie utilisent des bains à base de cyanures. Ces cyanures sont aujourd'hui très utilisés mais ne représentent pas une solution acceptable pour la mise au point de produits et de procédés innovants. Les ions Au et Ag sont instables en solution, ils peuvent se réduire de façon spontanée hors du dépôt. Il est donc nécessaire de complexer ces éléments. Les cyanures sont des complexants efficaces et peu chers. Des solutions à base de sulfates comme élément complexant existent mais sont relativement coûteuses et contiennent comme toutes les solutions commerciales des composés indésirables (agents de brillantage...). Des travaux⁸⁴ proposent des bains utilisant des mélanges thiosulfates-sulfites comme agents complexants. Ce nouveau type d'approche permet de réaliser une solution stable et efficace. A partir de l'étude de Green⁸⁵, qui utilise ces thiosulfates et sulfites, nous avons mis au point un bain électrolytique pour déposer l'or et imaginé un bain pour l'argent suivant le même principe.

I.4.1. Exemple de l'électrodéposition de l'or

Dans la gamme des bains électrolytiques qui utilisent des agents complexants, seul l'exemple de l'or sera présenté. L'électrodéposition de l'argent est inspirée de cette technique et ne procure aucune information essentielle supplémentaire.

La membrane en alumine est métallisée avec de l'argent sur l'une de ses faces. L'argent n'est pas un bon promoteur d'adhérence pour un dépôt d'or. Il est nécessaire de déposer au préalable quelques micromètres de nickel pour recouvrir le fond des pores et faciliter le dépôt d'or par la suite. La face métallisée est reliée à la borne négative et forme la cathode. Elle est ensuite immergée dans la solution contenant les ions Au^{3+} complexés par les thiosulfates et sulfites. L'anode est constituée d'un fil d'or à 99,99%. Le dépôt s'effectue à 50°C sous agitation. La tension appliquée est de 0,7V et l'intensité fixée à 3,1 mA. Une fois le temps déterminé pour remplir la membrane, les méthodes de dissolution, filtration et dispersion sont identiques à celles qui nous permettent d'obtenir les nanofils de nickel.

II. Caractérisation des nanofils métalliques

L'objectif final de ce travail nécessite de maîtriser au mieux les différentes caractéristiques géométriques, cristallines, de réactivité chimique et de conductivité électrique des nanofils obtenus. La compréhension des propriétés physiques des nanocomposites est étroitement liée aux caractéristiques intrinsèques des nanofils métalliques élaborés.

II.1. Morphologie et géométrie

La première caractéristique étudiée est directement liée à la première étape de la méthode d'élaboration choisie. Il s'agit de la longueur des nanofils et du temps de dépôt. Les longueurs des nanofils sont mesurées par microscopie électronique en fin de procédé, après dispersion dans un solvant. Trois temps de dépôt : 30 minutes, 60 minutes et 90 minutes ont été retenus pour étudier la relation entre longueur des nanofils et densité de courant.

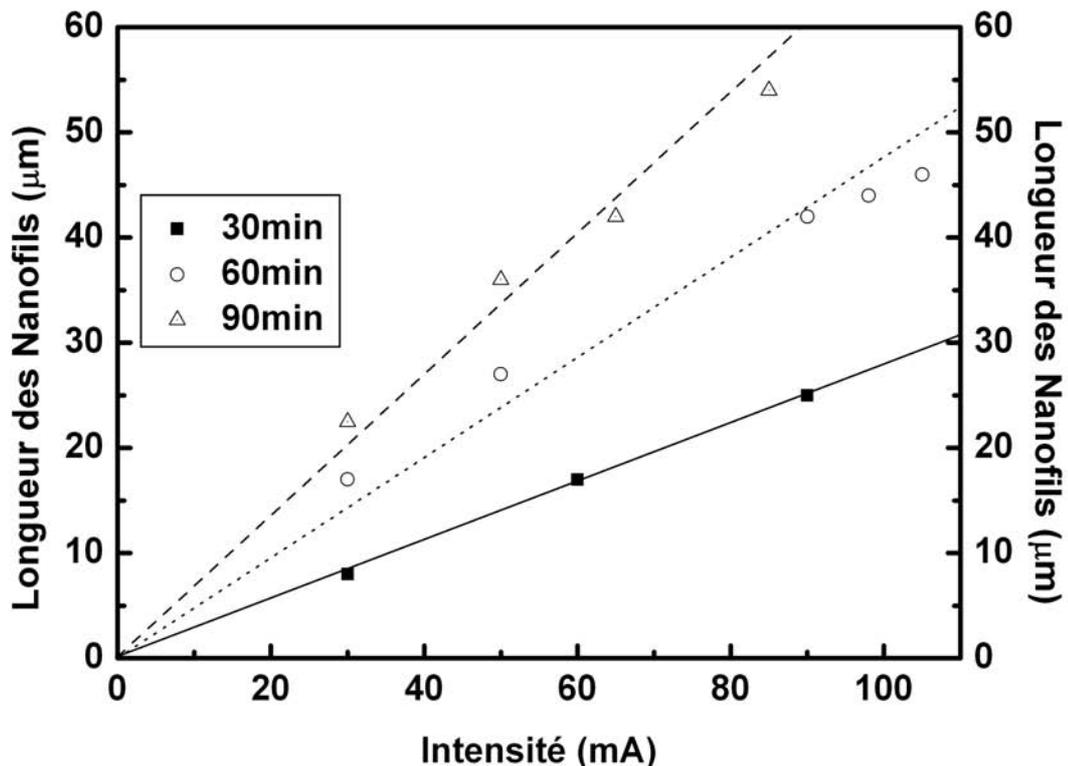


Figure 16 – Longueur des nanofils de nickel en fonction de l'intensité appliquée à temps de dépôt constant.

L'électrodéposition est effectuée à une intensité maximale limitée à 105 mA, au-delà de cette valeur, le phénomène de couche de diffusion semble piloter la réaction. La reproductibilité des résultats en est largement affectée. En effet, l'intensité fixée devient impossible à maintenir durablement de façon constante et l'intensité réelle délivrée devient extrêmement variable. Ces travaux ont démontré la régularité et la maîtrise du phénomène de croissance des nanofils en fonction de l'intensité imposée sur la plage de 0 à 105 mA. La longueur des nanofils est définie par l'intensité imposée à un temps donné. Ce phénomène suit une relation

de quasi-proportionnalité confirmant que le phénomène de couche de diffusion n'intervient pas dans cette gamme d'intensité (Figure 16).

Une tension appliquée de 3V, permet de déposer le nickel en limitant au maximum le dégagement d'hydrogène à la cathode (au fond des pores). Ce dégagement d'hydrogène est à proscrire car les bulles formées au fond des pores empêchent le contact entre la cathode et l'électrolyte, ce qui inhibe le phénomène d'électrodéposition dans les pores concernés. Ceci affectant par conséquent, la taille et la quantité de nanofils produits.

Les observations en microscopie électronique à balayage des nanofils libérés de la membrane mais encore fixés à la couche d'argent confirment l'homogénéité des longueurs obtenues (Figure 17). Les nanofils se présentent alors sous la forme d'un « tapis de fakir ». A plus fort grossissement, on constate que la surface des nanofils est régulière et sans défaut. Ces images permettent aussi de déterminer le facteur de forme obtenu. Le facteur de forme estimé à partir des images MEB est de l'ordre de 250.

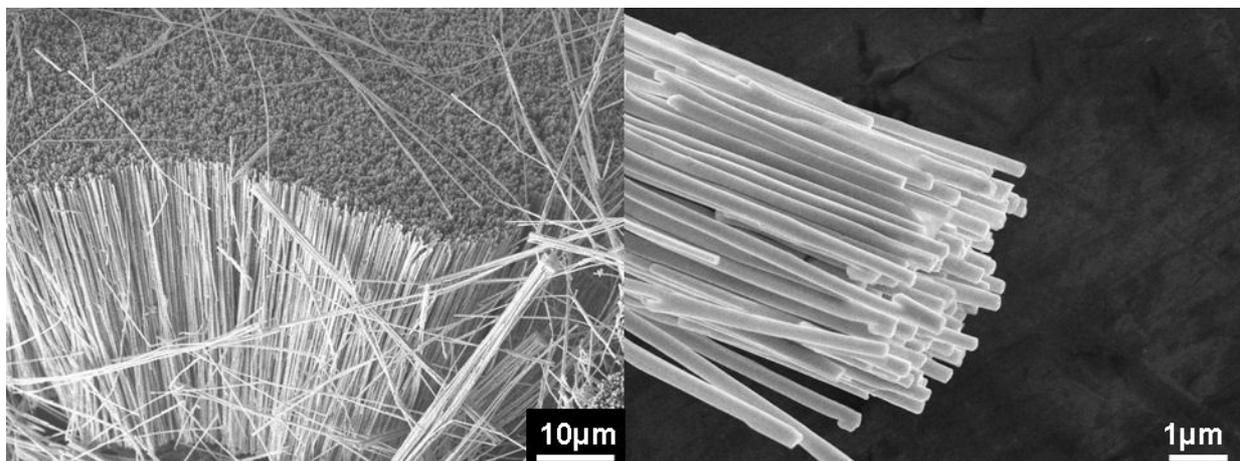


Figure 17 – Images de MEB réalisées sur des nanofils de nickel encore reliés à la couche d'argent après dissolution complète de la membrane AAO

Des mesures par fluorescence X (EDX) (Figure 18) sur une zone de l'ordre du μm^2 de nanofils montrent et confirment que le nickel est le seul élément constitutif des nanofils. Ce résultat indique aussi la dissolution complète de la membrane AAO car il n'est pas détecté de présence d'aluminium.

Le procédé d'élaboration de nanofils étant maîtrisé, il est nécessaire que le facteur de forme maximum obtenu puisse être conservé après dissolution de la membrane et dispersion au moyen des ultrasons des nanofils dans un solvant. Dans notre cas, le solvant choisi est l'acétone. Une goutte de la suspension de nanofils est déposée et observée par microscopie électronique à balayage (Figure 18).

Cette observation confirme que les nanofils ne se brisent pas sous l'effet des ultrasons. Les nanofils ne possèdent pas d'affinité particulière contrairement aux nanotubes de carbone sous l'effet des forces de Van Der Waals. La dispersion sous ultrasons des nanofils doit être limitée en énergie par le biais du temps et de la puissance imposée. Une puissance exagérée provoque une courbure des nanofils. Ce phénomène est à proscrire, car il détériore le facteur de forme apparent utile pour la réalisation des nanocomposites. Pour les nanofils de nickel, une dispersion optimisée a été utilisée afin de permettre aux nanofils de s'individualiser sans que le facteur de forme en soit affecté. La suspension contenant les nanofils a subi des ultrasons par intermittence durant 5 secondes, ce qui correspond à une puissance totale dissipée d'environ 25 W. Cette dispersion reste stable dans le temps.

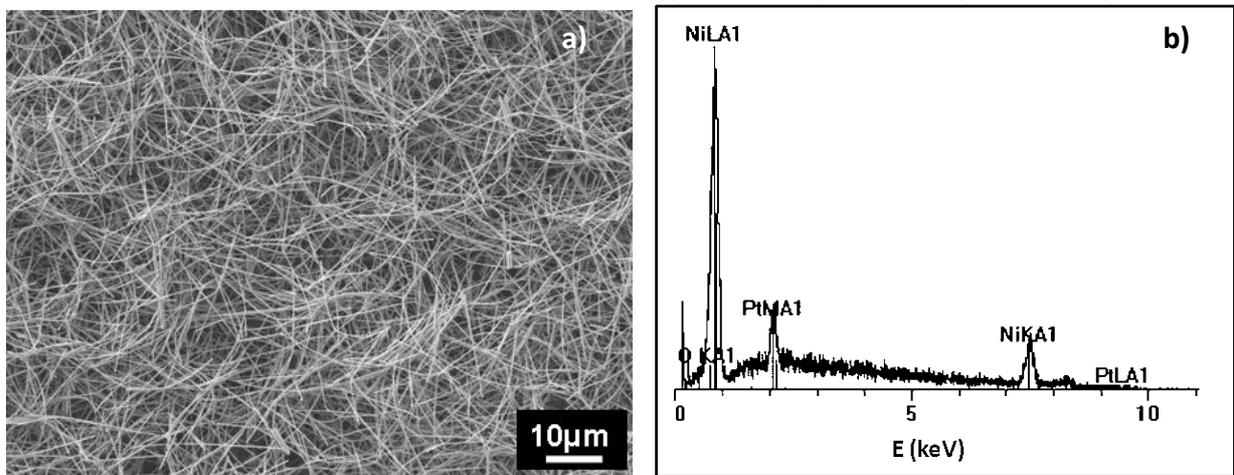


Figure 18 – (a) Image MEB de nanofils de nickel dispersés après dissolution complète de la membrane AAO et de la couche d'argent. (b) spectre d'énergie EDX associé aux nanofils

II.2. Analyse de la structure, de la texture et de la nanotexture

II.2.1. Structure et cristallinité des nanofils

La morphologie et la composition chimique des nanofils ont été observées, mais les différents temps de dépôt et les intensités imposées ont probablement une influence sur la structure cristalline des nanofils. Cette structure peut avoir des effets sur la résistance mécanique ou la conductivité intrinsèque des nanofils.

La structure cristalline de nanofils de nickel a été préalablement étudiée⁸⁶⁻⁸⁸ par HRTEM avec diffraction des électrons (SAED). Ces études démontrent une grande influence des conditions d'élaboration sur la structure des nanofils. Wang⁸⁸ décrit l'influence du diamètre des pores sur la direction préférentielle de croissance cristalline. Il indique que pour un diamètre supérieur à 90 nm, la direction [111] est privilégiée. Pan⁸⁷ souligne que les conditions de dépôt (température et tension appliquée) conditionnent la nature monocristalline ou polycristalline des nanofils.

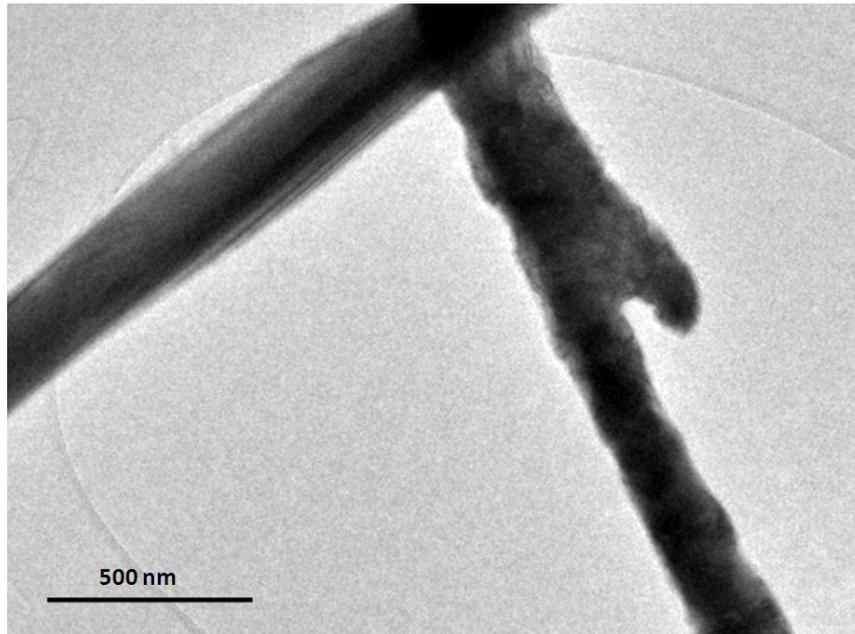


Figure 19 – Image HRTEM de nanofils de nickel après dissolution de la membrane AAO

Les nanofils de nickel obtenus en fin de procédé sont observés par microscopie électronique à transmission haute résolution (Figure 19). A plus fort grossissement et par diffraction des électrons on observe la nature cristalline des nanofils élaborés. Le diffractogramme SAED (Figure 20) confirme la composition du nanofil en nickel de structure cubique face centrée (cfc) (JCPDS 65-2865) suivant la direction [111] en accord avec ce qui a été observé⁸⁸ pour des pores supérieurs à 90 nm. La suspension de nanofils comprend des nanofils monocristallins et polycristallins.

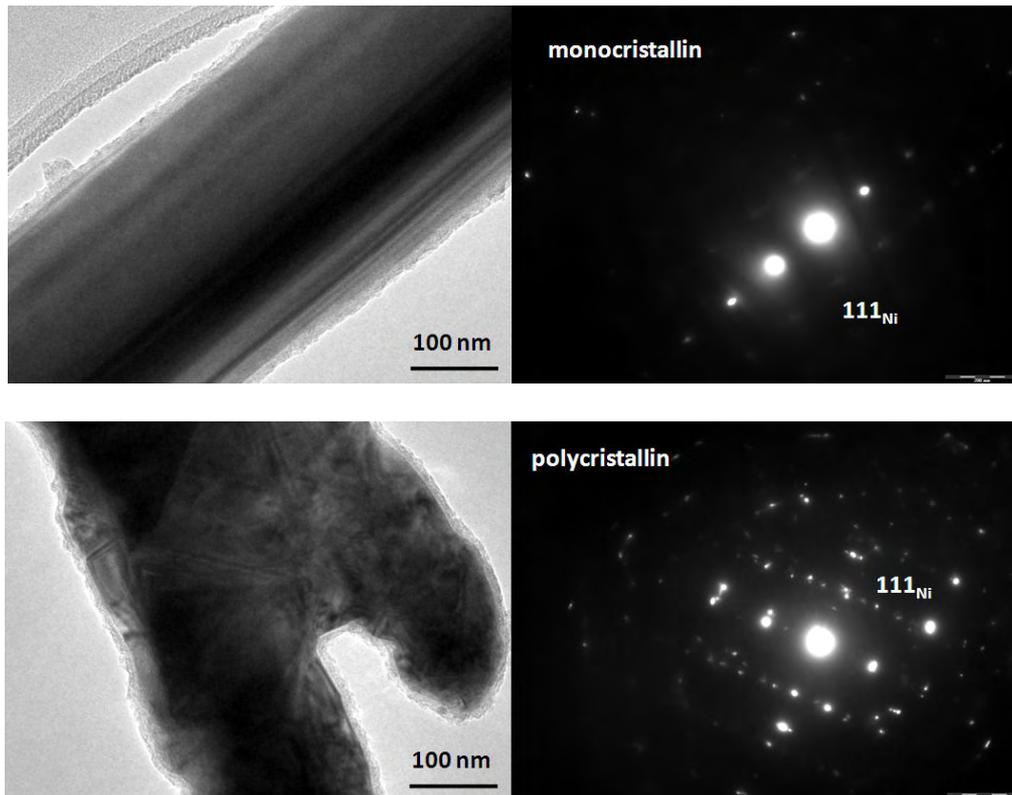


Figure 20 – HRTEM et SAED de nanofils de nickel après dissolution de la membrane AAO

Dans cette étude, la température, le diamètre des pores et la tension continue appliquée sont fixés. Le seul paramètre variable pour favoriser un type de croissance particulière est l'intensité imposée et par ce biais la vitesse de dépôt. Il semble logique qu'une vitesse lente favorise l'obtention d'un arrangement cristallin de type monocrystallin, contrairement à une vitesse rapide qui empêche ce phénomène et favorise un arrangement polycristallin.

Une étude réalisée sur des nanofils de cobalt⁸⁹ montre qu'il est possible d'obtenir des nanofils de structures cristallines différentes en jouant sur le courant de dépôt.

En dépôt lent, à faible intensité, il est obtenu exclusivement des nanofils monocrystallins. La cristallinité des nanofils de nickel est effectivement contrôlée. Des résultats similaires ont été obtenus avec les nanofils d'or.

II.2.2. Texture et composition chimique des nanofils : Nanotexture et structure de la surface des nanofils de nickel

Il est important de connaître la structure et la chimie de surface des nanofils car ces paramètres sont déterminants pour le niveau de conductivité électrique intrinsèque des nanofils et par là même la conductivité des nanocomposites. La surface des nanofils a été étudiée par microscopie électronique. La fluorescence X n'est pas adaptée pour détecter la présence d'un oxyde en surface en utilisant de l'oxygène comme marqueur. L'oxygène comme l'hydrogène sont des éléments de faible masse qui deviennent quasiment indétectables au

moyen de cette technique, étant donné que leur nuage électronique n'est pas suffisamment dense pour que le faisceau incident puisse arracher un électron.

La microscopie électronique à transmission haute résolution couplée à de la diffraction des électrons a permis de réaliser une étude qualitative des textures et des structures situées de la surface et au cœur des nanofils.

Les nanofils de nickel ont été élaborés suivant le protocole décrit précédemment et maintenus dans le toluène pour éviter l'oxydation du nickel a posteriori. La transformée de Fourier à deux dimensions calculée à partir des images haute résolution du cœur et de la surface d'un nanofil révèlent la présence de deux phases cristallines (Figure 21).

Le nanofil présente une surface composée d'une couche discontinue. La région 1 de la Figure 21 représente le diffractogramme SAED qui confirme la composition du nanofil en nickel de structure cubique face centrée (cfc).

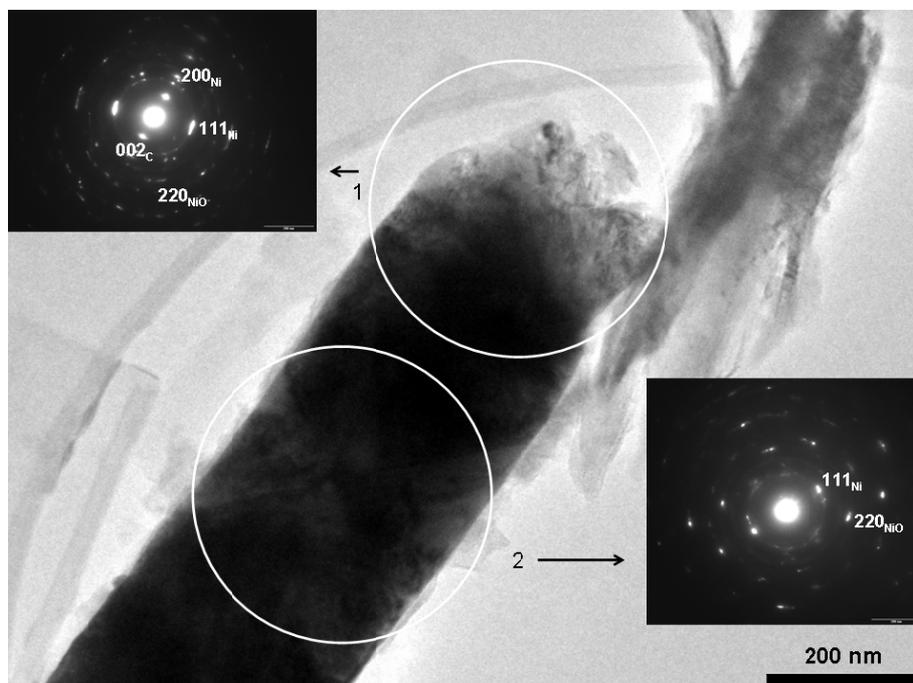


Figure 21 – Images HRTEM de la surface d'un nanofil de nickel effectuées sur différentes portions du nanofil

La région 2 révèle des phases de nickel et de NiO (JCPDS 75-0269). Ces observations montrent que les nanofils élaborés suivant ce protocole sont oxydés en surface.

Il est évident que cette couche d'oxyde de passivation du nickel formée lors d'une des étapes de l'élaboration, est incompatible avec une conductivité électrique optimale du nanocomposite. Différents traitements sont effectués pour éliminer cette couche superficielle. Les traitements consistent à réduire chimiquement cette couche en utilisant une solution acide, soit à traiter physiquement cette couche sous une atmosphère réductrice. Les

modifications obtenues sont observées par TEM, HRTEM et SAED est sont présentées en Figure 22.

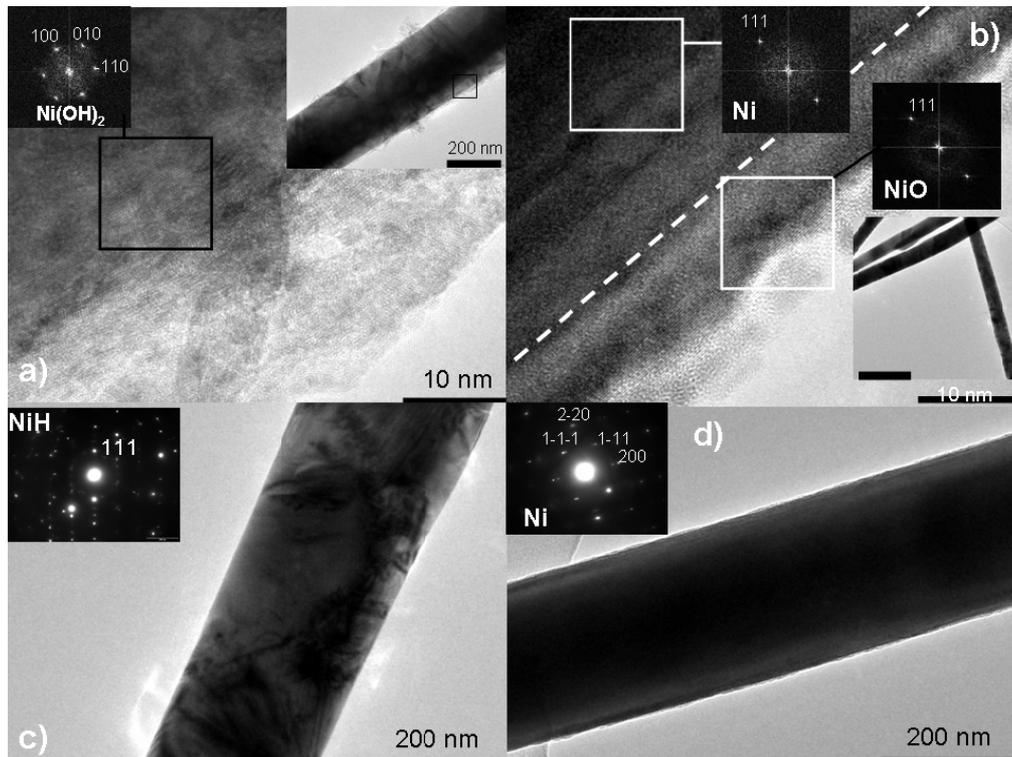


Figure 22 – Images TEM ,HRTEM et SAED de nanofils de nickel après différents traitements :
 (a) eau, (b) acide sulfurique, (c) réduction sous hydrogène et (d) acide phosphorique

Les nanofils de nickel en suspension dans l'eau (Figure 22a) présentent des filaments en surface. Une partie de la zone claire, observée en haute résolution, montre que le nanofil est recouvert d'une couche de Ni(OH)₂ (JCPDS 03-0177, hexagonal). Pour supprimer cette couche d'oxyde, les nanofils sont traités par une solution d'acide sulfurique. L'observation à faible grossissement (Figure 22b) montre une surface homogène sans filament. A haute résolution, l'image d'une partie du nanofil est caractéristique d'une structure parfaitement cristallisée. La transformée de Fourier à deux dimensions calculée à partir des images haute résolution donne des figures de diffraction caractéristiques des phases de Ni et NiO sur quelques nanomètres d'épaisseur en surface. Cela correspond à une passivation topotactique du nickel car les deux phases ont la direction [111] en commun.

Une réduction sous atmosphère contrôlée d'hydrogène (80%) ne modifie pas la morphologie de la surface des nanofils comme le montre la Figure 22c. Cependant, la figure de diffraction est caractéristique de la structure cristalline du NiH (JCPDS 65-0099). La réduction sous H₂ modifie la structure chimique des nanofils. Les nanofils de nickel offrent une certaine propension à absorber l'hydrogène.

L'effet réducteur de l'acide phosphorique sur les nanofils semble adapté à l'élimination de la couche d'oxyde en surface, comme le montrent les images HRTEM (Figure 22d). Le

diffractogramme SAED associé, met en évidence une structure cfc du nickel avec une direction de croissance [200].

Le Tableau 2 résume la nature chimique de la surface des nanofils de nickel observée par TEM en fonction du traitement appliqué aux nanofils.

| Traitement | Dispersion dans H ₂ O | Dispersion dans C ₇ H ₈ | Réduction sous H ₂ | Déshydratation dans H ₂ SO ₄ | Réduction dans H ₃ PO ₄ |
|---|----------------------------------|---|-------------------------------|--|---|
| Structure chimique de la surface des nanofils | Ni(OH) ₂ | NiO | NiH | NiO | Ni |

Tableau 2 – Structure chimique de la surface des nanofils de nickel en fonction de leur traitement

Les nanofils de cobalt présentent le même phénomène de passivation en surface. Les nanofils de cuivre s'oxydent extrêmement rapidement entraînant une réaction caractéristique de changement de couleur passant du rouge au marron. Par contre, les nanofils de métaux nobles comme l'argent et l'or ne présentent pas ce genre de problème, ce qui simplifie le procédé d'obtention de nanofils de bonne conductivité de surface.

Il est ainsi possible d'obtenir des dispersions de nanofils de haut facteur de forme (~250) de nickel (Figure 18), de cobalt (Figure 23a), de cuivre (Figure 23b), d'argent (Figure 24c) et d'or (Figure 24d).

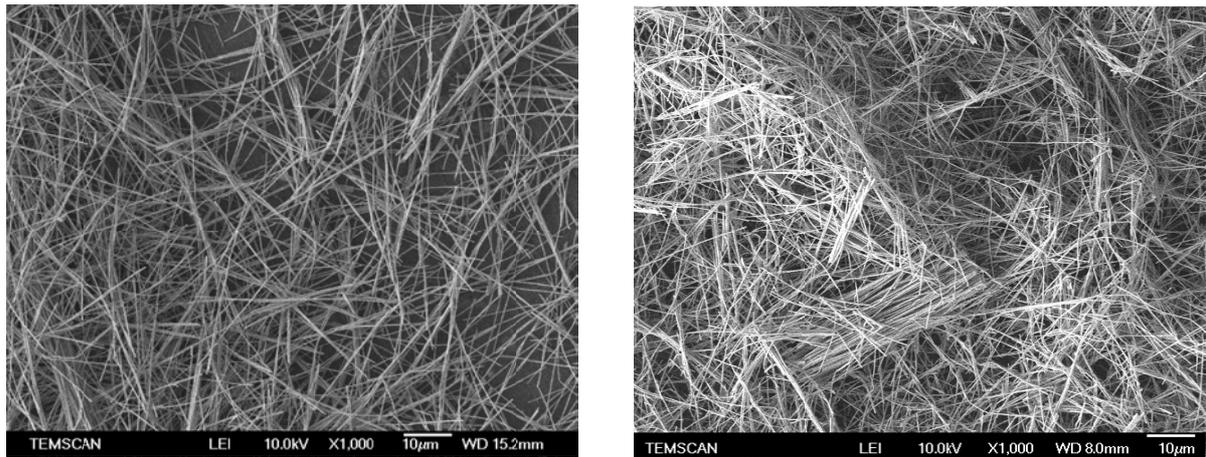


Figure 23 – Images MEB de nanofils de cobalt (a) et de cuivre (b) après dispersion en solution

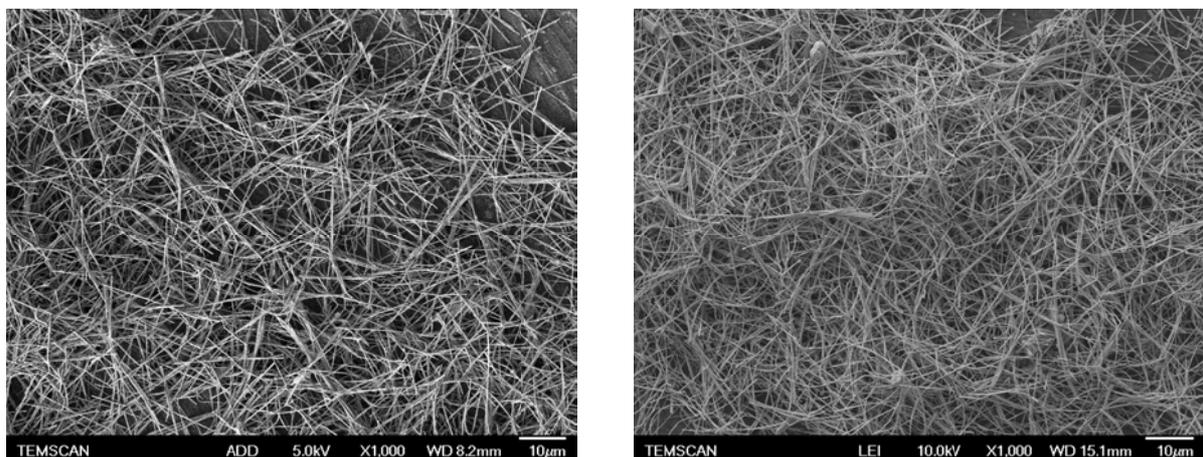


Figure 24 – Images MEB de nanofils d’argent (c) et d’or (d) après dispersion en solution

III. Dispersion de nanofils métalliques dans une matrice polymère

La dispersion de charges de haut facteur de forme dans un polymère est délicate. Les facteurs de forme élevés favorisent la création d’enchevêtrements de particules, créant des agglomérats extrêmement difficile à disperser. L’apparition d’agrégats diminue l’homogénéité du composite, fragilisant les propriétés mécaniques et ne permettant pas l’obtention d’un seuil de percolation de faible valeur. Ce phénomène est récurrent avec les nanotubes de carbone qui se regroupent en fagots par interactions de Van Der Waals, puis de fagots en agglomérats. Pour pallier cet inconvénient, on utilise une molécule amphiphile⁹⁰ ou un tensioactif. Ces molécules jouent parfaitement le rôle d’agent dispersant en enveloppant les NTC mais renforcent dans le même temps la barrière isolante entre fagots de NTC.

Au contraire, la dispersion des nanofils ne nécessite pas l'emploi d'un tensio-actif. Les nanofils métalliques se dispersent facilement dans un grand nombre de solvants et forment des suspensions homogènes, stables dans le temps parfaitement adaptée à l'élaboration de nanocomposites.

III.1. Mise en œuvre des composites nanofils métalliques/P(VDF-TrFE)

Le choix du P(VDF-TrFE) comme matrice organique hôte est essentiellement fondé sur la simplicité de mise œuvre de ce matériau. Ce copolymère est un thermoplastique pouvant être aisément mis en œuvre lors de l'élaboration des différentes éprouvettes de mesure. L'utilisation d'un thermoplastique pour élaborer des nanocomposites est une voie réellement innovante car les nanocomposites ainsi élaborés peuvent être réutilisés ou recyclés. Cette propriété est déterminante pour les applications potentielles des nanocomposites conducteurs.

III.1.1. Protocole d'élaboration

La dispersion de nanoparticules dans une matrice thermoplastique peut s'effectuer par voie fondue par l'intermédiaire d'un mélangeur mécanique réalisant la dispersion par cisaillement des particules à une température supérieure à la fusion de la matrice. Cette méthode est efficace mais ne permet pas d'obtenir une dispersion optimale et les nanofils risquent d'être dégradés par le cisaillement mécanique. Dans cette étude, le protocole de dispersion est effectué par voie solvant. Le P(VDF-TrFE) est soluble à température ambiante dans l'acétone. Les nanofils sont dispersés dans de l'acétone et ajoutés à cette solution de P(VDF-TrFE). Le mélange est dispersé au moyen d'une sonde à ultrasons. Le solvant est ensuite évaporé sous agitation magnétique. Le composite obtenu est mis sous forme de film d'environ 150 μm à 200°C sous une pression de 0,3 MPa.

Pour comparer les valeurs d'obtention de seuil de percolation, il est nécessaire d'exprimer les taux de charge en fraction volumique ou pourcentage volumique. Il est évident qu'un taux de charge volumique identique de nickel et d'or n'aura pas la même fraction massique. L'or et le nickel ont en effet, des masses volumiques très différentes ($\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{Au}} = 19,3 \text{ g.cm}^{-3}$).

On déduit la fraction volumique de nanofils :

$$\phi_{vol} = \frac{V_{nanofils}}{V_{P(VDF-TrFE)} + V_{nanofils}} = \frac{\frac{m_{nanofils}}{\rho_{nanofils}}}{\frac{m_{nanofils}}{\rho_{nanofils}} + \frac{m_{P(VDF-TrFE)}}{\rho_{P(VDF-TrFE)}}} \quad \text{Équation 56}$$

$V_{nanofils}$, $m_{nanofils}$ et $\rho_{nanofils}$ le volume, la masse et la masse volumique des nanofils et $V_{P(VDF-TrFE)}$, $m_{P(VDF-TrFE)}$ et $\rho_{P(VDF-TrFE)}$ de la matrice copolymère P(VDF-TrFE). Chaque nanocomposite est qualifié par sa fraction volumique et massique.

Les taux de charge théoriques calculés à l'aide des quantités de nanofils et du copolymère introduites dans le mélange sont conformes aux mesures de masse des résidus effectuées par analyse thermogravimétrique (ATG). Ces mesures permettent également de confirmer l'absence de traces de solvant dans les composites élaborés. Avec les nanofils métalliques, il est très difficile de mettre en œuvre des composites homogènes pour des taux de charge supérieurs à 30 %vol, compte tenu de la viscosité du mélange.

III.1.2. Etude de la dispersion

La microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés permet de vérifier la qualité de l'état de dispersion obtenu. La surface observée par microscopie est la tranche obtenue après fracture des films à l'azote liquide. L'utilisation des électrons rétrodiffusés améliore le contraste entre les nanofils métalliques et la matrice organique (Figure 25). Les observations des nanocomposites chargés avec des nanofils de cuivre, d'or, d'argent et présentent les mêmes profils de dispersion.

Les nanocomposites ne présentent pas d'important agglomérat de nanofils, confirmant ainsi le bon état de dispersion des nanofils dans le copolymère. Cet état de dispersion dans le composite est comparable à celui obtenu dans le solvant.

Une orientation des nanofils dans le sens du film est observée et provoquée par la mise en forme des échantillons sous presse à 200 °C.

A plus fort grossissement (Figure 26), on constate que les nanofils sont individualisés et qu'il n'y a pas de phénomène d'accroche ou de liaison chimique de la matrice vis-à-vis des nanofils.

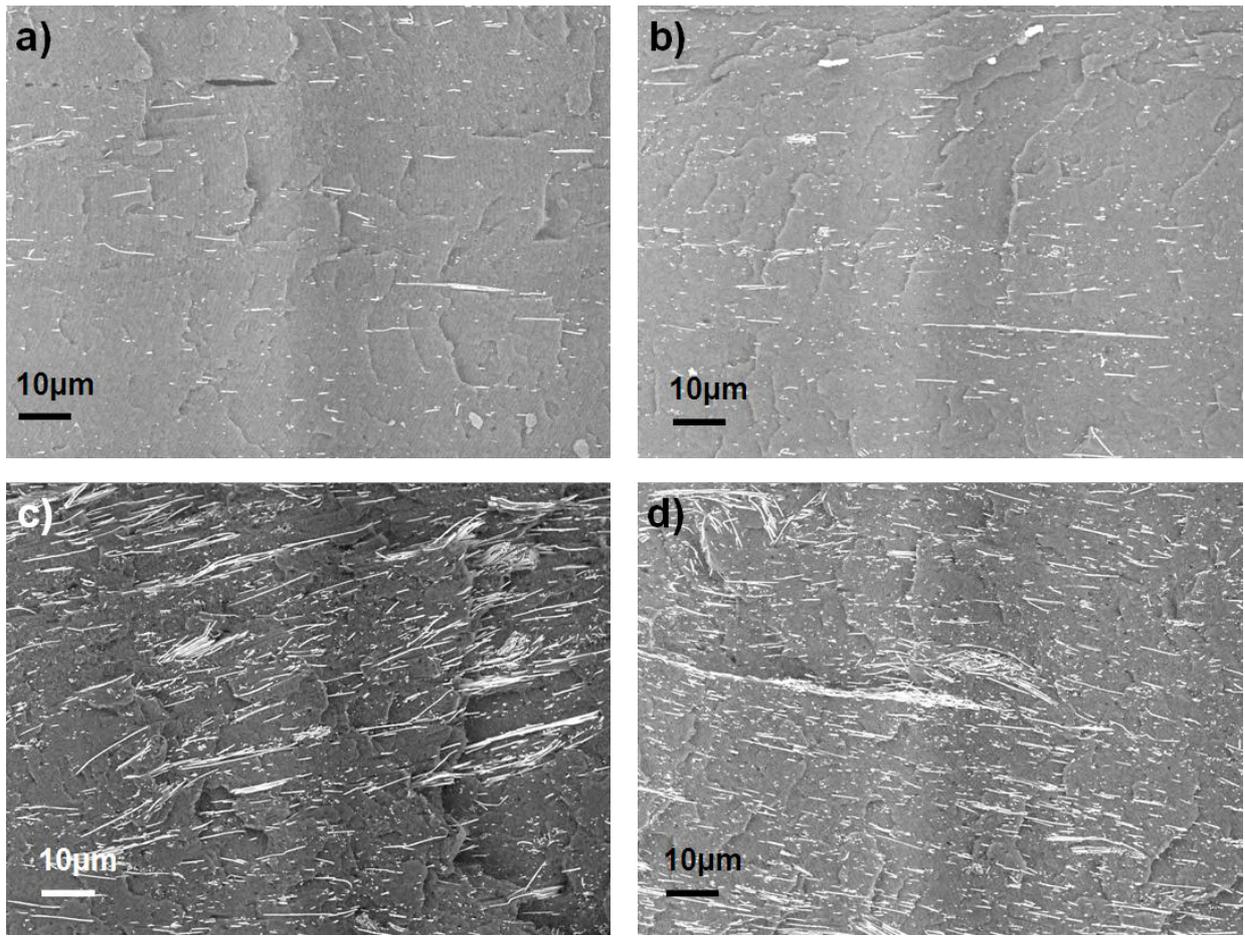


Figure 25 – Images MEB de nanocomposites nanofils de Ni/P(VDF-TrFE) chargés à 1 %vol (a), 2 %vol (b), 3 %vol(c) et 4 %vol (d)

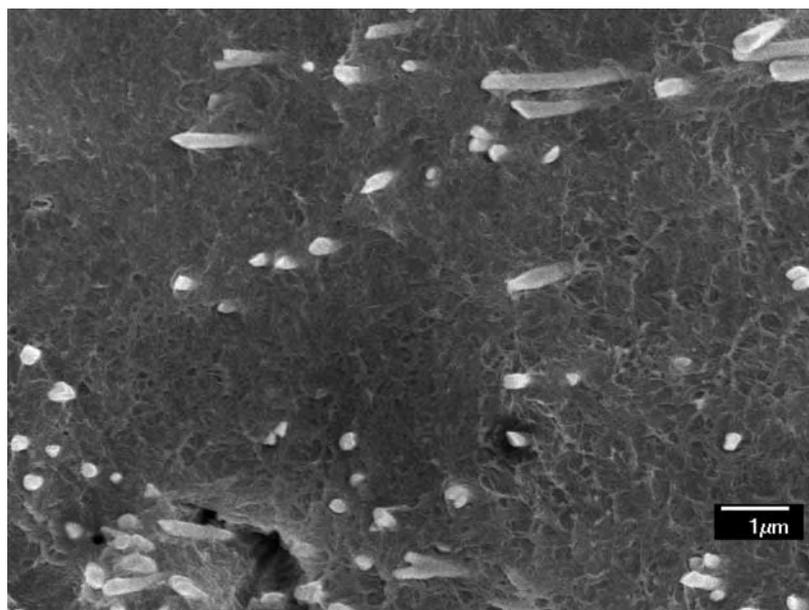


Figure 26 – Image MEB d'un nanocomposite nanofils de Ni/P(VDF-TrFE) chargés à 5 %vol

Chapitre 4 - Influence des nanofils sur la structure statique et dynamique de la matrice polymère

I. Etude de la structure physique

La matrice P(VDF-TrFE) est un polymère semi-cristallin. La modification des différents paramètres physiques permet de caractériser cette structure. L'évolution des propriétés physiques des nanocomposites nanofils métalliques/P(VDF-TrFE) a été étudiée par analyse calorimétrique diatherme (ACD). La température de transition vitreuse n'est pas observée (Chap 2-I.2). Seuls les paramètres liés à la phase cristalline sont étudiés par ACD. Une influence des nanofils sur la phase cristalline a été remarquée. Tous les thermogrammes enregistrés ont été obtenus suivant le même protocole :

- isotherme de 4 minutes à 200°C
- refroidissement à la vitesse de 10°C par minute jusqu'à -100°C
- chauffage suivant une rampe en température de 10°C par minute pour atteindre 200°C

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

I.1. Températures de fusion et de cristallisation

La Figure 27, la Figure 28 et la Figure 29 représentent les thermogrammes obtenus avec des échantillons de nanocomposites nanofils d'or/P(VDF-TrFE). Ces thermogrammes permettent de visualiser l'influence des nanofils sur les températures de fusion et cristallisation des nanocomposites.

La Figure 27 montre l'évolution de la température de fusion de la phase cristalline de la matrice P(VDF-TrFE). La température de fusion du P(VDF-TrFE) est d'environ 151,5°C. L'ajout de nanofils d'or en faible quantité n'a aucune influence sur cette température. Il faut augmenter le taux de charge au-delà de 15 %vol pour constater une très légère augmentation. On peut affirmer que cette augmentation est négligeable, car la température de fusion pour un composite chargé à 30 %vol de nanofils est mesurée à 152 °C. La largeur du pic ne semble pas non plus affectée par l'introduction des nanofils dans la matrice.

La Figure 28 montre l'évolution de la température de cristallisation. La température de cristallisation du P(VDF-TrFE) est mesurée à 140,1°C. L'ajout de nanofils d'or en faible quantité affecte peu la température de cristallisation. La température de cristallisation du composite chargé à 30 %vol est mesurée à 138,6°C. En raison d'un écart mesuré relativement faible, on peut affirmer que les nanofils ont très peu d'influence sur la température de cristallisation. La largeur du pic n'est pas non plus affectée par la présence des nanofils. Cette remarque permet de constater que la présence des nanofils, même en grande quantité, ne modifie pas

de façon significative la taille des cristallites. La diminution de la hauteur du pic, directement liée à la diminution du taux de cristallinité sera discutée en fin de chapitre.

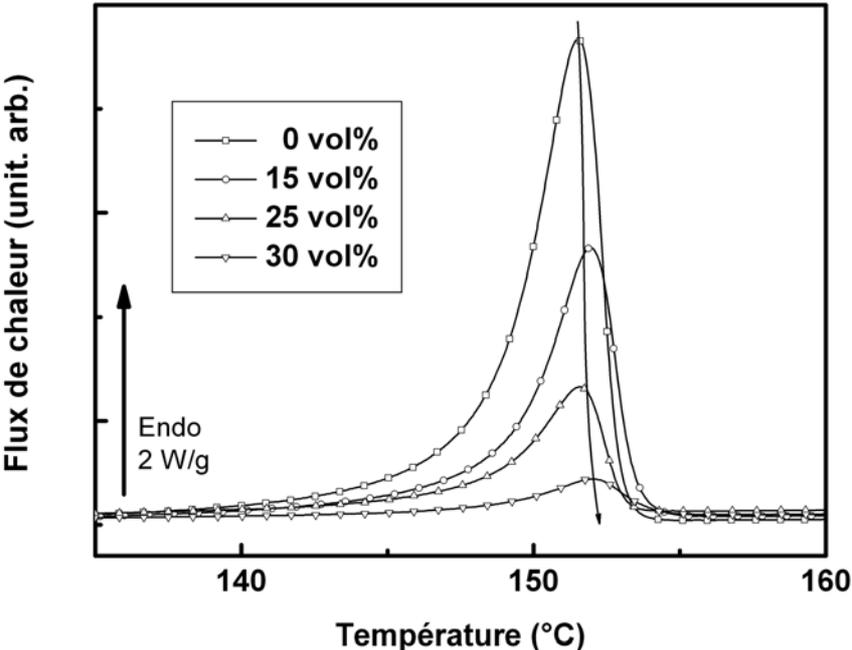


Figure 27 – Thermogrammes ACD de nanocomposites nanofils d’or/P(VDF-TrFE) chargés à 0 %vol (□), 15 %vol (○), 25 %vol (Δ), 30 %vol (▽) lors d’une montée en température à 10°C/min

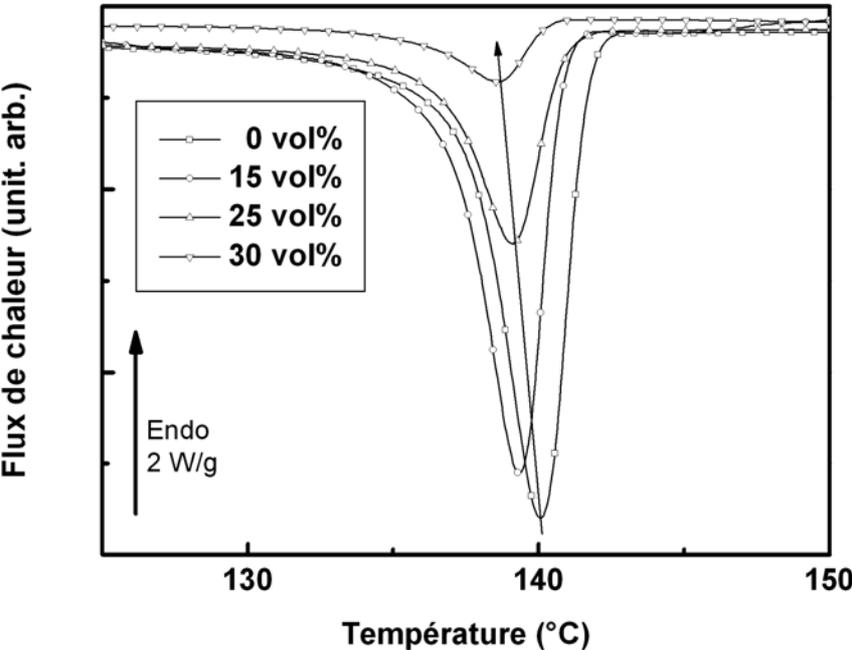


Figure 28 - Thermogrammes ACD de nanocomposites nanofils d’or/P(VDF-TrFE) chargés à 0 %vol (□), 15 %vol (○), 25 %vol (Δ), 30 %vol (▽) lors d’une descente en température à 10°C/min

La Figure 29 présente la plage de températures comprise entre 40 et 110°C des thermogrammes précédents afin de montrer l'évolution du pic associé à la transition de Curie ferro-paraélectrique des cristallites du P(VDF-TrFE) en fonction de la fraction volumique de nanofils d'or introduite.

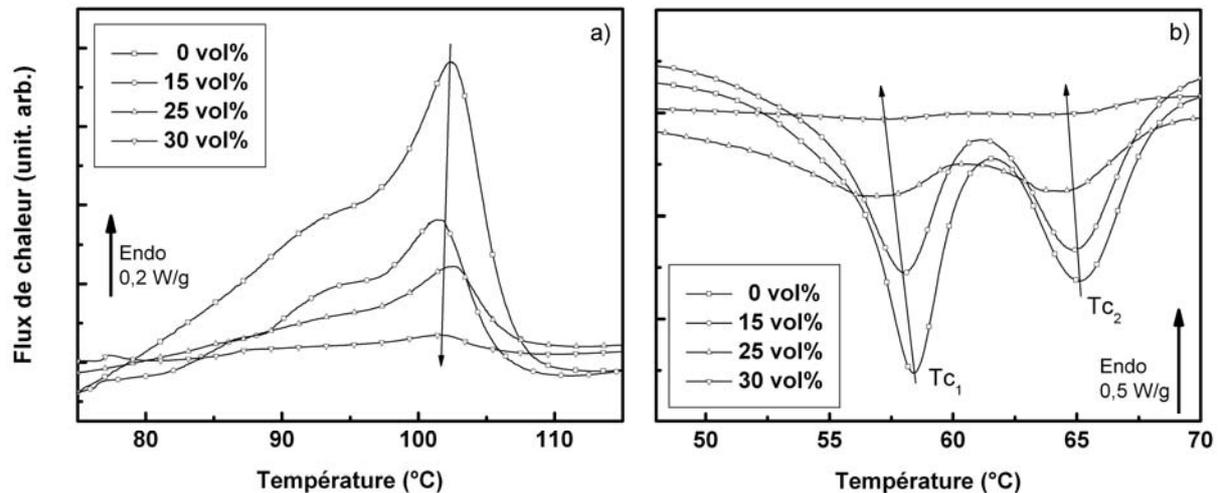


Figure 29 – Thermogrammes ACD de nanocomposites nanofils d'or/P(VDF-TrFE) chargés à 0 %vol (□), 15 %vol (○), 25 %vol (Δ), 30 %vol (∇) lors d'une montée en température à 10°C/min (a) et lors d'une descente à 10°C/min (b)

Dans le copolymère P(VDF-TrFE), la transition de Curie est caractérisée par deux pics exothermiques parfaitement résolus lors du refroidissement. Ce double pic a été observé auparavant par Ngoma⁵⁶ et Tanaka⁹¹ en ACD pour du P(VDF-TrFE). Ces travaux et plus particulièrement ceux de Ngoma, Gregorio⁹² et Moreira⁹³ associent ce double pic à la présence de deux phases cristallines ferroélectriques de conformation transplanarie. Ce dédoublement de température est lié à la présence d'une phase cristalline comportant des défauts de type trans-gauche. La température T_{c2} associée au pic haute température de la transition de Curie est liée à la phase cristalline exempte de défaut conformationnel alors que la température T_{c1} est associée au pic basse température de Curie lié à la phase cristalline ferroélectrique contenant des imperfections.

La présence de nanofils d'or à des fractions volumiques inférieures à 30 vol% ne modifie pas les températures de Curie de la matrice P(VDF-TrFE). La ferroélectricité de la phase cristalline de la matrice est diminuée mais conservée pour ces nanocomposites.

I.2. Taux de cristallinité

La Figure 30 montre les thermogrammes obtenus pour des nanocomposites nanofils d'or/P(VDF-TrFE) lors de descente en température à 10°C/min. Ces thermogrammes montrent les pics de cristallisation associés à la transition de Curie et à la température de cristallisation des nanocomposites. Le taux de cristallinité est calculé à partir des enthalpies associées à ces deux pics à l'aide de l'équation 20.

Une même mesure est effectuée lors de la remontée en température à 10°C/min pour déterminer l'incertitude sur le taux de cristallinité.

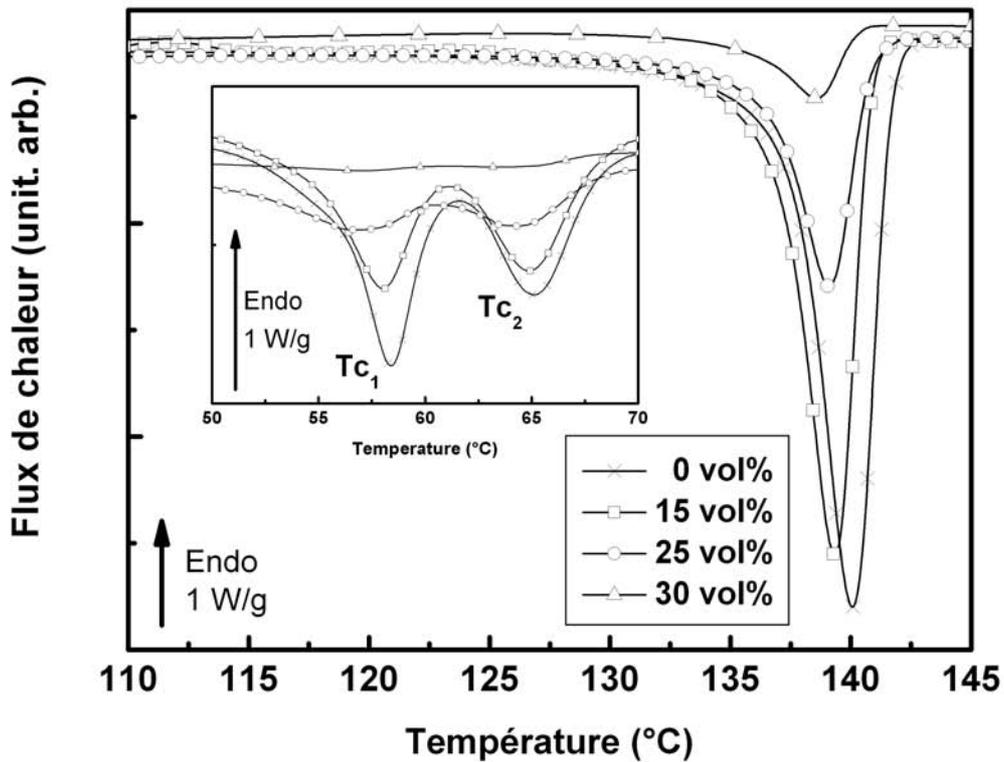


Figure 30 – Thermogrammes ACD de nanocomposites nanofils d'or/P(VDF-TrFE) chargés à 0 %vol (□), 15 %vol (○), 25 %vol (Δ), 30 %vol (▽) lors d'une descente à 10°C/min

Le même type de comportement est observé pour tous les nanofils étudiés, indépendamment de leur nature chimique.

II. Etude des propriétés mécaniques

II.1. Déformation uni-axiale

Le comportement mécanique statique des nanocomposites a été caractérisé par des essais mécaniques de traction uni-axiale. Les courbes de contrainte/déformation des nanocomposites chargés en nanofils de nickel sont présentées en Figure 31. Les éprouvettes sont des barreaux de 40 mm de longueur pour 10 mm de largeur et 1 mm d'épaisseur. Ces éprouvettes n'étant pas normalisées, les résultats obtenus doivent être étudiés de façon comparative et relative à la matrice polymère non chargée.

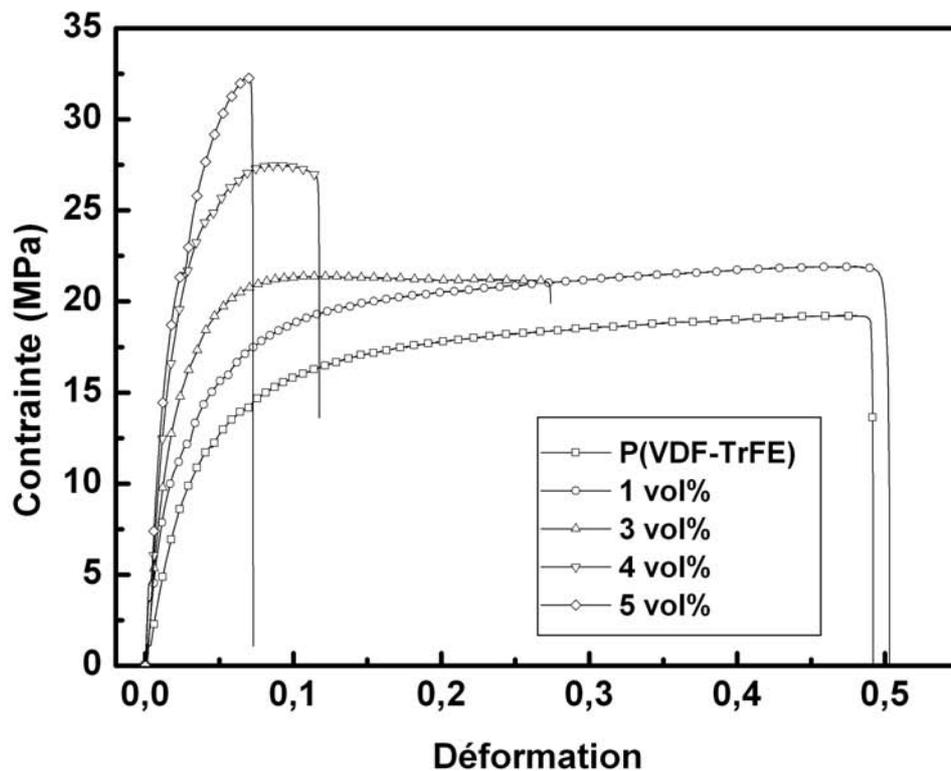


Figure 31 – Contrainte/déformation des composites P(VDF-TrFE)/nanofils de nickel chargés à 1, 3, 4 et 5 %vol à 25°C

Ces mesures ont été effectuées sur la matrice en P(VDF-TrFE) et sur des composites chargés à 1%vol, 3%vol, 4%vol et 5%vol de nanofils métalliques. On observe une augmentation de la contrainte à la rupture et une diminution de la déformation à la rupture avec la fraction volumique de charges. Ce type de comportement mécanique est observé dans toutes les matrices polymère chargées en nanoparticules.

On observe une rapide diminution des propriétés mécaniques avec l'augmentation du taux de charge. Cette tendance générale du comportement mécanique correspond aux observations effectuées lors de l'incorporation de divers types de nanoparticules dans une matrice polymère. Il faut toutefois souligner que l'ensemble des composites étudiés en traction

longitudinale présentent tous une déformation plastique. Pour un taux de charge de 1 %vol de nanofils de nickel, on mesure même une légère amélioration des propriétés mécaniques. Jusqu'à 5%vol de nanofils, les composites conservent une partie de la déformation plastique de la matrice, ce qui traduit l'absence de fragilité.

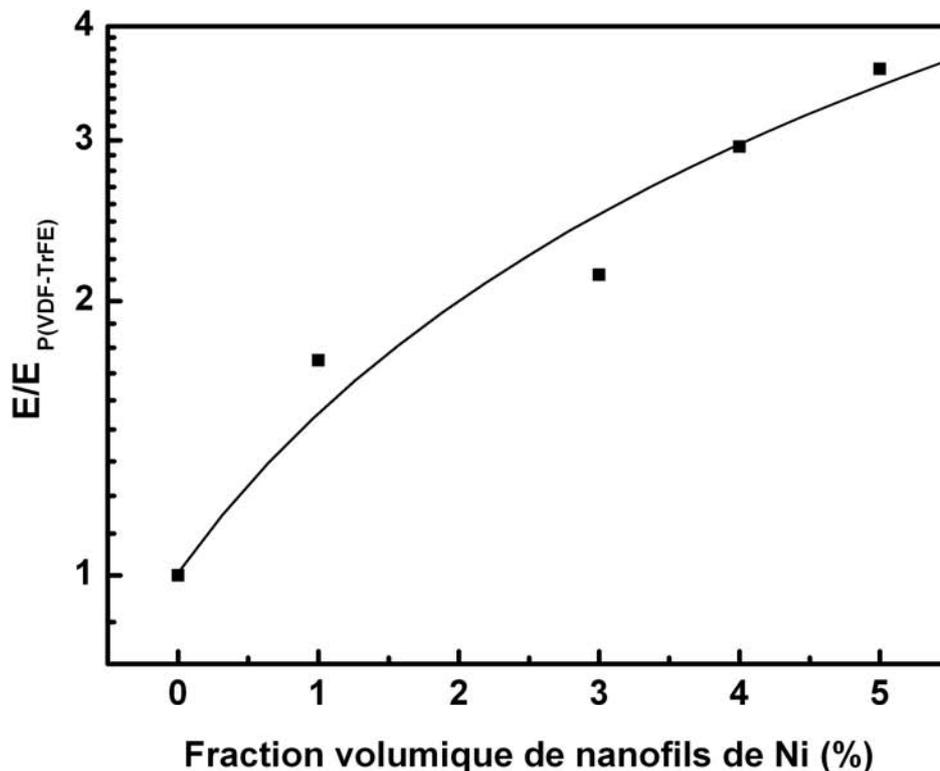


Figure 32 – Variation du module mécanique E en fonction de la fraction volumique de nanofils de nanofils introduits dans la matrice P(VDF-TrFE) à 25°C

L'étude séparée de la valeur du module d'élasticité ou de la déformation plastique ne suffisent pas pour retranscrire la capacité d'un échantillon chargé à conserver les propriétés mécaniques initiales de la matrice. Il faut cependant reconnaître que les essais de traction sont effectués à 25°C, lorsque le P(VDF-TrFE) est au-delà de la température de transition vitreuse. Les mesures de contrainte-déformation sont réalisées dans le domaine caoutchoutique pour un comportement viscoélastique. Du fait de son caractère semi-cristallin, il est possible d'étudier ses propriétés mécaniques en élongation. L'étude du module mécanique E est alors effectuée à titre comparatif et ne permet pas d'accéder au module de Young des composites. Comme on pouvait s'y attendre, le module de traction augmente avec le taux de charge. Cette évolution met en évidence le phénomène de renfort mécanique apporté par les nanofils à la nature du P(VDF-TrFE). Ce comportement est caractéristique d'un polymère chargé.

Les propriétés mécaniques de la matrice sont conservées si la fraction volumique reste inférieure à 5 %vol et pour de faibles déformations. Ces résultats soulignent l'importance de

réaliser des composites faiblement chargés pour conserver les propriétés mécaniques de la matrice.

II.2. Relaxation mécanique

L'influence des nanofils métalliques sur les propriétés mécaniques dynamiques des composites a été caractérisée par spectrométrie mécanique. Les mesures sont réalisées sur des nanocomposites comprenant 0 %vol, 1 %vol, 2 %vol, 3 %vol, 4 %vol, 5 %vol et 10 %vol de nanofils de nickel.

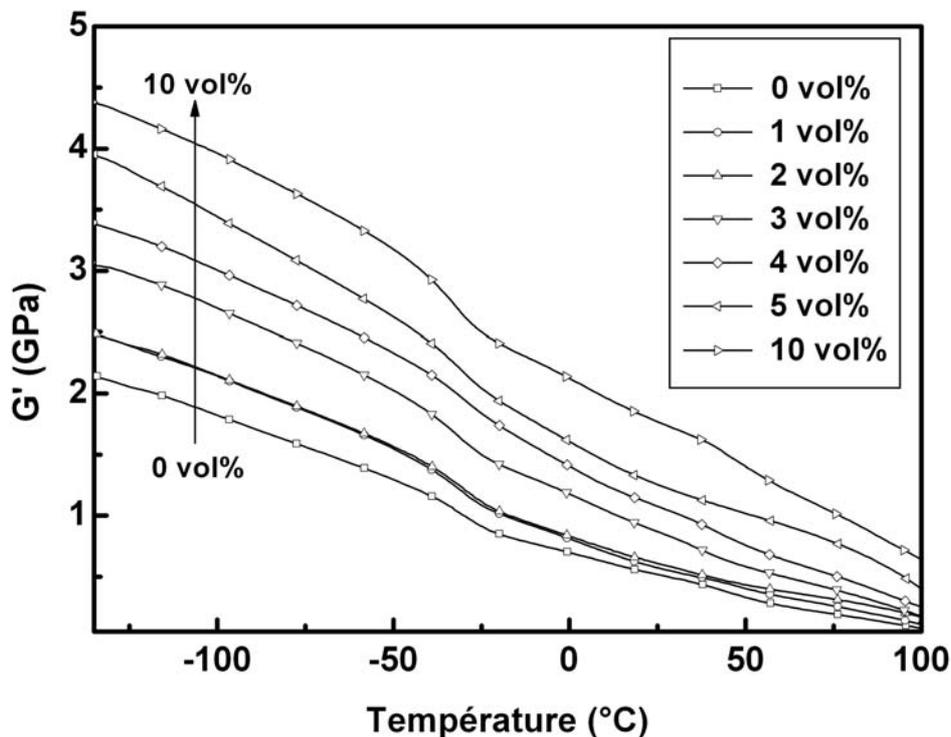


Figure 33 – Module conservatif G' des nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanofils de nickel en fonction de la température

La Figure 33 représente l'évolution de la partie conservative du module G' de ces composites en fonction de la température.

La spectrométrie mécanique dynamique possède l'avantage de pouvoir caractériser la manifestation mécanique de la transition vitreuse par l'intermédiaire des relaxations β et α des deux types de phase amorphe. L'évolution du comportement mécanique des différents composites avec la fraction volumique a été analysée à deux températures $T_{\beta} - 50^{\circ}\text{C}$ et $T_{\beta} + 50^{\circ}\text{C}$ correspondant aux domaines vitreux et caoutchoutique, T_{β} étant la température du maximum du pic de pertes d'énergie mécanique associée à la transition vitreuse de la phase amorphe libre de la matrice P(VDF-TrfE).

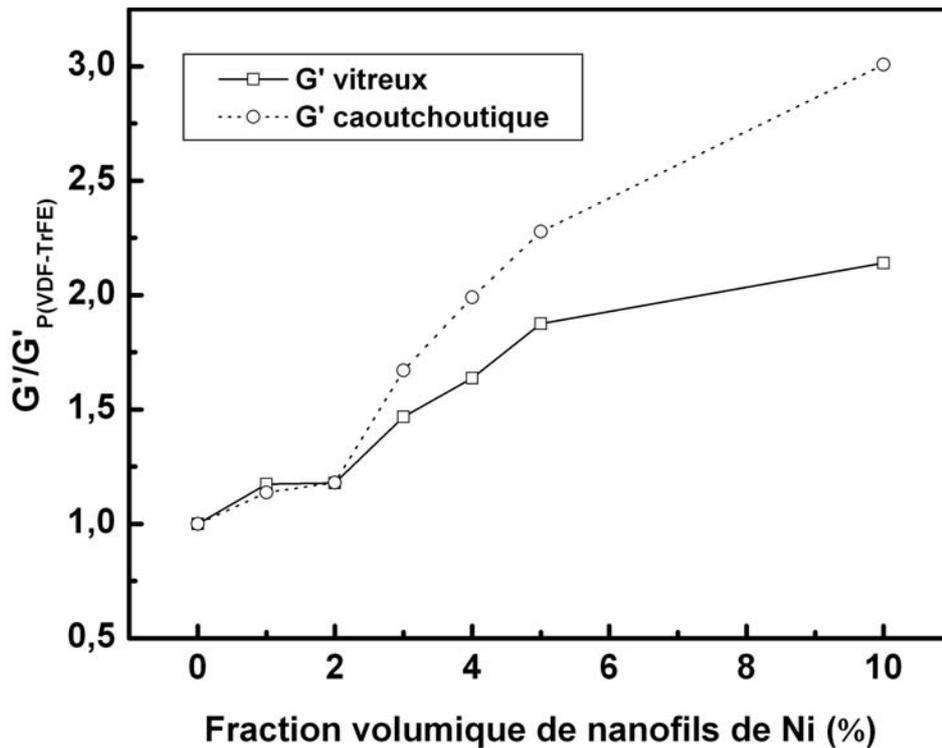


Figure 34 – Evolution du module G' des comportements vitreux et caoutchoutique

La Figure 34 présente l'évolution du module conservatif G' des nanocomposites, normalisé à la valeur du module de la matrice, en fonction de la fraction volumique de nanofils de nickel à $T_{\beta} - 50^{\circ}\text{C}$ et $T_{\beta} + 50^{\circ}\text{C}$.

L'augmentation de la fraction volumique de nanofils dans la matrice traduit une augmentation progressive du module mécanique G' . Ce module est pratiquement doublé pour une faible fraction volumique de 4 %vol de nanofils. La géométrie des nanofils et plus particulièrement le facteur de forme accentue fortement ce phénomène. On observe un effet plus important des nanofils sur le comportement caoutchoutique des composites. L'introduction d'une forte proportion de nanofils semble perturber de façon plus intense la mobilité des chaînes de l'état liquide que lors de l'état figé vitreux. Les nanofils jouent le rôle de nœuds topologiques, qui traduisent la création d'interactions topologiques qui sont observables dans le domaine caoutchoutique. Dans le domaine vitreux, l'échelle de mobilité des chaînes est plus courte du fait des liaisons physiques. C'est pour cela que l'effet des nanofils est moins marqué.

L'évolution du module mécanique dissipatif G'' en fonction de la température est présentée sur la Figure 35. Une attention particulière a été portée aux relaxations mécanique β et α associées aux phases amorphes du P(VDF-TrFE). L'introduction des nanofils n'entraîne pas de modification notable de la relaxation γ .

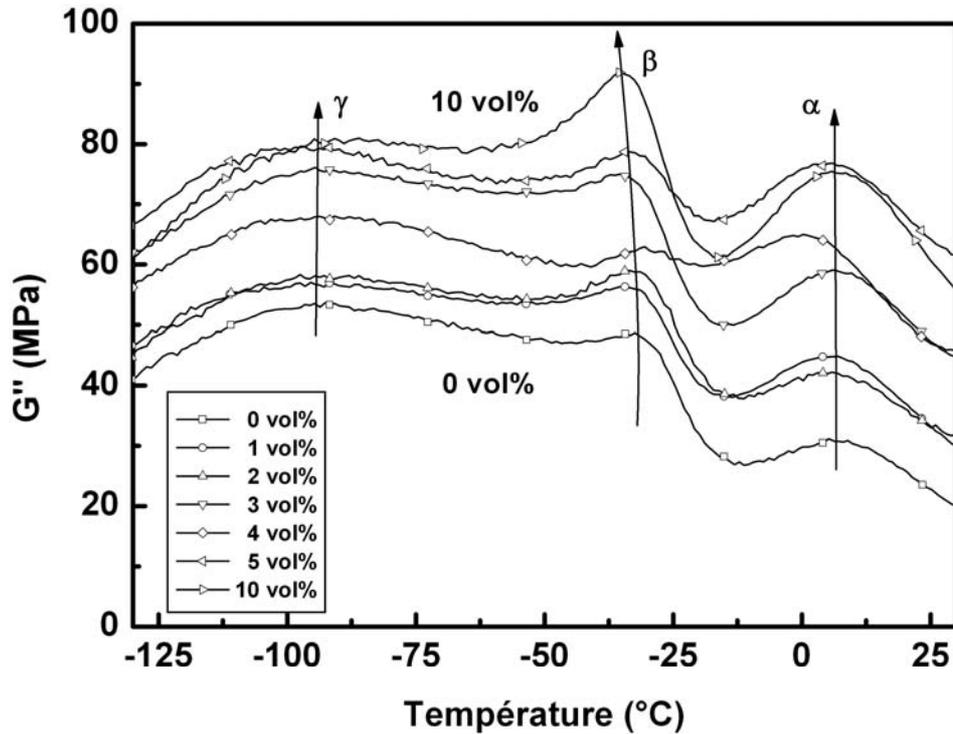


Figure 35 - Module conservatif G'' des nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanofils de nickel en fonction de la température

Les nanofils ne modifient pas la position en température des relaxations mécaniques associées aux transitions vitreuses des deux phases amorphes. On observe une augmentation de l'intensité des pics de perte d'énergie mécanique avec la fraction volumique de nanofils. Ce phénomène peut s'expliquer par une augmentation du caractère dissipatif des composites chargés ou bien par une augmentation des phases amorphes de la matrice P(VDF-TrFE) au détriment de la phase cristalline du fait de la présence des nanofils.

III. Comportement diélectrique des nanocomposites en dessous du seuil de percolation ($p < p_c$)

III.1. Etude du comportement de la partie réelle de la permittivité

la Figure 36 représente l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique avec la fréquence (10^{-2} Hz à 10^6 Hz) à des températures comprises entre -150 et 140°C pour le copolymère P(VDF-TrFE). On observe une relaxation à basse fréquence et à haute température caractéristique d'une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Silars (MWS) due à des charges piégées à la surface des cristallites et aux interfaces amorphe-cristal. Cette relaxation n'est plus observée dans la matrice chargée à 1,5% vol de nanofils d'or (Figure 37). Cette fraction volumique étant inférieure au seuil de percolation électrique des composites, on peut considérer que le comportement diélectrique du composite représenté sur la Figure 37 est celui d'un isolant. On peut supposer que les charges piégées à la surface des cristallites se dissipent localement par le biais des nanofils conducteurs. L'introduction des nanofils dans la matrice conduit à une augmentation drastique de ϵ' à basse fréquence et haute température.

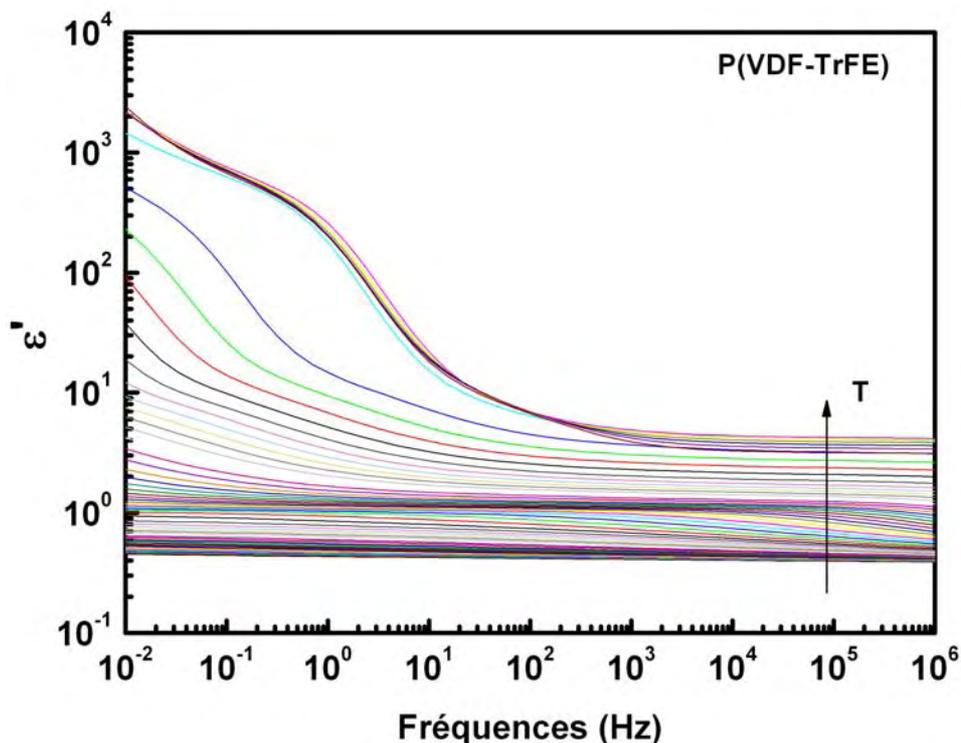


Figure 36 - Partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' du P(VDF-TrFE) en fonction de la fréquence à des températures comprises entre -150°C à 140°C

L'origine de ce mode est la polarisation des charges piégées à la surface des cristallites. Ce comportement est légèrement différent pour le composite par rapport à la matrice vers 1 Hz.

On note que la permittivité diélectrique à hautes fréquences (10^6 Hz) de la matrice P(VDF-TrFE) augmente significativement avec la fraction volumique de nanofils.

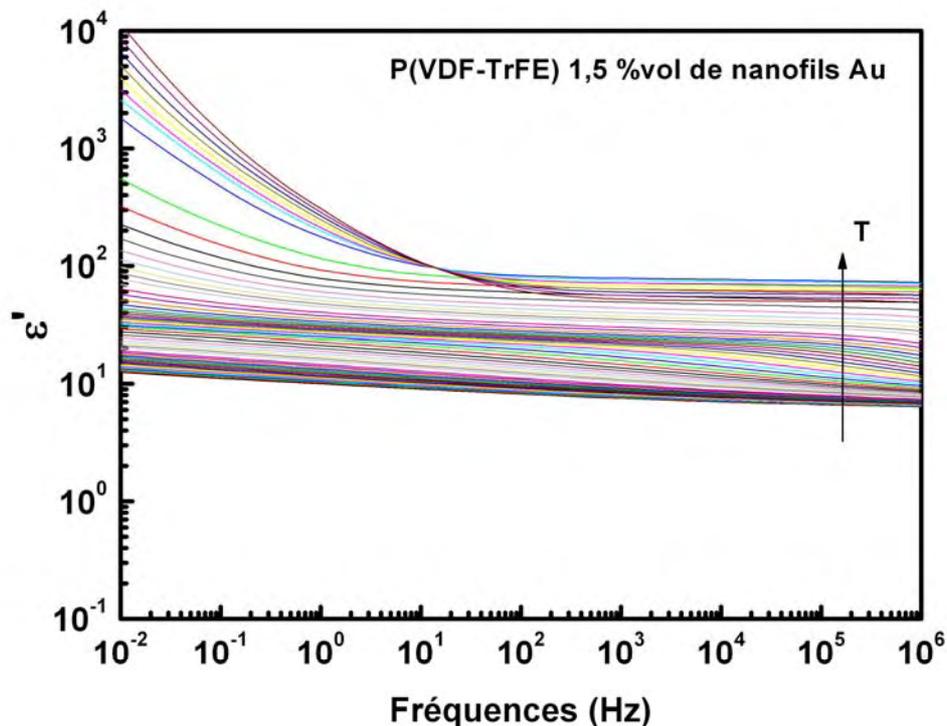


Figure 37 – Partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' d'un composite à 1,5 %vol de nanofils d'or dans du P(VDF-TrFE) en fonction de la fréquence à des températures comprises entre -150°C à 140°C

Si l'on compare les valeurs de la permittivité diélectrique de la matrice et du composite à la température ambiante (Figure 38), on relève une augmentation de 7 à 40 pour seulement 1,5%vol de nanofils d'or.

Une étude réalisée avec du PVDF chargé de fibres d'acier inoxydable⁹⁴ montre une augmentation significative de la partie réelle de la permittivité au voisinage du seuil de percolation. Ce phénomène a aussi été observé pour des particules métalliques sphériques dans une matrice diélectrique. Il a été montré, dans les composites $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$, que cette augmentation est encore plus conséquente si on ajoute des particules de Nickel($\text{Ni-BaTiO}_3/\text{PVDF}$)⁹⁵ au voisinage du seuil de percolation.

Le phénomène d'accroissement de ϵ' est identique à celui de notre étude et est lié à la disparition de la relaxation associée à la polarisation de type MWS, dissipée à l'échelle locale et remplacée par de la conductivité.

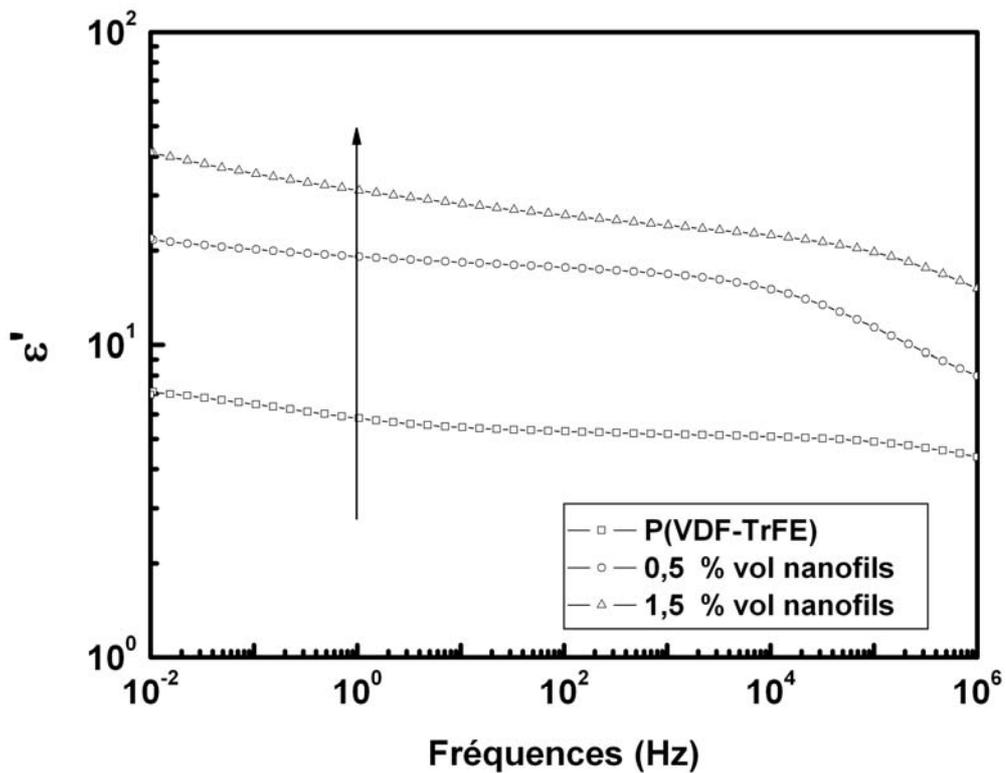


Figure 38 – Partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence à 25°C pour du P(VDF-TrFE) ainsi que des composites à 0,5%vol et (○) 1,5 %vol (Δ) de nanofils d'or

Le caractère capacitif initial du P(VDF-TrFE) est augmenté au voisinage de p_c . L'incorporation de nanofils métalliques permet d'obtenir cette élévation pour un taux de charge relativement faible, puisque celui-ci est directement lié au seuil de percolation.

III.2. Influence des nanofils sur la dynamique moléculaire

L'étude de l'influence des nanofils d'or sur les relaxations diélectriques associées à la dynamique moléculaire est effectuée à partir des composites dont le taux de charge se situe en-dessous du seuil de percolation ($p < p_c$). On observe en Figure 39 la partie imaginaire ε'' de la permittivité diélectrique ε^* en fonction de la fréquence (de 10^{-2} Hz à 10^6 Hz) pour chaque isotherme (de -150°C à 140°C avec un pas de 5°C) du P(VDF-TrFE) seul.

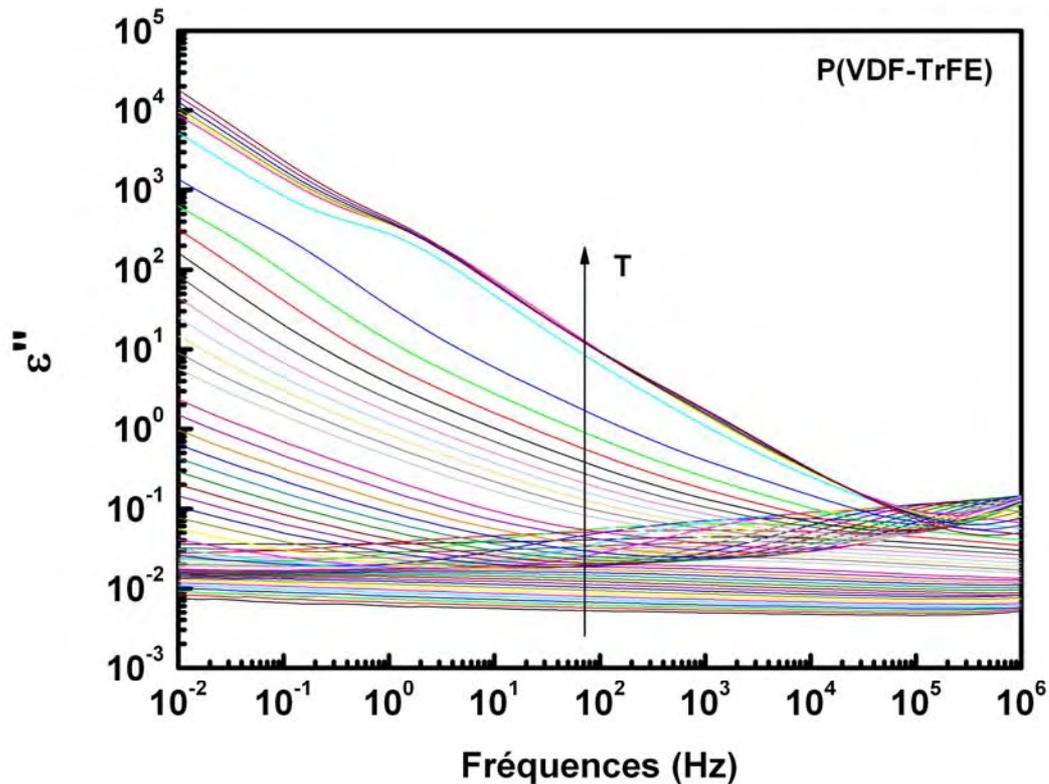


Figure 39 - Partie imaginaire de la permittivité diélectrique ε'' du P(VDF-TrFE) en fonction de la fréquence pour chaque isotherme de -150°C à 140°C

On remarque qu'à basses fréquences et hautes températures les pertes diélectriques sont dues essentiellement à la conductivité de courant continu σ_{dc} . On devine la relaxation MWS autour de 1Hz pour le P(VDF-TrFE) aux températures les plus élevées.

Comme pour ε' , la relaxation de type MWS disparaît dans le composite au profit de la conductivité électrique de courant continu avec l'ajout de nanofils métalliques au voisinage de p_c (Figure 40). Les pertes diélectriques se réduisent à : $\varepsilon'' = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega^s}$ avec $s = 0,83$. La valeur de l'exposant s est toutefois inférieure à l'unité, valeur généralement admise pour les conducteurs. Ce comportement est par conséquent cohérent avec le fait que la fraction volumique du composite concerné est inférieure au seuil de percolation.

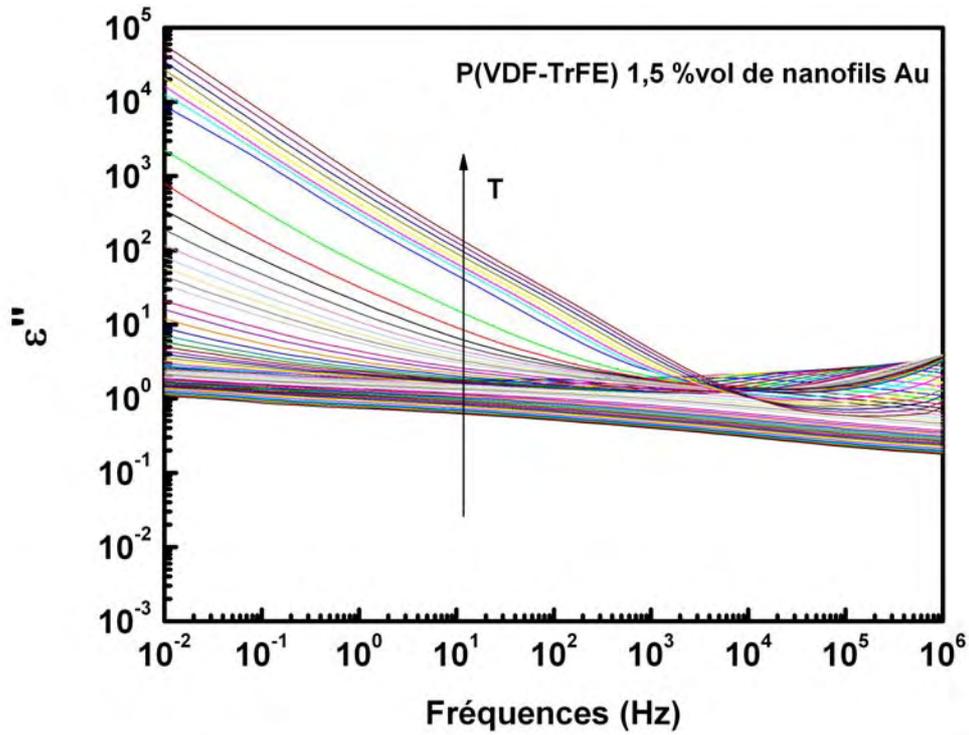


Figure 40 - Partie imaginaire de la permittivité diélectrique ϵ'' d'un composite à 1,5 %vol de nanofils d'or dans du P(VDF-TrFE) en fonction de la fréquence à des températures comprises entre -150°C à 140°C

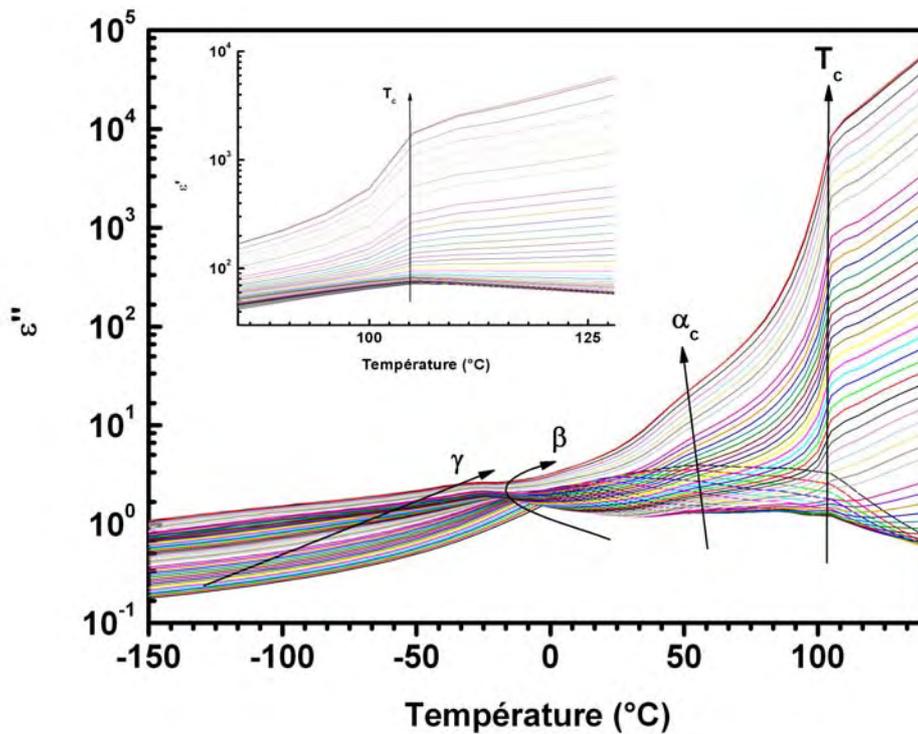


Figure 41 – Partie imaginaire et réelle de la permittivité diélectrique complexe du composite P(VDF-TrFE) pour 1,5 %vol de nanofils d'or en fonction de la température à différentes fréquences

La matrice P(VDF-TrFE) présente deux relaxations diélectriques :

- la relaxation secondaire sous-vitreuse γ vers -100°C
- la relaxation principale β associée à la transition vitreuse de la phase amorphe libre vers -30°C .

La température de transition de Curie est aussi observable. Les techniques précédentes comme l'analyse calorimétrique diatherme et l'analyse mécanique diatherme ont déjà montré que cette température était très peu influencée par l'ajout de nanofils et encore moins pour des taux de charge faibles ($p < p_c$). L'ajustement de $\varepsilon''(\omega)$ à différentes températures à partir de l'équation de Havriliak-Negami, permet d'extraire les temps de relaxation associés à ces deux modes. La dépendance en température des temps de relaxation en fonction de la température est représentée sur le diagramme d'Arrhénius (Figure 42).

Le temps de relaxation τ_{HN} caractérisant le mode γ obéit à l'équation d'Arrhénius. En revanche, le temps de relaxation τ_{HN} caractérisant le mode β obéit à l'équation de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Les différentes caractéristiques du comportement des relaxations β et γ sont reportées dans le tableau 3.

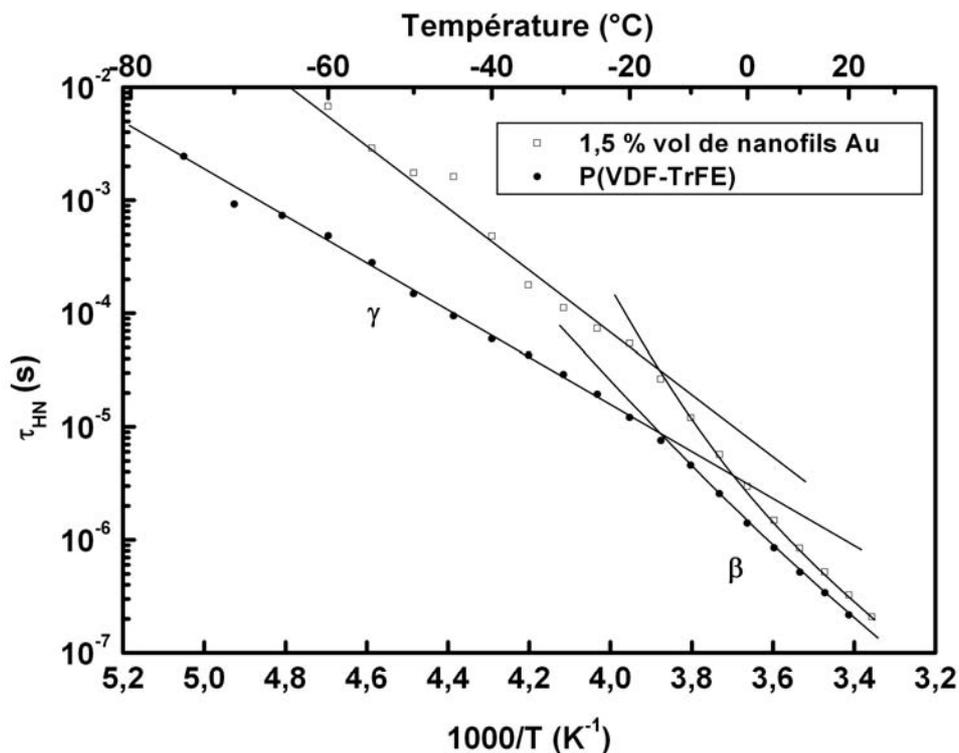


Figure 42 – Dépendance en température de τ_{HN} pour le P(VDF-TrFE) et le composite à 1,5 %vol de nanofils d'or

Les valeurs obtenues pour le facteur préexponentiel τ_0 et l'énergie d'activation E_a de la relaxation γ du P(VDF-TrFE) sont respectivement de $2,8 \times 10^{-13}$ s et de 38,8 kJ/mol. Ces valeurs sont caractéristiques d'un mode sous-vitreux et correspondent aux valeurs relevées pour le copolymère P(VDF-TrFE) 53-47⁶⁰, mais également du même ordre de grandeur que celles

observées dans les relaxations secondaires de polymères amorphes et semi-cristallins. La dispersion de nanofils dans la matrice P(VDF-TrFE) augmente l'énergie d'activation de la relaxation γ : elle passe de 38,8 kJ/mol à 57,9 kJ/mol pour 1,5 %vol de nanofils. Le facteur préexponentiel τ_0 diminue de $2,8 \times 10^{-13}$ à $1,0 \times 10^{-16}$ s.

| Composition | Mode γ E_a (kJ/mol) | Mode γ τ_0 (s) | Mode β T_∞ | Mode β B | Mode β τ_0 (s) |
|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------|
| P(VDF-TrFE)70-30 0 %vol Ni NWs | 38,8 | $2,8 \times 10^{-13}$ | 138 ± 15 | 843 ± 179 | $7,3 \times 10^{-13}$ |
| P(VDF-TrFE)70-30 1,5 %vol Ni NWs | 57,9 | $1,0 \times 10^{-16}$ | 162 ± 6 | 435 ± 81 | 3×10^{-11} |

Tableau 3 – Paramètres d'Arrhénius et de VTF du P(VDF-TrFE) et du composite chargé à 1,5 %vol de nanofils d'or

L'augmentation significative de l'énergie d'activation de la relaxation sous-vitreuse γ résulte de l'augmentation de l'encombrement stérique pour les mouvements de chaînes localisés du copolymère, du fait de l'environnement immédiat des nanofils.

IV. Discussion

IV.1. Evolution de la structure cristalline du P(VDF-TrFE)

Nous avons précédemment constaté (Figure 29b) que la présence de nanofils a pour effet d'inhiber la cristallisation du P(VDF-TrFE). On note également une diminution de l'intensité des pics associés à T_{c1} et T_{c2} avec une augmentation de la fraction de nanofils introduite. Cependant, la réduction de l'enthalpie de cristallisation est différente entre les deux composantes de la transition de Curie. Leur déconvolution permet de déterminer l'enthalpie de cristallisation associée à chaque pic. La Figure 43a montre l'ajustement des deux pics de cristallisation de la transition de Curie au moyen de fonctions de Lorentz et effectué pour le thermogramme du P(VDF-TrFE) non chargé.

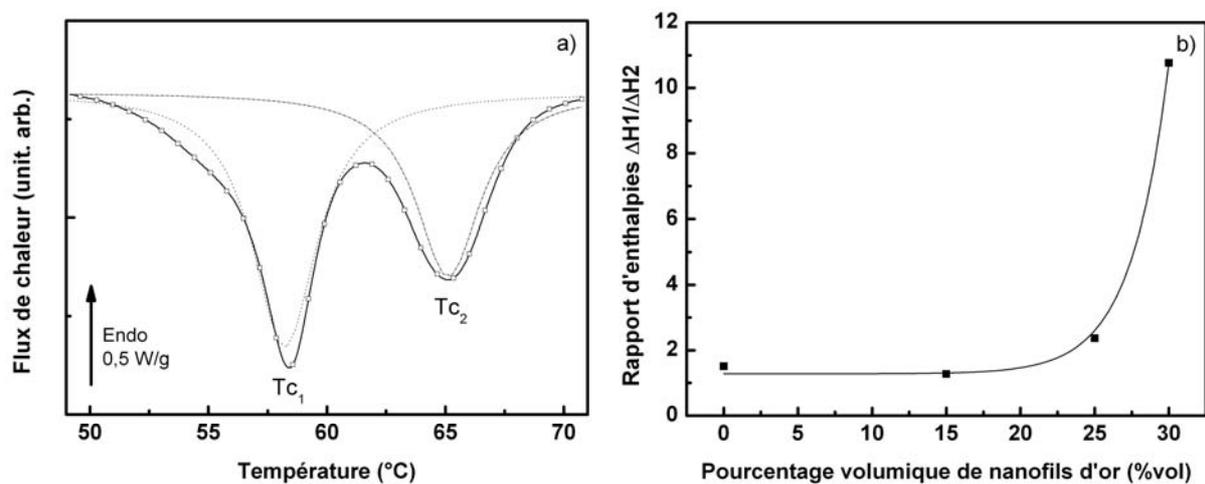


Figure 43 – (a) Déconvolution du thermogramme du P(VDF-TrFE) au cours de la cristallisation à 10°C/min en deux Lorentziennes et (b) évolution du rapport d'enthalpie associée aux deux températures de Curie en fonction du volume de nanofils d'or

Une forte quantité de nanofils entraîne une variation différenciée des structures cristallines caractérisées par T_{c1} et T_{c2} , ceci décrivant l'influence des nanofils dans la structuration des phases cristallines. La Figure 43b montre que le rapport des enthalpies est constant pour des taux inférieurs à 15 %vol. Au-delà de cette limite, l'enthalpie associée à T_{c1} augmente fortement par rapport à l'enthalpie associée à T_{c2} . Le rapport entre les deux enthalpies passant de 1 à 10 en faveur de T_{c1} . Une forte proportion de nanofils favorise la phase cristalline contenant des défauts structuraux. Ces défauts conformationnels peuvent être liés aux perturbations électrostatiques issues de la compétition entre le champ propre du polymère et le champ externe induit par la présence des nanofils. Au-delà de p_c , le phénomène s'accroît avec la création de l'amas infini. La libre circulation des électrons au sein du propre réseau métallique des fils se délocalise sur la totalité de l'amas conducteur. Ce mécanisme de transport perturbe les champs conformationnels des macromolécules. La sous-

couche électronique 5d des nanofils d'or présente de grands réservoirs d'électrons entraînant une distorsion de l'équilibre des orbitales des atomes de la matrice. Les cristallites alors créés comportent en majorité des défauts structuraux.

IV.2. Evolution du taux de cristallinité

Un certain nombre d'études décrivent l'influence des nanoparticules sur la cristallinité des polymères semi-cristallins et en particulier de la famille du PVDF. L'introduction d'argiles nanométriques de différentes morphologies⁹⁶ dans du PVDF, induit une légère diminution de la cristallinité et un décalage du pic de fusion vers les basses températures. Ce comportement est indépendant de la morphologie des argiles. Cebe⁹⁷ observe également une diminution significative de la cristallinité avec des argiles nanométriques incorporées dans un copolymère P(VDF-TrFE) 75-25, mais pour des fractions volumiques plus importantes (jusqu'à 25 wt%). Cette diminution de la cristallinité s'accompagne d'une diminution conséquente de la température de fusion. Du PVDF chargé de nanofibres de carbone⁹⁸ à 4 wt% voit sa cristallinité réduite mais sans modification de la température de fusion. Wang⁹⁹ obtient des résultats similaires en ajoutant 25 wt% d'oligomères dans un copolymère P(VDF-TrFE). La nature des charges n'est pas le facteur prépondérant du comportement observé. Par contre, un facteur de forme adapté peut permettre une réduction équivalente de la cristallinité pour un taux de charge moindre. Néanmoins, il est constaté que les nanotubes de carbone¹⁰⁰ en faible fraction volumique, favorisent le taux de cristallinité en initiant un phénomène de transcristallinité à leur surface et jouent le rôle d'agent de nucléation pour la cristallisation de la matrice.

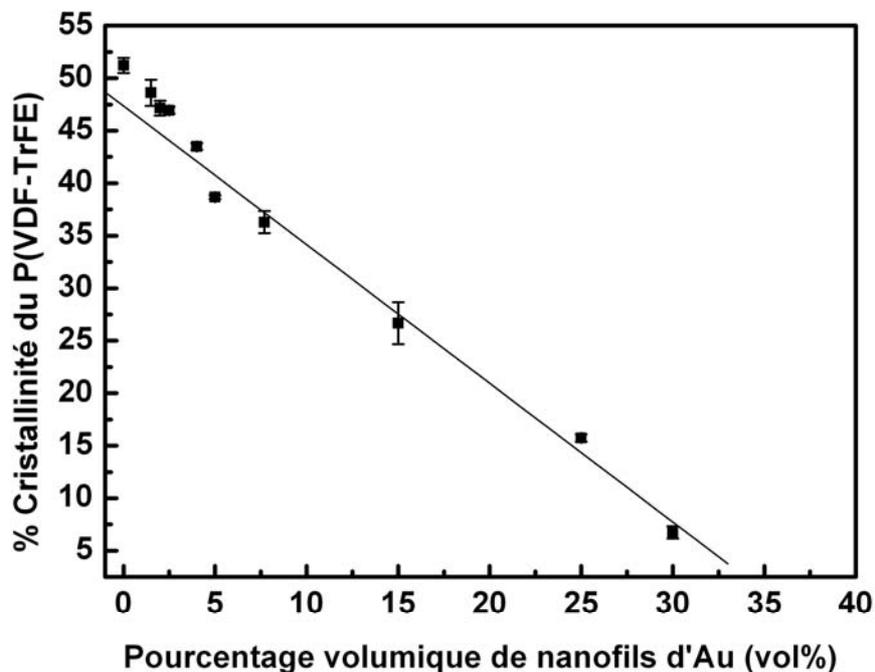


Figure 44 – Taux de cristallinité des nanocomposites nanofils d'or/P(VDF-TrFE) en fonction de la fraction volumique de nanofils d'or

L'introduction de nanofils dans le copolymère P(VDF-TrFE) modifie fortement le taux de cristallinité de la matrice P(VDF-TrFE) comme le montre la Figure 44. La diminution du taux de cristallinité avec la fraction volumique est quasi linéaire. Par contre, aucune variation significative de la position du pic de cristallisation ni d'élargissement de celui-ci n'est relevé. L'addition croissante de nanofils inhibe la cristallinité et diminue le nombre de cristallites. Les nanofils ne modifient pas la taille mais le nombre de cristallites dans le P(VDF-TrFE). L'extrapolation (Figure 44) du taux de cristallinité à $\chi_c = 0$ donne une fraction volumique de 35 %vol pour un P(VDF-TrFE) totalement amorphe.

Ce comportement est à comparer avec celui obtenu pour des particules de même nature mais de facteur de forme différent afin d'identifier le facteur responsable de cette diminution. Des composites ont été réalisés avec des nanoparticules sphériques d'or de 500 nm et 10 μm de diamètre. Les résultats sont présentés Figure 45 et montrent que la diminution de la cristallinité avec la fraction volumique d'or est indépendante de la géométrie de la charge. Par contre, l'effet de la diminution est plus important dans le cas des nanofils de facteur de forme élevé.

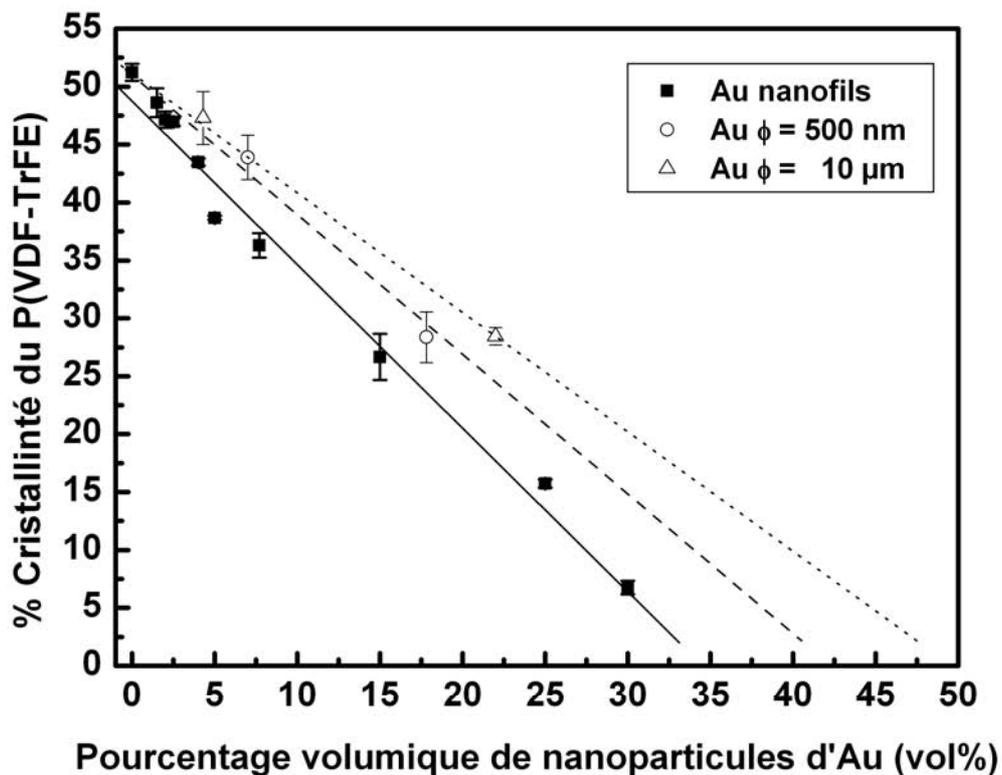


Figure 45 – Dépendance du taux de cristallinité de la matrice P(VDF-TrFE) avec la fraction volumique d'or pour différentes géométries.

IV.3. Interactions physiques

La présence des nanofils montre une augmentation significative de la proportion de phase amorphe dans le P(VDF-TrFE). L'augmentation de l'intensité des pics de pertes mécaniques $G''(T)$ associés aux relaxations mécaniques β et α est attribuée à l'accroissement de la phase amorphe de la matrice. Murata¹⁰¹ observe un comportement identique consécutivement à une trempe du P(VDF-TrFE).

La variation du module mécanique conservatif G' avec la fraction volumique de nanofils de nickel est comparée aux modèles de Kerner et Hashin-Shtrikman. Dans notre cas (Figure 46), le comportement du composite se rapproche de la borne haute du modèle de Hashin et n'obéit pas au modèle de Kerner dans le domaine des faibles fractions volumiques.

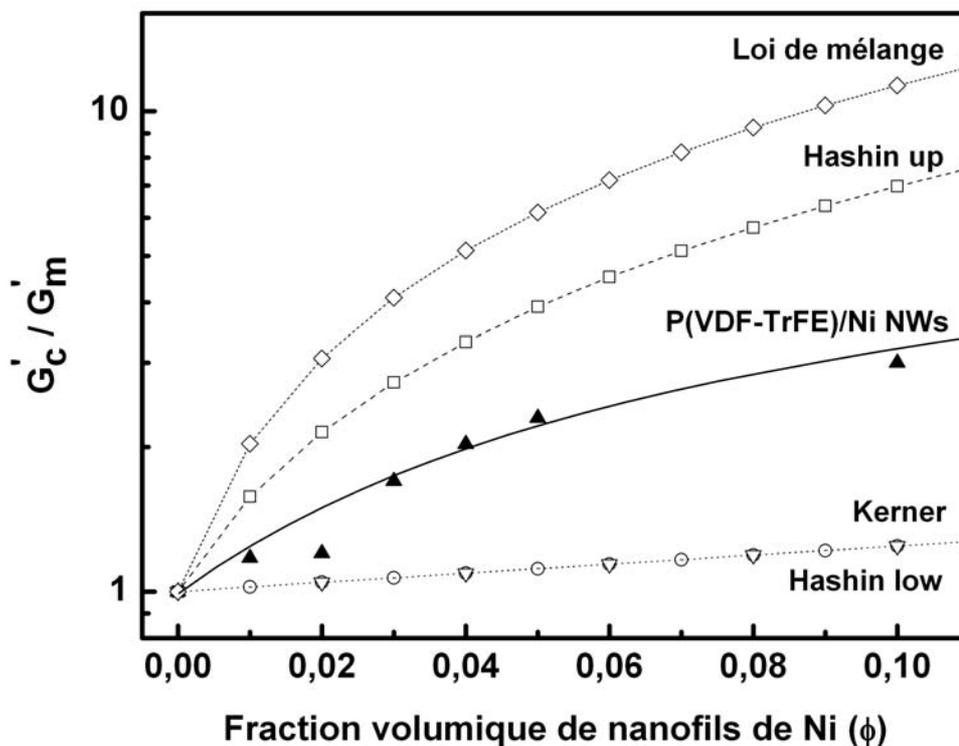


Figure 46 – Variation du module mécanique G' – Comparaison avec les modèles de Hashin-Shtrikman, Kerner et la loi de mélange

Contrairement au modèle de Kerner, les particules introduites sont des nanofils et non des sphères. Selon Halpin⁴⁸, les propriétés de renfort mécanique pour un composite sont indépendantes du facteur de forme, à une fraction volumique donnée. Ce modèle prévoit cependant que lorsque le facteur de forme est supérieur à 100, la ténacité augmente d'un facteur 10 par rapport aux particules sphériques. Le facteur de forme des nanofils étant de 250, le modèle de Hashin et Shtrikman est plus proche du comportement mesuré. Un comportement similaire est observé dans des époxy chargées avec des particules de bore¹⁰² de facteurs de forme différents. Le module mécanique suit le modèle de Kerner lorsque le

facteur de forme est proche de l'unité, alors que le modèle de Hashin et Shtrikman est plus à même de décrire le cas des facteurs de forme élevés.

Les travaux de Halpin et Kardos⁴⁷ montrent que dans le cas d'un polymère semi-cristallin comme le P(VDF-TrFE), les relations de structure-propriété sont comparables à la problématique des composites particulières à matrice polymère. Pour des structures lamellaires de même type que le P(VDF-TrFE)¹⁰³⁻¹⁰⁵, le comportement observé obéit à la limite supérieure du modèle défini par Hashin.

Le caractère semi-cristallin de la matrice P(VDF-TrFE) combiné au facteur de forme des nanofils permet de justifier la différence de comportement de $G'(T=25\text{ °C})$ par rapport au modèle de Kerner. Le comportement proche de la limite haute du modèle de Hashin et Shtrikman confirme la dispersion homogène des nanofils dans la matrice et l'existence de faibles interactions entre celle-ci et les nanofils métalliques.

Chapitre 5 - Comportement électrique : du nanofil au nanocomposite

I. Conductivité électrique des nanofils

Les nanofils métalliques ont été sélectionnés et élaborés en vue d'obtenir des nanoparticules de conductivité élevée. Il est donc nécessaire d'évaluer le potentiel de conductivité intrinsèque des ces objets avant de réaliser les nanocomposites. Les différents types de métaux ne permettent probablement pas d'accéder aux mêmes niveaux de conductivité. Les précédentes observations (Chap 3-II) par microscopie électronique à transmission haute résolution ont révélé l'influence des traitements sur l'état physico-chimique de la surface des nanofils. Cette composition peut être directement liée à la conductivité. Il est donc nécessaire de maîtriser la chimie de surface des nanofils pour espérer atteindre des conductivités finales optimales, de mieux cerner les paramètres qui conditionnent le niveau de conductivité des nanofils métalliques et d'identifier les facteurs limitants d'un nanocomposite conducteur.

I.1. Conductivité intrinsèque des nanofils - relation structure, nanotexture-conductivité électrique

La microscopie à force atomique à pointe conductrice (C-AFM) est une technique intéressante pour mesurer la conductivité intrinsèque d'un nanofil. Il faut cependant reconnaître que cette technique est difficile à mettre en œuvre et nécessite l'emploi de 4 pointes AFM pour limiter l'effet des résistances de contact. Ces conditions expérimentales draconiennes ne permettent pas de considérer cette technique comme la méthode la plus simple à mettre en œuvre pour mesurer la conductivité intrinsèque d'un nanofil métallique.

Une méthode indirecte d'évaluation fondée sur la mesure de la valeur de l'énergie des plasmons en EELS, permet de déterminer le module de Young, les conductivités électriques et thermiques. En effet, les propriétés physiques des matériaux dépendent de leur structure et nano-structure.

L'énergie du plasmon et la conductivité optique dépendent de la densité d'électrons de valence. Ces énergies varient en fonction de l'état d'organisation des atomes. Une corrélation existe entre ces paramètres et est attendue et montrée dans la littérature⁵³. Cette technique est appliquée sur les différents types de nanofils produits et les différents traitements de réduction utilisés.

I.1.1. Nanofils de nickel

Les nanofils de nickel monocristallins et polycristallins présentent des valeurs de l'énergie de plasmons équivalents. Une étude préliminaire HRTEM effectuée sur des nanofils oxydés en surface (NiO) permet de différencier l'intérieur du fil en nickel, de la couche d'oxyde en surface. Ces observations permettent d'effectuer des mesures EELS des plasmons suivant une topographie identique. La Figure 47a en HAADF (High Angle Annular Dark Field) du nanofil étudié est associée aux spectres VEEL mesurés (Figure 47b). Le spectre-ligne est obtenu par un balayage de la sonde (1 nm) suivant une ligne de 19 spectres EELS et indique une évolution du plasmon. Les énergies de 5,9 eV et 22,4 eV sont associées au NiO et celles de 21 et 28 eV correspondent au nickel. La différence de conductivité électrique entre le cœur et la surface du nanofil de nickel oxydé est mise en évidence par la différence des énergies de plasmon entre ces deux zones.

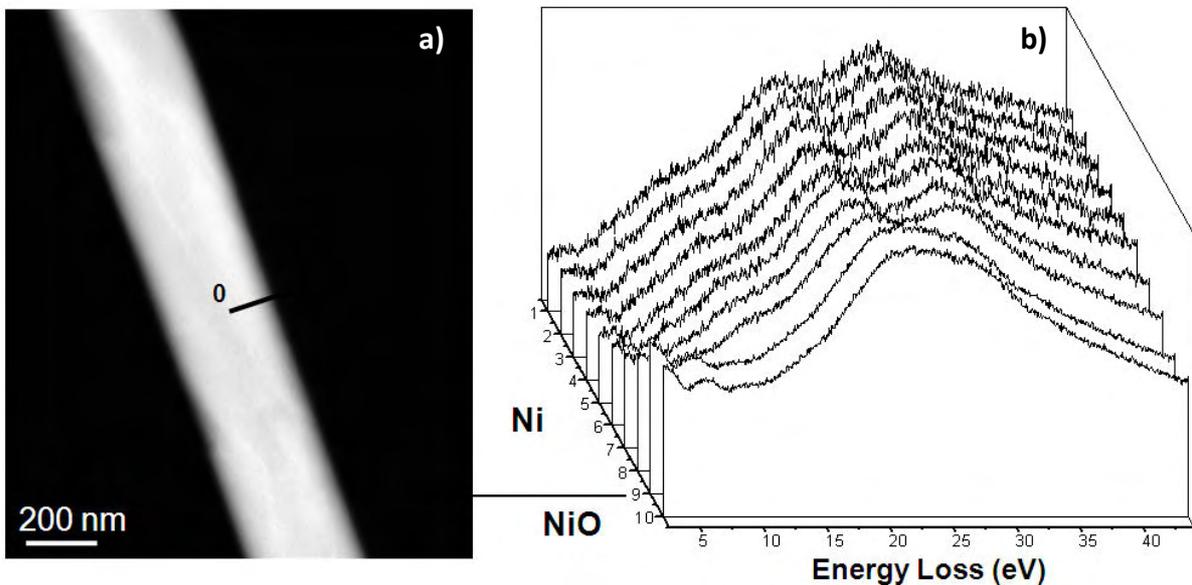


Figure 47 – Image HAADF d'un nanofil de Ni oxydé et spectre ligne suivant la section du nanofil

Une étude similaire est effectuée sur les nanofils de nickel réduits avec H_3PO_4 et confirme la signature du nickel sur toute la longueur du nanofil, en accord avec les observations HRTEM. Les nanofils réduits sous hydrogène et composé de NiH, présentent des seuils d'énergie de plasmons comparables au nickel pur.

I.1.2. Nanofils d'or et d'argent

Les nanofils d'or sont monocristallins. La Figure 48 présente l'image HAADF et le spectre VEELS associé, obtenus pour des nanofils avec une fine sonde de 0,5 nm. Ce spectre est identique sur toute la longueur des nanofils. Le programme « Epsilon » donne la fonction diélectrique $\epsilon(E)$ et la conductivité optique $\sigma(E)$ des nanofils. Etant donné que le pic intense

à perte d'énergie nulle masque les réponses en dessous de 1eV, les valeurs de $\sigma(E)$ ne sont pertinentes qu'au delà de 1 eV. Pour déterminer la conductivité optique de chaque composante à $E = 0$ eV, on effectue une extrapolation linéaire de la conductivité optique entre 1 et 0 eV en partant de 1 eV⁵³. La conductivité électrique obtenue par cette méthode pour un nanofil d'or est de $7 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec la conductivité électrique de l'or massif ($4,5 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$).

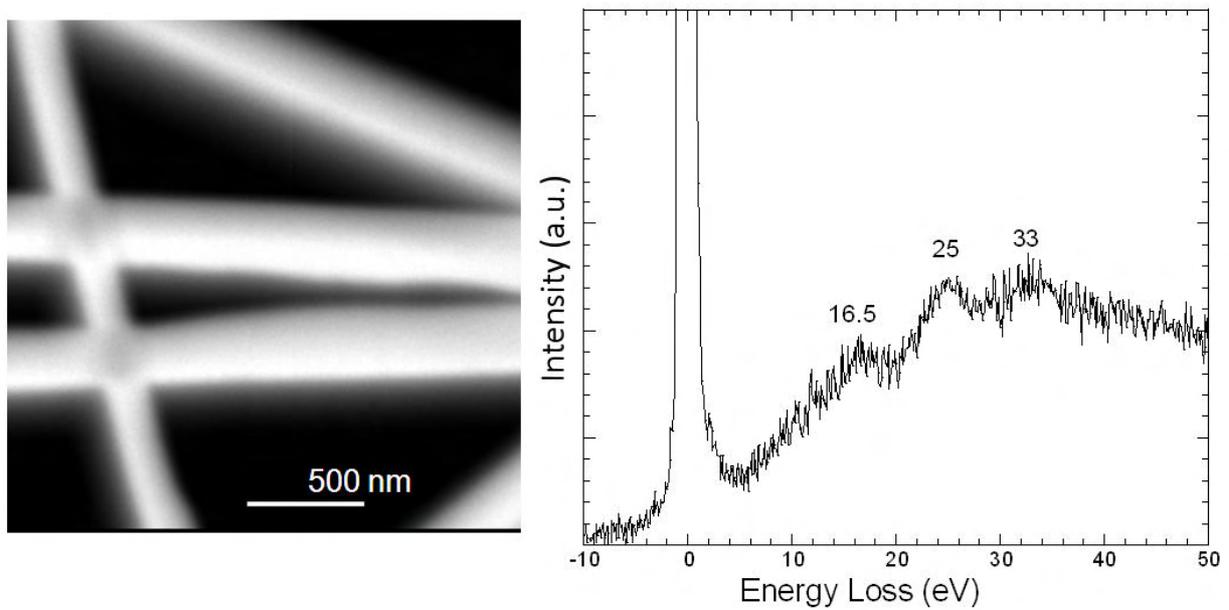


Figure 48 – Image HAADF et spectre VEEL associé de nanofils d'or

I.2. Conductivité des nanofils pressés

En fin de procédé d'élaboration des nanofils, il est nécessaire de développer une méthode simple qui permette de comparer rapidement les conductivités des nanofils produits. Il existe des méthodes de mesure de conductivité d'un nanofil au moyen d'un microscope à force atomique (AFM)¹⁰⁶, mais cette technique n'est pas adaptée à notre problématique. Nous avons réalisé des pastilles de nanofils pressées. La conductivité de ces pastilles a été mesurée au moyen d'un ohmmètre de précision KEITHLEY 2420 équipé d'un mode à 4 fils, qui permet de s'affranchir des résistances de contact.

I.2.1. Nanofils de nickel

Après l'élimination de la couche d'oxyde (Chap 3-II.2.2), la conductivité des pastilles de nanofils a été mesurée. Le Tableau 4, récapitule les valeurs de conductivité des nanofils en fonction du traitement physico-chimique de la surface effectué.

| Traitement | Sans traitement | Déshydratation dans H ₂ SO ₄ | Réduction dans H ₃ PO ₄ |
|--|---------------------|--|---|
| Nature chimique de la surface des nanofils | Ni(OH) ₂ | NiO | Ni |
| Conductivité des nanofils pressés (S.m ⁻¹) | 20 | 115 | 24 |

Tableau 4 – Conductivité des nanofils de nickel pressés en fonction du traitement physico-chimique subi

Les nanofils dépourvus de couche d'oxyde de surface ont une conductivité comparable à celle des nanofils non traités. Ce résultat s'explique par la forte réactivité de surface des nanofils de nickel, qui tendent à former au contact de l'humidité de l'air, une couche de passivation d'épaisseur non négligeable. La présence de cette couche est un handicap pour la conductivité. Après traitement par réduction chimique à l'acide sulfurique (H₂SO₄), les échantillons présentent une conductivité améliorée dont l'origine est liée à la fine couche de passivation de NiO observée en METHR. Ce traitement est donc indispensable et sera retenu lors de l'élaboration de nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanofils de nickel.

I.2.2. Nanofils d'or et d'argent

Les nanofils d'or et d'argent ne présentent pas de couche d'oxyde en surface. Ce qui confère un avantage certain à ce type de nanofils lors de l'élaboration de nanocomposites. Ces nanofils ne nécessitent pas de traitement chimique ou physique. Les nanofils d'or pressés possèdent une conductivité d'environ 2×10^4 S.m⁻¹ confirmant l'absence d'oxydation de surface.

II. Conductivité électrique des nanocomposites

Différents nanocomposites P(VDF-TrFE)-nanofils métalliques ont été élaborés avec des teneurs en nanofils variant de 0,5 à 7,7 %vol. Les nanofils de nickel seront préalablement traités à l'acide sulfurique et les nanofils d'or et d'argent dispersés sans traitement préalable.

Le comportement en fréquence de la conductivité réelle $\sigma'(\omega)$ est représenté en Figure 49. Les spectres sont obtenus à 25 °C dans une gamme de fréquence allant de 10⁻² à 10⁶ Hz. L'amplitude de la tension alternative appliquée est de 1V.

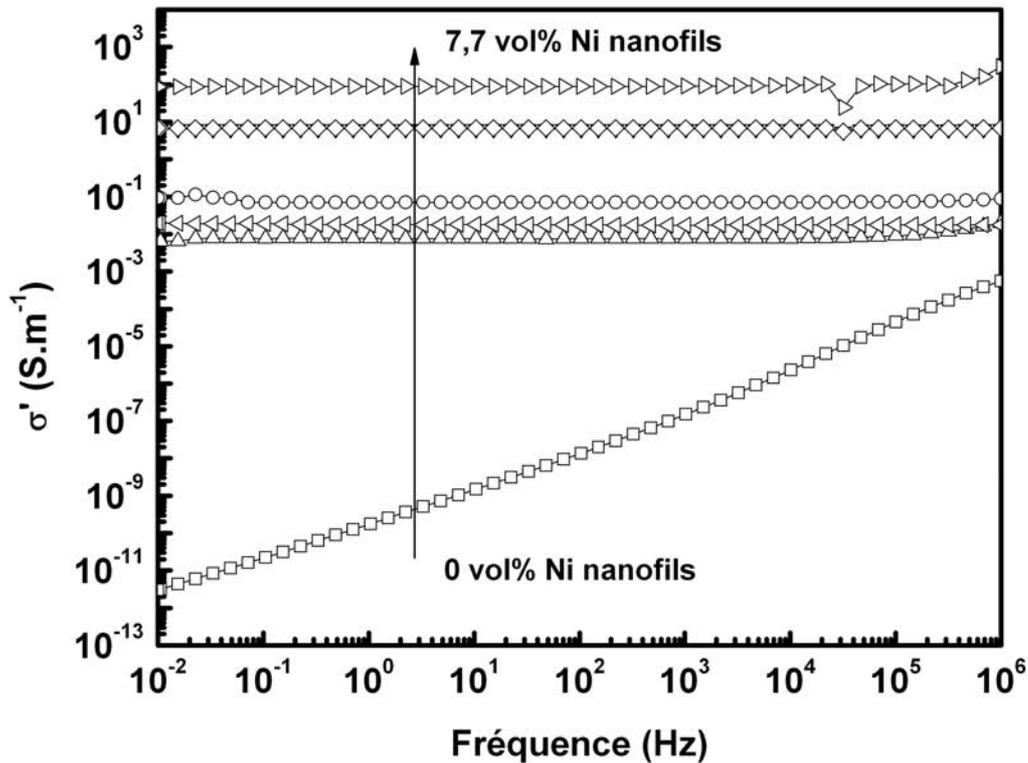


Figure 49 – Evolution en fréquence de la conductivité réelle σ' pour des fractions volumiques croissantes en nanofils de nickel de la matrice P(VDF-TrFE) et 0,7 %vol (\square), 1 %vol (\triangle), 1,5 %vol (\triangleleft), 2 %vol (\circ), 2,5 %vol (\diamond), 3 %vol (∇) et 7,7 %vol (\triangleright)

Le P(VDF-TrFE) et les composites faiblement chargés (<1 %vol) présentent une conductivité croissante avec la fréquence. Ce comportement est caractéristique de la polarisation d'un matériau diélectrique. Les taux de charge réalisés ne permettent pas d'obtenir des comportements intermédiaires au niveau des conductivités. En effet, tous les composites réalisés au-delà de p_c présentent un régime de conduction indépendant de la fréquence dans la gamme explorée. Ce type de comportement est caractéristique de la diffusion des porteurs de charge dans un amas infini.

L'extrapolation à basse fréquence (10^{-2} Hz) permet de suivre l'évolution de σ_{dc} avec la fraction volumique de nanofils métalliques. Ces mesures ont été effectuées sur les nanocomposites P(VDF-TrFE) contenant des nanofils de nickel, d'or et d'argent.

I.1. Nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanofils de nickel

La Figure 50 montre clairement la transition isolant-conducteur ou percolation électrique des nanocomposites. Au-delà de 0,7 %vol de nanofils de nickel, on observe un saut de 10 décades en conductivité. Le seuil de percolation p_c associé est de seulement 0,75 %vol de nanofils, soit 3,6 % en masse. La conductivité σ_{dc} au dessus du seuil de percolation atteint une valeur de saturation de l'ordre de 10^2 S/m pour 7,7 %vol soit 29 % en masse de nanofils.

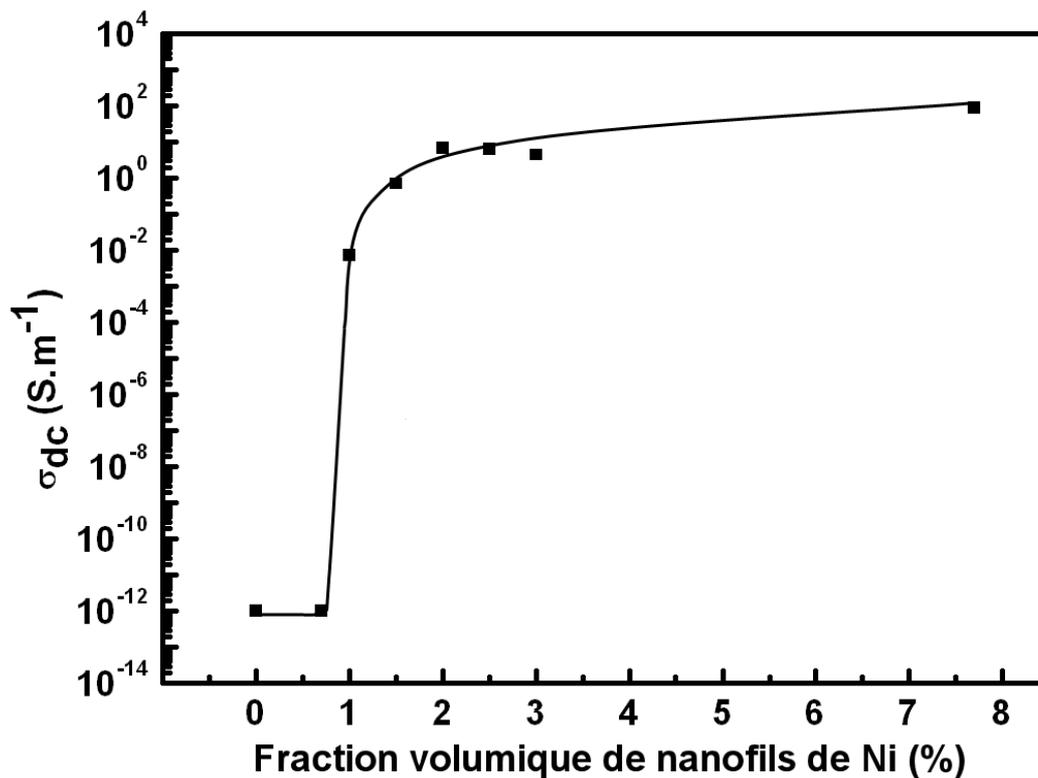


Figure 50 – Seuil de percolation électrique de σ_{dc} déduit de $\sigma'(\omega)$ pour des composites P(VDF-TrFE) chargés en nanofils de nickel à $T=25^\circ\text{C}$

En considérant le modèle du volume exclu de Balberg⁸ qui utilise des bâtonnets rigides orientés de façon aléatoire dans une matrice (Chap 1-II), on détermine le facteur de forme apparent ($f_a = \frac{L}{r}$) des nanofils dans la matrice.

$$\frac{L}{r} \times p_c = 1,6 \pm 0,2$$

Avec un seuil de percolation $p_c = 0,75 \text{ vol\%}$ de nanofils de nickel, le facteur de forme calculé est de :

$$f_a = 213 \pm 27$$

Cette valeur est en parfait accord avec le facteur de forme observé pour des nanofils dispersés en solution et confirme la dispersion homogène des nanofils observée par MEB dans les différents nanocomposites. Cette valeur confirme également que les protocoles d'élaboration et de dispersion des nanocomposites n'altèrent pas la longueur des nanofils.

Connaissant le facteur de forme initial des nanofils, Il est possible de calculer un seuil de percolation théorique qu'il serait possible d'atteindre dans le meilleur des cas :

$$p_c^{\text{théorique}} = 0,64 (\text{vol\%}) \pm 0,08$$

En se plaçant au dessus du seuil de percolation, la conductivité obéit à une loi de puissance $\sigma_{dc} = \sigma_0(p - p_c)^t$ conformément à la théorie de la percolation.

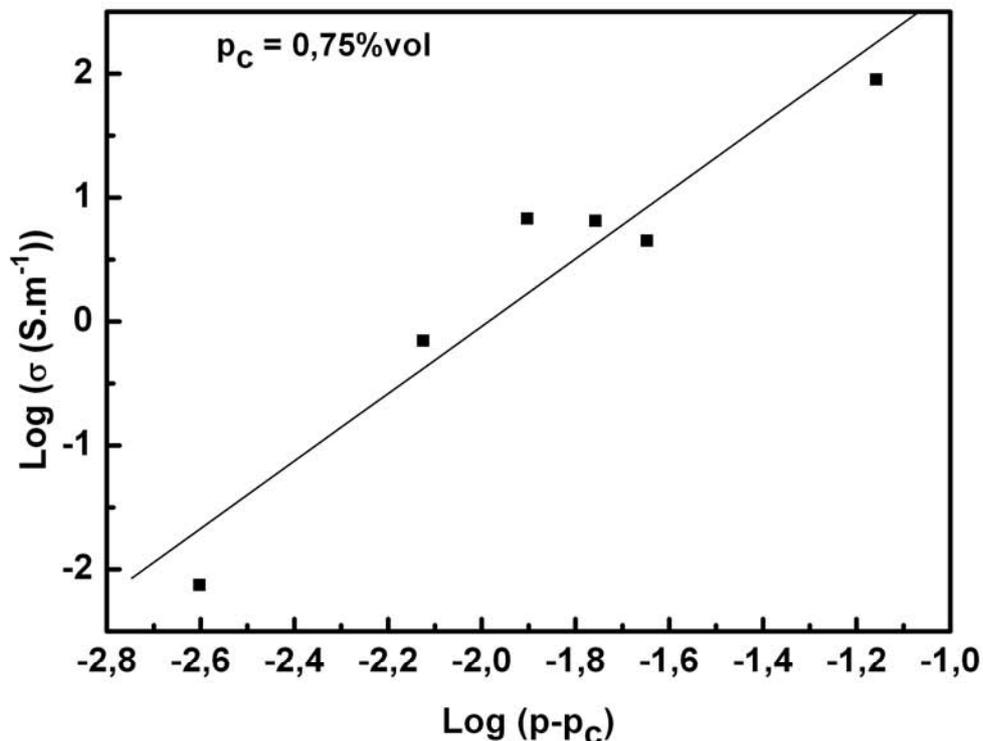


Figure 51 – Comportement critique de la conductivité σ_{dc}

La pente de la droite en coordonnées logarithmiques représente la valeur de l'exposant critique, $t = 2,72 \pm 0,42$. Cette valeur sera commentée de façon plus approfondie par la suite. $\sigma_0 = 2,5 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ représente une extrapolation de la conductivité pour 100% de nanofils. Cette valeur reste inférieure à la conductivité du nickel massif $1,6 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$, mais cependant largement supérieure à la conductivité des nanofils pressés (Chap 5-I.1.1). L'obtention d'une valeur élevée confirme la conservation du caractère conducteur des nanofils lors du procédé d'élaboration en solution. La faible conductivité des nanofils de nickel pressés est attribuée à la réoxydation des nanofils au contact de l'air ambiant lors de la réalisation de l'échantillon et de la mesure.

I.2. Nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanofils d'or

La Figure 52 montre une percolation électrique identique à celle des nanofils de nickel. Au-delà de 2 %vol de nanofils d'or, on observe un saut de 10 décades en conductivité. Le seuil de percolation p_c associé est de l'ordre de 2,2 %vol en nanofils, soit 19 % en masse. La conductivité σ_{dc} au dessus du seuil de percolation atteint une valeur de l'ordre de 10^2 S/m dès 4 %vol soit 30 % en masse de nanofils.

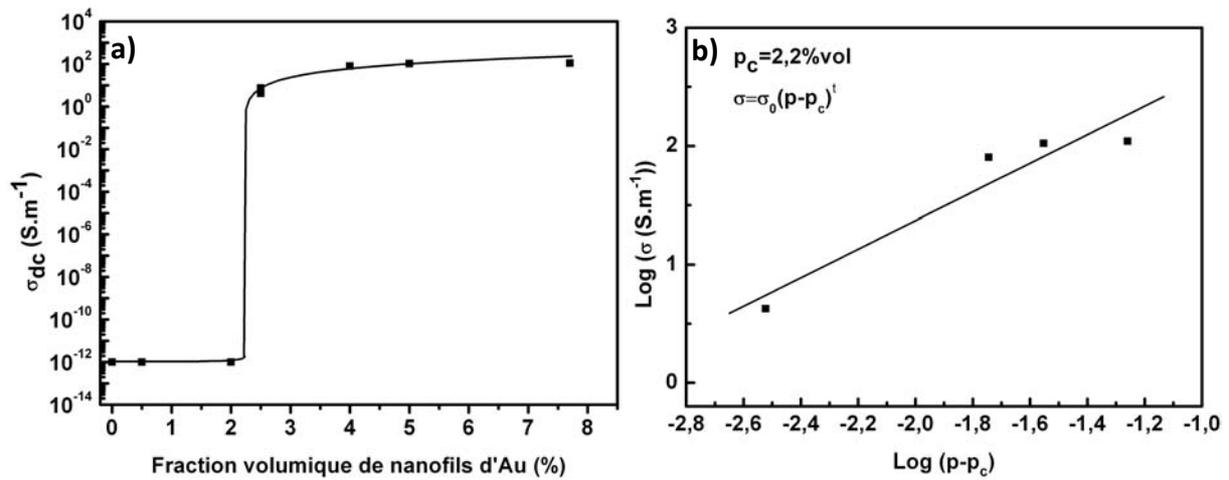


Figure 52 - (a) Seuil de percolation de σ_{dc} pour les composites P(VDF-TrFE) chargés en nanofils d'or. (b) Comportement critique de la conductivité σ_{dc}

La théorie du volume exclu, détermine un facteur de forme apparent des nanofils d'or de 73 ± 9 . Cette valeur calculée est largement inférieure à la valeur de 200 observée avant dispersion. L'hypothèse d'une dispersion inhomogène est écartée lors de l'observation des cryofractures des nanocomposites. En effet, celles-ci présentent des profils identiques aux nanocomposites chargés de nanofils de nickel (Figure 53). La modification de la géométrie des nanofils d'or sera abordée de façon plus précise dans la discussion. Les valeurs déterminées de l'exposant critique t et de la conductivité σ_0 pour 100% de nanofils sont respectivement $t = 1,21 \pm 0,38$ et $\sigma_0 = 0,6 \times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$. Cette dernière valeur est inférieure à la conductivité de l'or massif ($4,5 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) mais présente un bon accord avec la conductivité des nanofils d'or pressés : $1,64 \times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$.

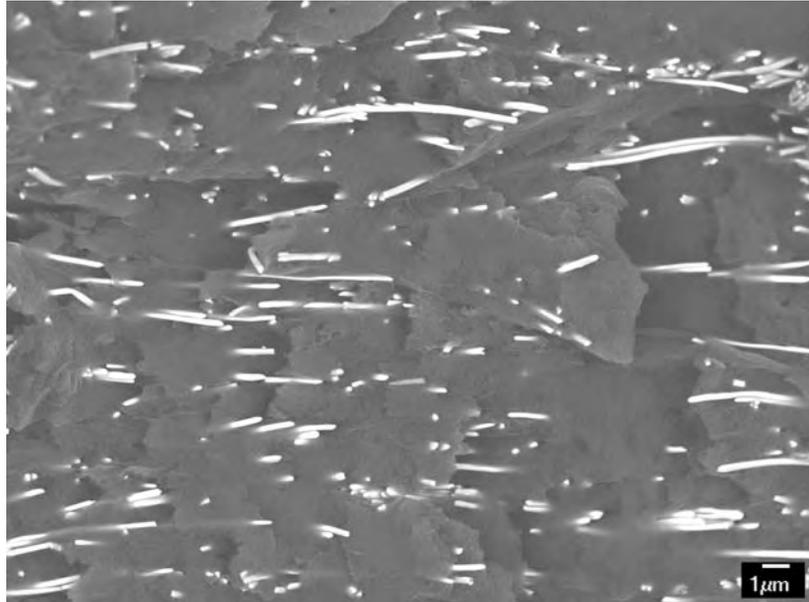


Figure 53 – Image MEB d'un composite P(VDF-TrFE)/nanofils d'or chargé à 5 %vol

I.3. Nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanofils d'argent

La Figure 54 montre un comportement de percolation identique au nanofils de nickel. Au-delà de 2 %vol de nanofils d'argent, on observe un saut de 10 décades de conductivité. Le seuil de percolation p_c associé est d'environ 2,15 %vol de nanofils, soit 11,4 % en masse. La conductivité σ_{dc} au dessus du seuil de percolation atteint une valeur de l'ordre de 10^2 S/m dès 4 %vol soit 19,5 % en masse de nanofils.

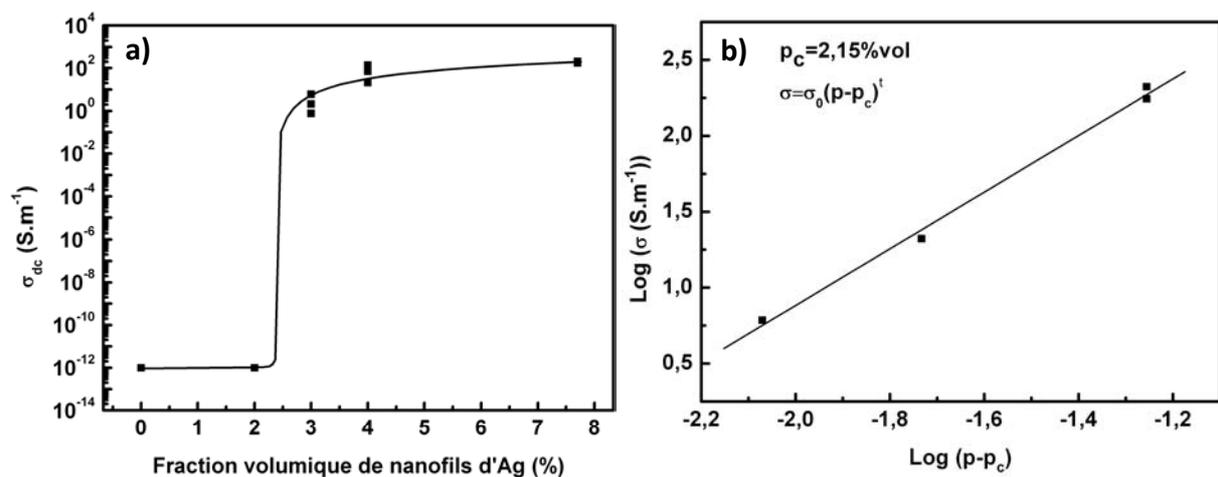


Figure 54 - (a) Seuil de percolation pour les composites P(VDF-TrFE) chargés en nanofils d'argent. (b) Comportement critique de la conductivité σ_{dc}

Comme dans les cas précédents, le facteur de forme apparent des nanofils d'argent est déduit de la théorie du volume exclu et est égal à 75 ± 9 . On remarque qu'il est trois fois moins important que celui observé pour les nanofils d'argent dispersés en solution. Les valeurs déterminées de l'exposant critique t et de la conductivité σ_0 pour 100% de nanofils sont respectivement $t = 1,86 \pm 0,9$ et $\sigma_0 = 4,1 \times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$. Cette dernière valeur est inférieure à la conductivité de l'argent massif ($6,4 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) mais présente un bon accord avec la conductivité des nanofils d'argent pressés : $1 \times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$.

III. Phénomène de transport

III.1. Universalité de la percolation électrique – exposant critique

Dans les différents nanocomposites, l'exposant critique déterminé pour le nickel s'écarte de la valeur universelle de la loi de percolation^{7, 9}. Dans le cadre de cette relation, le modèle initial définit des valeurs de t en relation directe avec la dimensionnalité du système. Dans le cas d'un réseau 3D, t doit être compris entre 1,6 et 2. Abeles¹⁰⁷, Carmona¹⁰⁸ et Heaney¹⁰⁹ utilisent différents types de particules conductrices et relèvent une valeur largement supérieure à la valeur « universelle » $t = 2$. A partir de ces résultats, Halperin¹¹⁰ introduit la notion de « force » du lien conducteur conduisant à une valeur de 2,5. Balberg¹¹¹, attribue cette divergence du système à la distribution de résistances entre les éléments conducteurs et l'écart constaté est justifiée par une conduction de type effet tunnel entre les éléments conducteurs. La valeur de t étant directement dépendante de la distance moyenne d'effet tunnel d qui sépare les éléments conducteurs. Rubin¹¹² précise ce mécanisme en introduisant le rapport de la distance entre deux particules a sur la distance tunnel du système d .

$$t = t_{uni} + \left(\frac{a}{d} - 1 \right) \quad \text{Équation 57}$$

Ces derniers modèles s'appuient sur une conduction par effet tunnel. Sheng^{25, 26} propose une relation entre la conduction par effet tunnel et la largeur du gap directement liée à la fraction massique dans une dispersion 3D homogène. Cela permet d'exprimer une relation de linéarité entre la conductivité et la teneur en charges conductrices :

$$\ln \sigma_{dc} \propto -p^{-1/3} \quad \text{Équation 58}$$

La représentation de σ_{dc} en fonction de $p^{-1/3}$ est reportée en Figure 55 dans le cas de composites P(VDF-TrFE) chargés de nanofils de nickel.

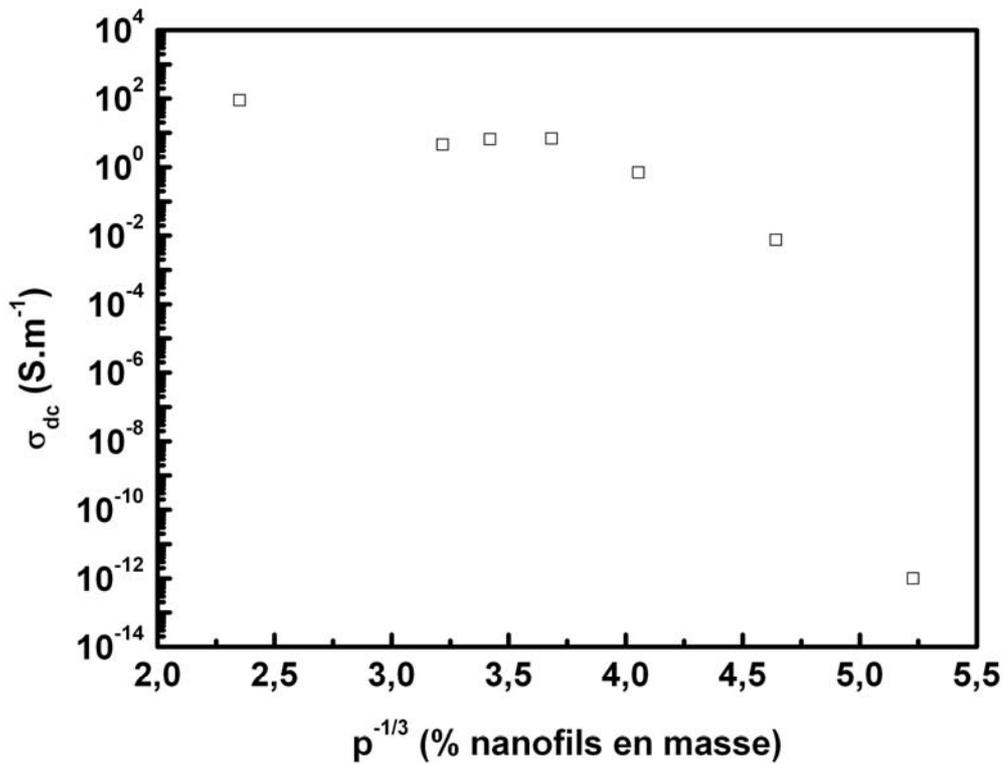


Figure 55 – Conductivité en fonction de $p^{-1/3}$ ($p > p_c$) pour les composites P(VDF-TrFE)/nanofils de nickel

Aucune relation linéaire significative n'est observée entre σ_{dc} et $p^{-1/3}$. Le mécanisme de transport dominant au-delà du seuil de percolation ne s'effectue pas exclusivement par effet tunnel. Les valeurs observées pour les nanofils d'argent ($t = 1,86$) confirment par contre que la conductivité observée dans les composites à base de nanofils métalliques suit un comportement universel. Cet écart observé avec les nanofils de nickel n'est pas dû à une conduction de type effet tunnel mais à des incertitudes, celles-ci produisant un écart inverse avec les nanofils d'or ($t = 1,21$). Ces incertitudes sont donc liées à la légère modification de la dimensionnalité du système induite par la mise en œuvre sous presse (Chap 3-III.1.2).

III.2. Dépendance en température de la conductivité électrique

III.2.1. Conductivité de courant continu σ_{dc}

L'évolution de la conductivité des nanocomposites avec la température révèle deux types de comportements dépendant de la fraction massique en nanofils, avant ou après le seuil de percolation.

La variation en température de la conductivité du composite à 0,5 %vol est faible, très proche du comportement de la matrice seule (Figure 56).

On observe autour de -30°C , la relaxation β associée à la transition vitreuse de la phase amorphe libre. En dessous du seuil de percolation, σ' est proportionnelle à ε'' suivant la relation :

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0 \left(\varepsilon''_{dipolaire} + \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} \right) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' + \sigma_{dc} \quad \text{Équation 59}$$

Pour de faibles taux de charge inférieurs au seuil de percolation électrique, la conductivité σ_{dc} est faible devant $\omega\varepsilon_0\varepsilon''$. La conductivité mesurée σ' à basses fréquences est donc proportionnelle à ε'' . Le comportement observé est plus représentatif d'un matériau diélectrique que d'un conducteur.

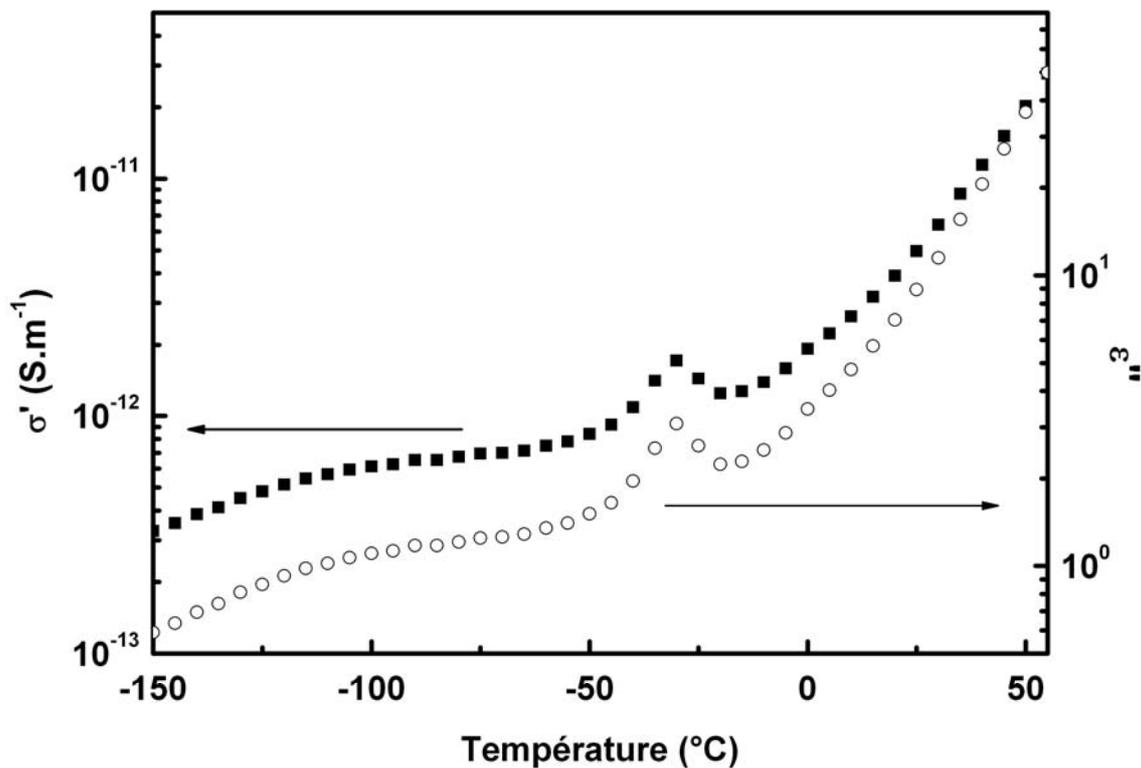


Figure 56 – Dépendance en température de σ_{dc} (■) et ε'' (○) pour un composite chargé à 0,5 %vol de nanofils d'or à 10^{-2} Hz

Lorsque la fraction volumique de nanofils augmente, la conductivité augmente et les pertes d'origine dipolaire $\omega \varepsilon_0 \varepsilon''$ deviennent négligeables devant σ_{dc} . Leur conductivité est une fonction croissante monotone de la température (Figure 57).

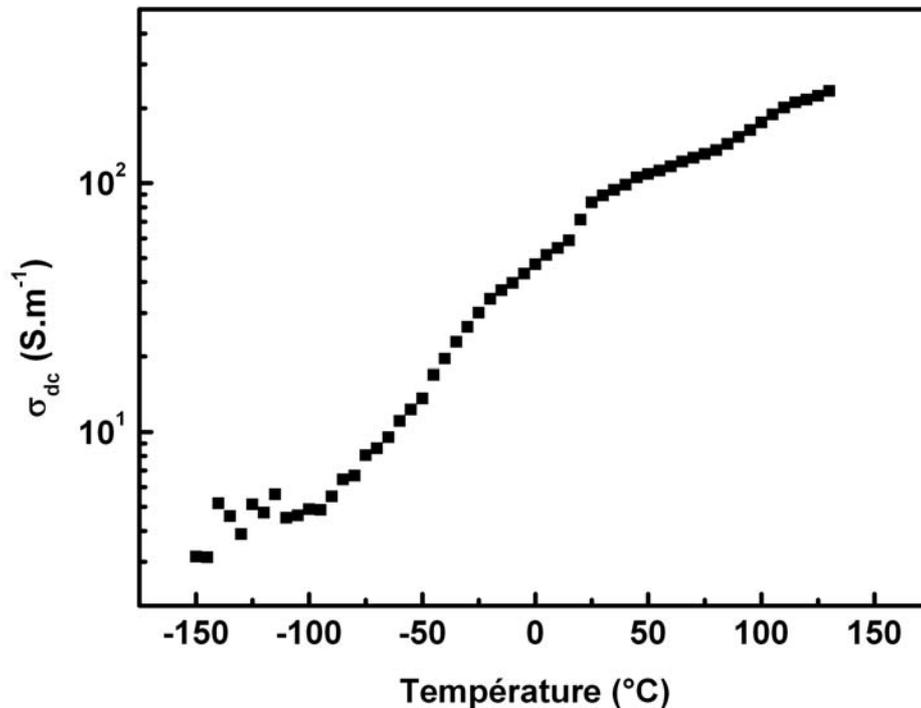


Figure 57 - Dépendance en température de σ_{dc} pour un composite chargé à 5 %vol de nanofils d'or

La dépendance en température de la conductivité est interprétée suivant le modèle d'Efros et Shklovskii (Chap 1-IV.1.2). Ce modèle édicté pour des densités de porteurs élevées, est utilisé pour décrire la dépendance en température des composites chargés au-delà du seuil de percolation.

La Figure 58 montre l'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de $T^{1/2}$. La variation linéaire montre que le modèle d'Efros et Shklovskii permet de décrire un mécanisme de transport des nanocomposites. Au dessous de -100 °C, le mécanisme de transport est indépendant de la température et la conductivité est alors uniquement gouvernée par effet tunnel (tunneling). Au-delà de -100°C, le mécanisme de transport est activé thermiquement et prend le pas sur l'effet tunnel. La conduction des porteurs de charge s'effectue alors par saut (hopping) par-dessus une barrière de potentiel.

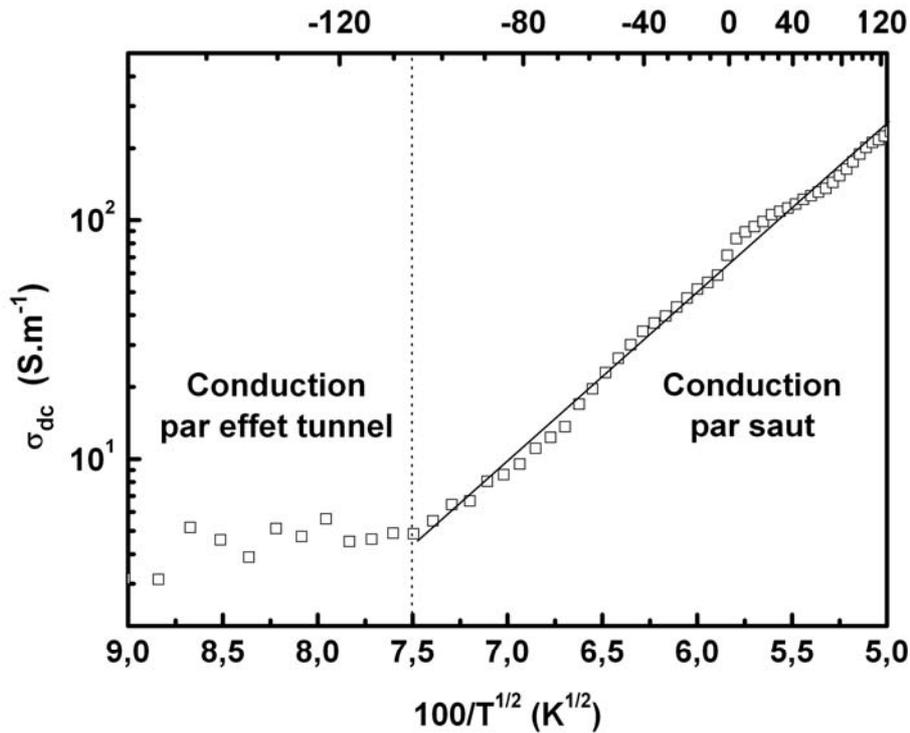


Figure 58 – Variation de σ_{dc} en fonction de $T^{-1/2}$ pour un composite à 5 %vol de nanofils d'or

Il est alors possible de déterminer la longueur de localisation déduite du calcul de la température caractéristique (Equation 12) d'Efros et Shklovskii T_0 . Le calcul effectué à partir de la Figure 58 donne : $T_0 = 25\,972\text{ K}$.

Avec que $T_0 = \frac{2,8e^2}{k_B \xi \varepsilon_0 \varepsilon}$ avec ε la permittivité diélectrique relative de la matrice hôte P(VDF-TrFE) déterminée et déduite de la Figure 38 ($\varepsilon = 8$).

Le calcul donne une longueur de localisation des porteurs de charges (électrons) de 2.8 nm. Cette valeur est à comparer avec le diamètre moyen de 200 nm des nanofils. La localisation des électrons a lieu sur des grains d'or du nanofil plutôt que sur le nanofil lui-même. En effet, cette longueur concorde plus aisément avec la taille d'un grain de nanofils polycristallins, comme il a été observé pour les nanofils de nickel (chap 3-II.2.1). Même si la longueur de localisation des nanofils de nickel n'a pas été déterminée, il est possible qu'elle soit comparable à celle des nanofils d'or.

III.2.2. Conductivité de courant alternatif σ_{ac}

Il est difficile d'observer une conductivité variable avec la fréquence (Figure 49) pour les nanocomposites à base de nanofils contenant des fractions volumiques supérieures au seuil de percolation. L'étude de la conductivité dynamique $\sigma'(\omega) = A\omega^s$ n'est alors possible que pour des nanocomposite isolants et proches du seuil de percolation. Il est ensuite impératif de réaliser les mesures à une température inférieure à celle de la relaxation β pour éviter la superposition d'un mécanisme de relaxation dipolaire avec le comportement de la

conductivité dynamique à hautes fréquences. La variation en température de l'exposant s pour un composite à 1,5 %vol de nanofils d'or est observée en Figure 59.

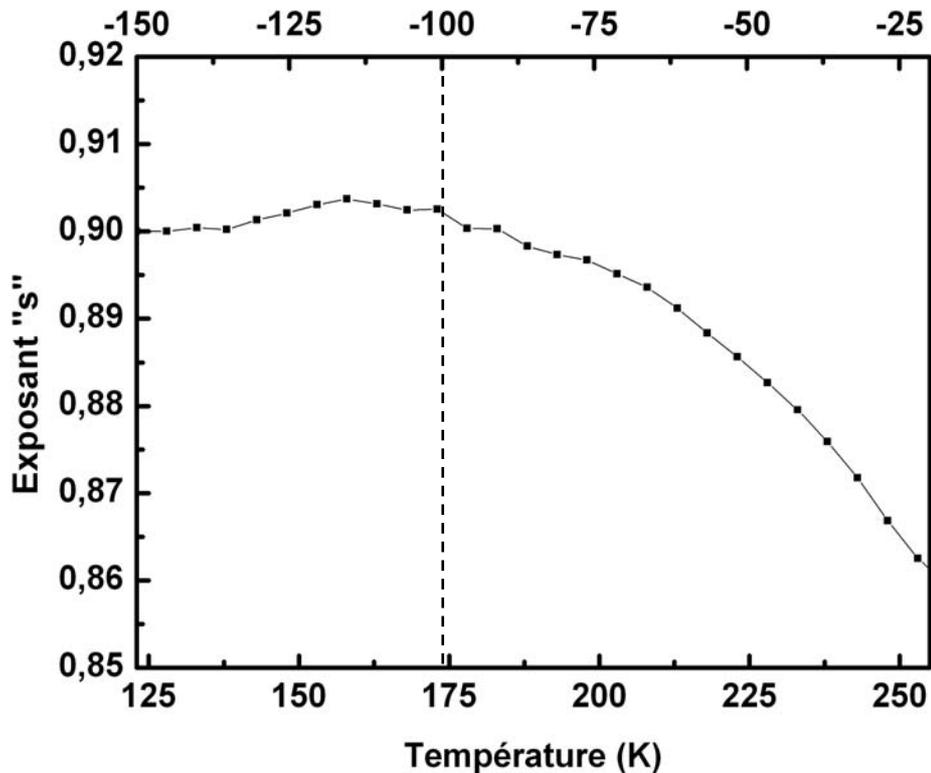


Figure 59 – Dépendance en température de l'exposant s pour un composite à 1,5 %vol de nanofils d'or

Sur la gamme de températures allant de -150°C à -20°C , l'exposant s est indépendant de la température. La valeur de 0,9 observée est proche de l'unité, valeur généralement relevée dans les isolants. Au dessus de -100°C , s diminue avec la température.

Le comportement en température et en fréquence de l'exposant s , est associé à différents mécanismes de transport. Dans le cas de l'effet tunnel, s est indépendant de la température mais dépendant de la fréquence. L'observation de deux types de comportement sur la Figure 58 est confirmée avec la dépendance en température de l'exposant s (Figure 59). Sa valeur constante de 0.9 pour des températures inférieures à -100°C traduit une conduction par effet tunnel. Par contre au dessus de -100°C , la réduction de la valeur de s avec la température est en accord avec le modèle de sauts de barrières corrélés (CBH) développé par Elliott¹¹³. Une conduction par saut a également été observée pour la polyaniline dispersée dans du PVA par Dutta¹¹⁴ et Barrau pour des NTC dispersés dans une matrice époxy³⁶.

IV. Discussions

IV.1. Influence de la mise en œuvre et morphologie de l'échantillon - Conductivité de surface

Le P(VDF-TrFE) possède une grande variabilité de mise en œuvre. Pour mesurer la conductivité volumique, nous avons élaboré des films de 150 à 200 μm d'épaisseur, à 200 °C sous une pression de 0,3 MPa. Le niveau élevé de conductivité et les seuils de percolation obtenus permettent d'envisager de nombreuses applications des nanocomposites conducteurs faiblement chargés. Il est intéressant de suivre l'évolution du seuil de percolation et de la conductivité avec la mise en œuvre.

Nous avons choisi d'étudier la mise en œuvre d'un revêtement conducteur constitué de P(VDF-TrFE) chargé en nanofils d'or. Les échantillons sont des films de composites d'épaisseur de 20 μm , obtenus par application au pistolet à air comprimé du mélange nanofils/polymère sur une plaque de verre de 120 mm \times 120 mm. La grandeur mesurée est la résistivité de surface ρ_s , exprimée en Ohms par carré (Ω/\square). La mesure est effectuée au moyen d'électrodes concentriques, définies suivant la norme ASTM D257-99 et d'un ohmmètre de précision KEITHLEY 2420 en configuration 4 fils permettant de s'affranchir des résistances de contact. Les mesures de résistivité de surface pour chaque échantillon sont représentées sur la Figure 60.

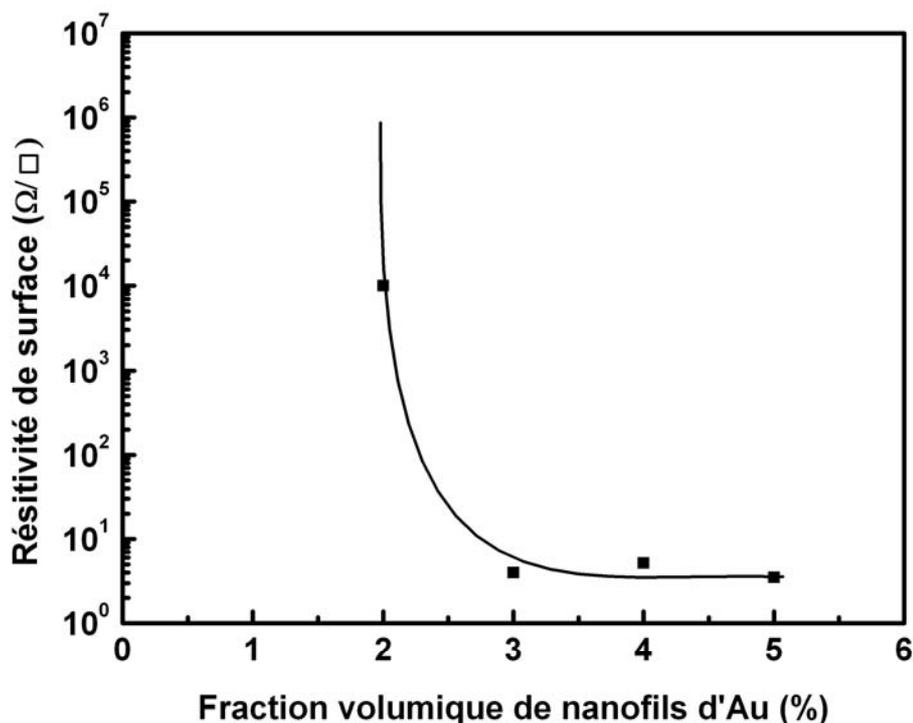


Figure 60 - Percolation de la résistivité de surface des revêtements composites P(VDF-TrFE) chargés en nanofils d'or

On constate que le seuil de percolation est indépendant de la mise en œuvre, et reste de l'ordre de 2 %vol. Ce résultat confirme que le phénomène de sédimentation des nanofils reste limité lors de l'élaboration des films par pressage à chaud. Dans le cas de la projection de la suspension de nanofils, une sédimentation éventuelle n'a pas le temps de s'établir puisque les films sont séchés dès leur formation.

Le deuxième paramètre important à relever, est la faible valeur de la résistivité de surface, d'environ $4 \Omega/\square$ pour 3 %vol de nanofils d'or. Cette valeur est à notre connaissance, la plus faible observée pour un polymère aussi faiblement chargé. Les revêtements anti-statiques actuels possèdent des résistances de surface comprises entre 10^6 et $10^8 \Omega/\square$ pour un taux de charge volumique d'environ 20 %vol d'oxydes métalliques. Le cahier des charges en matière de peinture conductrice exige une résistance de surface inférieure à $10^4 \Omega/\square$, généralement obtenue avec des taux proches de 20 %vol en particules métalliques.

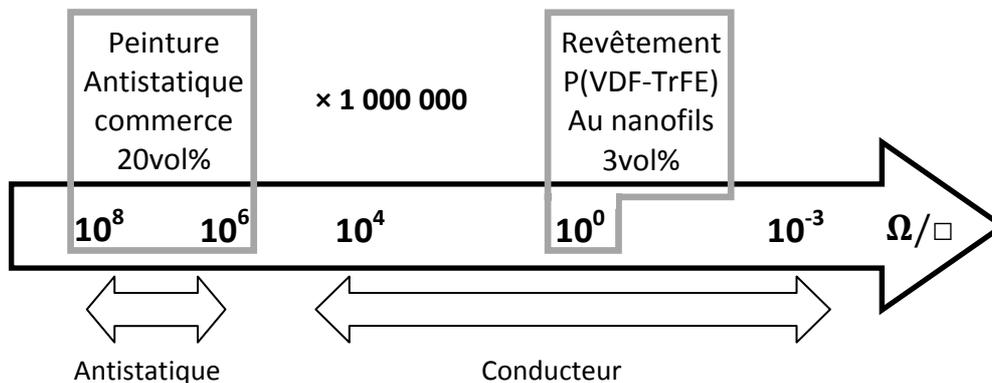


Figure 61 – Echelle de résistances de surface des composites conducteurs et comportement électrique associé

La Figure 61 indique sous forme d'échelle de résistance de surface, les valeurs d'une peinture antistatique aéronautique commercialisée actuellement comparée à notre composite chargé à 3 %vol de nanofils métalliques.

L'utilisation de nanofils métalliques pour l'élaboration d'un revêtement conducteur permet d'obtenir une surface 10^6 fois plus conductrice que la référence actuelle avec un volume de charges conductrices 7 fois moins important.

IV.2. Seuil de percolation - structure physique des particules et de la matrice

L'étude bibliographique a montré que le facteur de forme est un paramètre déterminant pour l'élaboration de nanocomposites faiblement chargés. Les résultats obtenus avec les nanofils métalliques permettent d'obtenir des seuils de percolation extrêmement faibles et inédits pour des particules métalliques. Il existe une littérature relativement riche en ce qui concerne les matrices polymères chargées de particules nanométriques, microniques et de divers matériaux conducteurs^{115, 28, 27, 12, 29, 30, 116}.

Le modèle idéal³¹ de particules sphériques parfaitement dispersées, prévoit un seuil de percolation d'environ 15 %vol dans une matrice isolante. Cette valeur est en accord avec les différents résultats expérimentaux^{115, 28, 27} obtenus pour différentes matrices et particules sphériques de diamètre variable.

Avec des particules sphériques, il est cependant possible d'obtenir des valeurs de seuil de percolation inférieures. Dans le cas de fines particules nanométriques, ces charges peuvent créer des agrégats conducteurs possédant un certain facteur de forme secondaire. Ces objets secondaires ont des géométries similaires à des « grappes »¹² décrites par Medalia¹¹. Il est alors possible d'imaginer un arrangement de ces agrégats de particules sphériques réalisant des chemins percolants. Cette théorie est fondée sur la ségrégation de particules conductrices dans une phase polymère minoritaire non miscible à la phase majoritaire située entre des îlots de cette même phase polymère majoritaire, créant un réseau de chemins percolants¹¹⁷. Le concept des systèmes ségrégués a été proposé par Ewen¹¹⁸ et étudié dans le cas de particules de nickel dans du PVC¹¹⁹. Malliaris¹¹⁹ mélange des particules de nickel avec de la poudre de PVC et obtient un composite par pressage à chaud. Il est indispensable, dans ce cas, que le diamètre des particules métalliques soit 16 fois plus grand que la granulométrie de la matrice pour avoir une diminution significative du seuil de percolation. La présence même de ces agrégats micrométriques est incompatible avec la notion de dispersion homogène et isotrope, garante de la conservation des propriétés mécaniques.

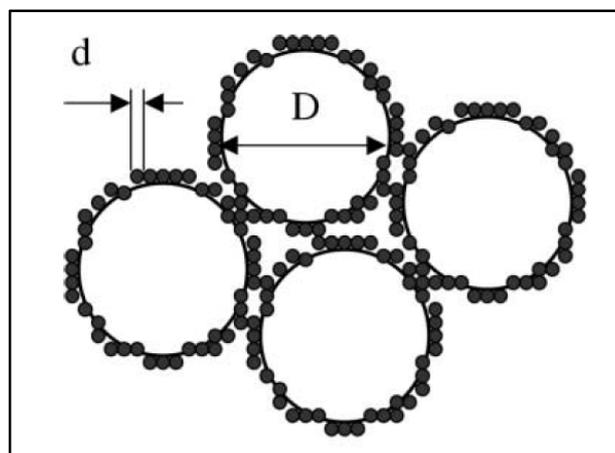


Figure 62 – Modèle d'un système ségrégué de Malliaris¹¹⁹

Les faibles seuils de percolation relevés avec les différents nanofils métalliques dans notre étude doivent être comparés avec ceux déterminés avec des particules métalliques sphériques. Dang¹¹⁵ introduit des particules de nickel de diamètre proche de 7 μm dans du PVDF et relève un seuil de percolation à 17 %vol. Xu¹¹⁶ observe une valeur identique pour la même matrice. Afin d'inscrire les valeurs de seuil de percolation obtenues avec les nanofils métalliques dans les données bibliographiques, nous avons réalisé un composite P(VDF-TrFE) chargé de nanoparticules d'argent de taille nanométrique. Nous pouvons ainsi comparer les seuils respectifs pour les nanofils et des charges sphériques. Les particules d'argent dispersées ont un diamètre inférieur à 100 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 63. On remarque clairement l'influence du facteur de forme sur la position du seuil de percolation. Il est important de noter que le niveau final de conductivité est indépendant de la géométrie des particules.

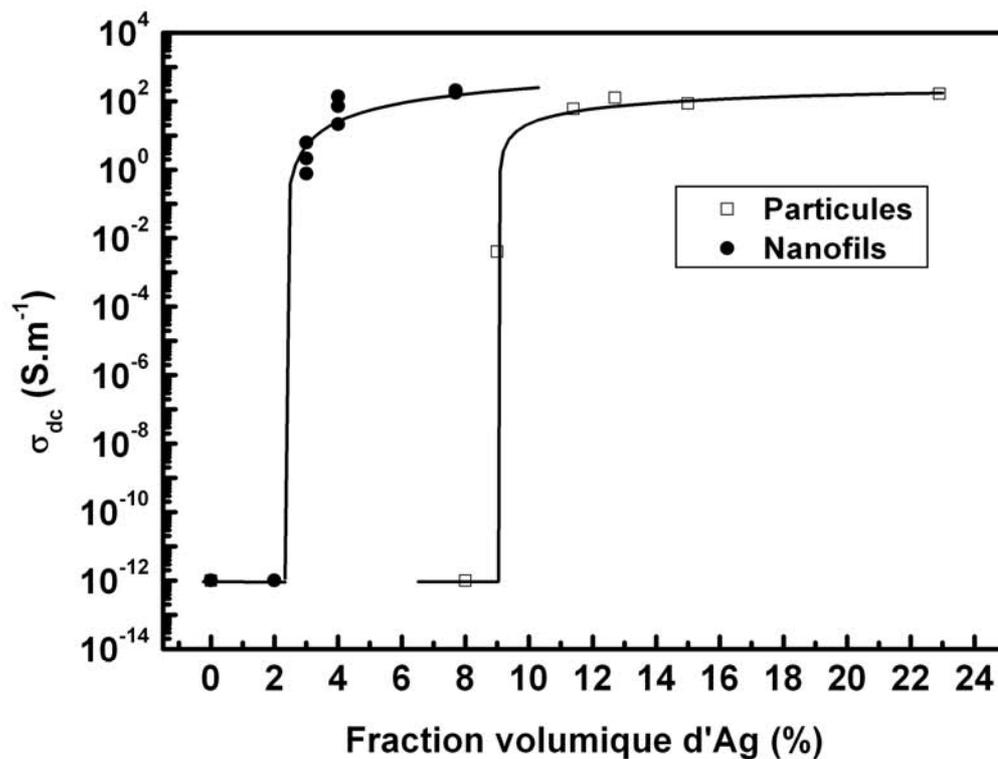


Figure 63 – Seuils de percolation pour des composites P(VDF-TrFE) chargés en nanofils d'argent (•) et en nanoparticules d'argent (□)

Le seuil de percolation mesuré avec des particules sphériques est inférieur à la valeur théorique de 15 %vol calculée par Scher³¹. Lorsque l'on observe ces particules en microscopie électronique, on constate que celles-ci possèdent un faible facteur de forme et qu'elles ont une forte propension à former des amas en forme de grappes (Figure 64). Cet arrangement peut expliquer le décalage observé avec le seuil théorique de Scher.

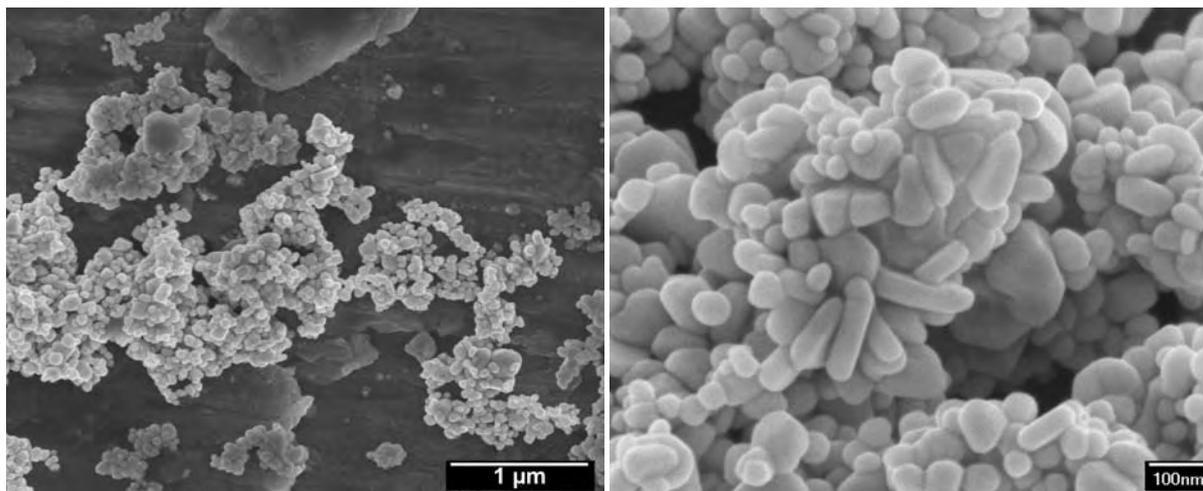


Figure 64 – Images MEB des nanoparticules d'argent ($\varnothing < 100$ nm)

La matrice polymère semi-cristalline P(VDF-TrFE) est susceptible de concentrer les particules conductrices dans sa phase amorphe, établissant un réseau de chemin conducteur comparable à celui décrit par Malliaris¹¹⁹. Cette dernière hypothèse peut être écartée dans un premier temps, en considérant les études tentant de lier la cristallinité de la matrice et le seuil de percolation. Karttunen²⁸ introduit des nanoparticules d'argent dans une matrice semicristalline (Polypropylène isotactique et cristallin à 45%) et dans un copolymère de Styrène amorphe. Dans les deux cas, la valeur de seuil de percolation est d'environ 15 %vol. Tang²⁹ mélange pour sa part des nanocharges de noir de carbone ($\varnothing \approx 50$ nm) dans un Polyéthylène haute densité (cristallin à 75%). Le seuil de percolation observé est de 15 %vol. Ces différents travaux n'ont pas révélé de diminution significative du seuil de percolation avec le taux de cristallinité.

Dans l'hypothèse d'une ségrégation de particules à la surface des cristallites, la taille des cristallites (D) doit être largement supérieure¹²⁰ à celle des particules conductrices (d). Malliaris¹¹⁹ donne une valeur de rapport $\frac{D}{d} = 16$. Dans le P(VDF-TrFE)75-25, Kimura^{103, 104} et Ohigashi¹⁰⁵ observent des épaisseurs de cristallites lamellaires de 100 nm. Cette dimension de cristallite correspond au diamètre des particules d'argent et est largement inférieure aux dimensions des nanofils ($200\text{nm} \times 50 \mu\text{m}$). Dans ce cas, un rapport de $(D/d) \leq 1$ est observé. Par conséquent, le phénomène de ségrégation ne peut avoir lieu avec les nanofils élaborés et dispersés dans le P(VDF-TrFE).

Nous avons montré que les nanoparticules inhibent la formation des cristallites (Chap 4-IV.2). A l'inverse du modèle de ségrégation, une matrice polymère semi-cristalline chargée de nanoparticules peut être considérée comme un système dynamique de morphologie non figée dans lequel la cristallinité est conditionnée par la fraction volumique de particules. Les résultats expérimentaux obtenus pour des matrices amorphes ou semicristallines, montrent que les dimensions des cristallites et la diminution du taux de cristallinité avec la fraction

volumique de nanoparticules conductrices rendent très faible la probabilité d'observer un phénomène de ségrégation des particules conductrices dans le P(VDF-TrFE).

Contrairement à une réduction du seuil de percolation, il a été observé une faible augmentation du seuil de percolation dans les composites chargés de nanofils d'or et d'argent, par rapport aux composites réalisés avec des nanofils de nickel. L'observation en microscopie électronique à balayage des nanocomposites fortement chargés de nanofils d'or (Figure 65), a mis en évidence une distribution homogène des nanofils dans la matrice polymère et l'absence d'agrégats.

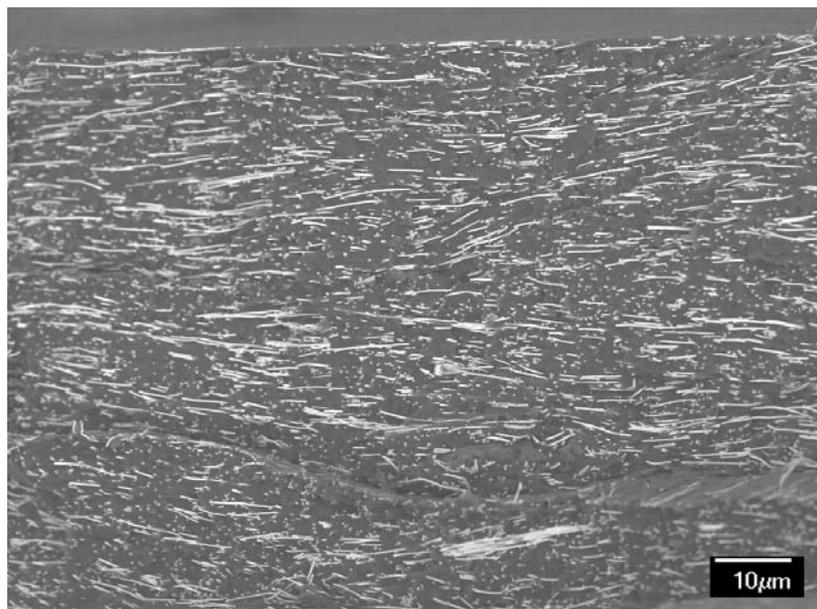


Figure 65 – Image MEB d'un nanocomposite P(VDF-TrFE)/nanofils d'or chargé à 7,7 %vol

L'augmentation du seuil de percolation n'est pas la conséquence d'une dispersion hétérogène mais le résultat d'une modification du facteur de forme des nanofils au cours de procédé d'élaboration. Une cassure des nanofils est écartée, car différents essais de dispersion par ultrasons de puissances variables n'ont pas permis de confirmer la présence de ce phénomène. Par contre une certaine courbure des nanofils d'or et d'argent est à signaler. Les rayons de courbure entraînent une diminution significative du facteur de forme apparent. La théorie du volume exclu donne une estimation de 15 µm pour la longueur d'un nanofil courbé. Ce résultat est en accord avec les propriétés de ductilité de l'or et de l'argent massif.

IV.3. Niveau de conductivité au-delà du seuil de percolation

Avec le seuil de percolation, la conductivité maximale atteinte dans les nanocomposites est un paramètre essentiel de l'élaboration de composites conducteurs. De précédents travaux¹²¹ effectués sur des mélanges de nanotubes de carbone dans une matrice époxy ont clairement montré que le transport électronique d'une région conductrice à l'autre s'effectue par saut

(hopping). A très basses températures, ce même transport s'effectuant par effet tunnel. Il existe aussi de la conductivité par effet tunnel, mais en quantité négligeable par rapport aux valeurs développées par hopping. Dans cette étude (Chap 5-III.1.1), nous avons observé une conductivité par saut lors de l'incorporation de nanoparticules métalliques dans une matrice P(VDF-TrFE). Benoit¹²² disperse des nanotubes de carbone simple paroi dans une matrice PMMA et observe une conduction activée thermiquement, illustration d'une conductivité par saut décrite par le modèle d'Efros et Shlovskii. Des comportements similaires ont été observés avec des charges conductrices de nature différente : Reghu¹²³ avec un polymère conducteur (polyaniline) et Psaras^{124, 125} avec des particules de fer et de noir de carbone.

Au-dessus du seuil de percolation, le niveau de conductivité est limité par la présence de matrice isolante qui enveloppe les particules et qui est à l'origine des barrières de potentiel observées à température ambiante. Des niveaux de conductivité bien plus élevés²⁷ peuvent être atteints. Cette augmentation se produit lorsque le seuil de percolation des composites est largement dépassé. Ce phénomène s'explique par le changement de mécanisme de transport. La conduction par saut est remplacée par une conduction ohmique par contact direct entre les particules. Dans ce cas, il est difficile de considérer le système comme dilué sous forme de dispersion homogène conformément aux modèles de Kirkpatrick⁷ et de Gennes¹²⁶. La fraction volumique de polymère n'étant plus suffisante pour recouvrir les particules métalliques, on assiste à la création d'agrégats conducteurs de taille macroscopique infinie dont la conductivité est limitée par les contacts intermétalliques.

Dans les systèmes dilués ou de dispersions dites homogènes, le niveau maximal de conductivité dépend de la nature même des particules conductrices.

Pour des particules métalliques, Alvarez³³ relève une valeur maximale d'environ 10^2 S.m^{-1} au-delà de 15 %vol de particules microniques de cuivre dans le polyéthylène basse densité. Forester³² obtient le même type de valeur avec des particules nanométriques d'or. Pour notre part, les conductivités maximales obtenues avec les différents types de nanofils et nanoparticules se situent dans cet ordre de grandeur.

Dans les nanocomposites renforcés par des particules carbonées, Gojny¹²⁷ montre que les nanoparticules de noir de carbone et des nanotubes de carbone double parois, dispersés dans une matrice epoxy, donnent des conductivités maximales de 10^{-2} et 10^{-3} S.m^{-1} . Ces valeurs sont en accord avec de Barrau³⁶ pour des double parois. Une synthèse¹²⁸ de travaux publiés sur la dispersion de nanotubes de carbone permet de dégager une valeur maximale de conductivité de 10^{-1} S/m .

Les différents résultats expérimentaux et observations confirment que le transport de charge dans les nanocomposites étudiés s'effectue essentiellement par saut. Le niveau de conductivité atteint est proportionnel à la densité de porteurs de charges susceptibles d'effectuer un saut. Par conséquent, les particules métalliques sont les plus adaptées pour atteindre les conductivités maximales mais au détriment de leur masse volumique.

Conclusion

La réalisation et l'étude de **nanocomposites conducteurs faiblement chargés** à matrice polymère a permis de confirmer l'importance du rôle joué par le facteur de forme des particules conductrices dans la réalisation desdits composites. Le choix original des **nanofils métalliques** comme objet conducteur, a démontré son intérêt en ce qui concerne l'élaboration de composites conducteurs. Le choix d'une **matrice thermoplastique** a été motivé par l'utilisation croissante de ce type de matériau dans le domaine de l'aéronautique.

Les nano-objets conducteurs ont été réalisés au moyen d'une réaction électrochimique en solution. Cette méthode a permis de maîtriser la structure des nanofils et d'obtenir des nanofils avec différents métaux. Ces métaux sont choisis pour leurs propriétés électriques, mécaniques et leurs capacités de résistance à l'oxydation. La géométrie des nanofils est imposée par la structure des membranes utilisées et permet d'obtenir des **facteurs de forme élevés, d'environ 250**. De plus, cette technique permet l'obtention de nanofils de géométrie identique en grande quantité. La grande réactivité de ces objets liée à leur surface spécifique élevée, provoque certaines réactions de passivation. Des traitements ont été proposés et utilisés pour éviter ces phénomènes pour les nanofils de nickel. Les nanofils métalliques non oxydés tels que l'or et l'argent présentent des conductivités proches des matériaux massifs.

Le procédé de dispersion des nanofils dans le copolymère semi-cristallin en voie solvant permet d'éviter la formation d'agrégat, tout en conservant le facteur de forme des nanofils. Ceux-ci influencent la structure cristalline de la matrice. Les nanofils comme les particules sphériques **diminuent de façon significative la cristallinité pour des taux de charge élevés**. La géométrie des nanofils semble influencer de façon plus prononcée cette caractéristique. Pour 30 %vol de nanofils d'or, la cristallinité du P(VDF-TrFE) diminue de près de 90%. Les nanofils n'ont pas d'effet sur la taille des cristallites, seul leur nombre est affecté. Il a été démontré qu'au-delà de p_c , **les nanofils entraînent de fortes modifications de la structure même des cristallites** le phénomène s'accroît avec la création de l'amas infini. La libre circulation des électrons au sein du propre réseau métallique des fils s'étend à la totalité de l'amas conducteur, entraînant une distorsion de l'équilibre des orbitales des atomes de la matrice. Les cristallites alors créés, sont en majorité pourvus de défauts.

Le module mécanique de cisaillement G' augmente rapidement avec la fraction de nanofils.

Sa valeur double pratiquement pour une faible fraction volumique de 4 %vol de nanofils. La géométrie des nanofils et plus particulièrement le facteur de forme accentue fortement ce phénomène. Cette croissance est proche de la limite haute des différents modèles mécaniques. Cette observation est caractéristique des particules ayant un facteur de forme élevé. L'effet des nanofils est beaucoup plus marqué dans l'état caoutchoutique de la matrice, que dans l'état vitreux. Les nanofils semblent jouer le rôle de nœuds topologiques, qui traduisent la création d'interactions topologiques observables seulement au-delà de la

transition vitreuse. A l'état vitreux, la mobilité moléculaire est de portée nanométrique et l'effet des nanofils est plus modeste.

Les mesures de conductivité font apparaître un saut de conductivité traduisant une faible valeur de **seuil de percolation compris entre 0,75 et 2 %vol de nanofils métalliques**. La variation des valeurs est provoquée par la capacité des nanofils à conserver leur facteur de forme initial. Au-delà du seuil de percolation, les différents nanofils métalliques constituent un réseau percolant en trois dimensions. **Le niveau de conductivité mesuré avec les différents nanofils est de l'ordre de 10^2 S.m^{-1}** . Des échantillons comparatifs réalisés avec des particules sphériques du métal identique aux nanofils, ont démontré l'influence du facteur de forme des nanofils sur la position du seuil de percolation. Un niveau de conductivité identique a été obtenu. Pour les nanocomposites conducteurs ($p > p_c$), il a été observé deux types de **mécanismes de conduction**. Pour des températures inférieures à -100°C , la conductivité statique σ_{ac} est indépendante de la température et le facteur s de la conductivité dynamique ($\sigma_{ac} = A\omega^s$) est constant $\approx 0,9$. Ces données sont caractéristiques d'un mode de conduction par effet tunnel. Au dessus de -100°C , la conduction est activée thermiquement suivant le modèle de conduction par saut de Efros et Shklovskii et le facteur s diminue de façon régulière confirmant le mécanisme de conduction par saut ou hopping. Le niveau de conductivité des composites est géré par le mécanisme de hopping prépondérant. Ce mécanisme est proportionnel au nombre de porteurs de charges qui sont contenus dans la bande de valence et qui sont susceptibles d'effectuer un saut. Ce résultat **confirme le choix de particules métalliques pour accéder aux valeurs de conductivité maximales**. Lors d'une mise en œuvre différente de type projection, le seuil de percolation mesuré est équivalent aux échantillons volumiques pressés à chaud, démontrant la qualité de dispersion de ces échantillons pressés.

Cette étude a montré qu'une matrice polymère thermoplastique isolante ($10^{-12} \text{ S.m}^{-1}$) faiblement chargée (<5 %vol) de nanofils métalliques présente **une conductivité élevée** de l'ordre de 10^2 S.m^{-1} . Ce niveau de conductivité constitue à notre connaissance, **la plus haute valeur mesurée pour un composite aussi faiblement chargé**. Les études mécaniques ont démontré que pour ces nanocomposites, les **hautes performances mécaniques (résilience et module) de la matrice polymère étaient conservées** voire optimisées.

Perspectives

La maîtrise de la méthode de synthèse des nanofils est le facteur limitant le plus important de leur utilisation. Pour pouvoir étendre et développer l'étude de la dispersion de nanofils métalliques dans différents polymères, il est nécessaire d'élever le niveau de production des techniques actuelles. Les progrès de la chimie devraient permettre d'améliorer ces techniques de synthèse.

Les résultats obtenus pour la méthode de dispersion en voie solvant étaient une étape obligatoire à la validation du concept nanocomposite conducteur constitué de nanofils métalliques dispersés dans une matrice polymère. Il est à présent nécessaire d'évoluer vers l'utilisation et la maîtrise d'une méthode de dispersion en voie fondue. Cette nouvelle technique présente de nouvelles contraintes mais permet d'envisager une utilisation plus proche des attentes industrielles.

Cette étude propose des avancées dans la compréhension du phénomène de transport. Les interprétations énoncées proposent de nouvelles données et nécessitent des études complémentaires pour tenter de mieux comprendre les limites du niveau de conductivité mesuré au-delà du seuil de percolation.

Les propriétés physiques des polymères utilisés comme matrice sont fortement influencées pour de faibles taux de charges (> 5 %vol). L'influence du type de métal, d'une fonctionnalisation, du facteur de forme ou de l'orientation des nanofils reste à explorer.

Les nanocomposites conducteurs faiblement chargés ont des applications potentielles très diverses : en configuration 3d comme matériau structural ou d'assemblage et en configuration 2d comme revêtement ou peinture. Les matériaux multifonctionnels sont également utiles dans les secteurs du génie électrique et de l'électronique : transport de courant, blindage et protection électromagnétique. En microélectronique, ces nanofils peuvent également être utiles : contacts électriques, « tapis de fakir », diodes électroluminescentes (LED).

Références Bibliographiques

1. Gelves G.A., Lin B., Haber J.A., Sundararaj U., Enhancing dispersion of copper nanowires in melt-mixed polystyrene composites. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. **46**: 2064-2078 (2008).
2. Lin B., Gelves G.A., Haber J.A., Pötschke P., Sundararaj U., Electrical, morphological and rheological study of melt-mixed polystyrene/copper nanowire nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*. **293**: 631-640 (2008).
3. Park J.M., Sung-Ju K.A., Dong-Jin Y.B., Hansen G., DeVries K.L., Self-sensing and interfacial evaluation of Ni nanowire/polymer composites using electro-micromechanical technique. *Composite Science and Technology*. **67**: 2121-2134 (2007).
4. Fujita M., Electrically conductive adhesive connecting arrays of conductors. *US patent n°4113981*, (1978).
5. de Nobel R.W., Schurman D.G., Lindstast J., Koenig H.A., Payout coil impregnated with conductive adhesive. *US patent n°3613619*, (1971).
6. Maraval C., Bernes A., Lacabanne C., Medda B., Thermal, mechanical and electrical of epoxy/conducting polypyrrole blends. *Les Cahiers de rhéologie*. **16**: 288-295 (1998).
7. Kirkpatrick S., Percolation et conduction. *Review of Modern Physics*. **45**: 574-588 (1973).
8. Balberg I., Binenbaum N., Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System. *Phys. Rev. Lett.* **52**: 1465-1468 (1984).
9. Stauffer G., Introduction to Percolation Theory. *Taylor & Francis : London*, (1985).
10. Balberg I., Anderson C. H., Alexander S. and Wagner N., Excluded volume and its relation to the onset of percolation. *Phys. Rev. B*. **30**: 3933-3943 (1984).
11. Medalia A.I., Electrical Conduction in Carbon-Black Composites. *Rubber Chemistry And Technology*. **59**: 432-454 (1986).
12. Lux F., Models Proposed To explain the Electrical-Conductivity of Mixtures Made of Conductive and Insulating Materials. *Journal of Materials Science*. **28**: 285-301 (1993).
13. Flahaut E., Peigney A., Laurent C., Rousset A., Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes. *Journal Of Materials Chemistry*. **10**: 249-252 (2000).
14. Wang X.W., Fei G.T., Wu B., Chen L., Chu Z.Q.. Structural stability of Co nanowire arrays embedded in the PRAM. *PHYSICS LETTERS A*. **359**: 220-222 (2006).
15. Zhang Y., Dai H., Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*. **77**: 3015-3017 (2000).
16. Zhang Y., Franklin N.W., Chen R.J., Dai H., Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*. **331**: 35-41 (2000).
17. Ang L.M., Hor T.S.A., Xu G.Q., Tung C.H., Zhao S.P., Wang J.L.S., Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel. *Carbon*. **38**: 363-372 (2000).
18. Chen X.H., Xia J.T., Peng J.C., Li W., Xie S., Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating. *Composites Science And Technology*. **60**: 301-306 (2000).
19. Kong F.Z., Zhang X.B., Xiong W.Q., Liu F., Huang W.Z., Sun Y.L., TU J.P., Chen X.W. , Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method. *Surface & Coatings Technology*. **155**: 33-36 (2002).
20. Wang F., Arai S., Endo M., Metallization of multi-walled carbon nanotubes with copper by an electroless deposition process. *Electrochemistry Communications*. **6**: 1042-1044 (2004).
21. Sun Y.G. , Yin Y.D., Mayers B.T., Herricks T., Xia Y.N., Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). *Chemistry Of Materials*. **14**: 4736-4745 (2002).
22. Mott N.F., Davis E.E.A., Electronic processes in non crystalline materials. *Calendron press, Oxford*, (1979).

23. Efros A.L., Coulomb gap in disordered systems. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**: 2021-2030 (1976).
24. Efros A.L., Shklovskii B.I., Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**: 49-51 (1975).
25. Sheng P., Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials. *Physical Review B.* **21**: 2180-2195 (1980).
26. Sheng P., Sichel E.K., Gittleman J.I., Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites. *Phys. Rev. Lett.* **40**: 1197-1200 (1978).
27. Lee H.S., Chou K.S., Shih Z.W., Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives.* **25**: 437-441 (2005).
28. Karttunen M., Ruuskanen P., Pitkanen V., Albers W.M., Electrically conductive metal polymer nanocomposites for electronics applications. *Journal Of Electronic Materials.* **37**: 951-954 (2008).
29. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. , Studies on the electrical conductivity of carbon black filled polymers. *Journal of Applied Polymer Science.* **59**: 383-387 (1996).
30. Untereker D., Lyu S., Schley J., Martinez G., Lohstreter L., Maximum Conductivity of Packed Nanoparticles and Their Polymer Composites. *Applied Materials and Interfaces.* **1**: 97-101 (2009).
31. Scher H., Zallen R., Critical Density in Percolation Processes. *Journal of Chemical Physics.* **53**: 3759-3761 (1970).
32. Forster R.J., Keane L., Nanoparticle-metallopolymer assemblies: charge percolation and redox properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **554**: 345-354 (2003).
33. Alvarez M.P., Poblete V.H., Pilleux M.E., Fuenzalida V.M., Submicron copper-low-density polyethylene conducting composites: Structural electrical and percolation threshold. *Journal of Applied Polymer Science.* **99**: 3005-3008 (2006).
34. Li Q., Siddaramaiah, Kim N.H., Yoo G.H., Lee J.H., Percolation behavior of conductor-insulator composites with varying aspect ratio of conductive fiber. *Composites: Part B.* **40**: 218-224 (2009).
35. Liang G. D., Tjong S. C., Electrical Properties of Percolative Polystyrene/Carbon Nanofiber Composites. *IEEE Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation.* **15**: 214-220 (2008).
36. Barrau S., Demont P., Peigney A., Laurent C., Lacabanne C., DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites. *Macromolecules.* **36**: 5187-5194 (2003).
37. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H., Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer.* **44**: 5893-5899 (2003).
38. Park Joung-Man , Kim Sung-Ju , Jang Jung-Hoon , Wang Zuoja , Kim Pyung-Gee , Yoon Dong-Jin , Kim Jaehwan , Hansen George , DeVries K. Lawrence Actuation of electrochemical, electro-magnetic, and electro-active actuators for carbon nanofiber and Ni nanowire reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering.* **39**: 1161-1169 (2008).
39. Zheng Y., Zheng Y., Ning R., Effects of nanoparticles SiO₂ on the performance of nanocomposites. *Materials Letters.* **57**: 2940-2944 (2003).
40. Tjong S.C., Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports.* **53**: 73-197 (2006).
41. Breton Y., Desarmot G., Salvétat J.P., Delpeux S., Sinturel C., Beguin F., Bonnamy S., Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology. *Carbon.* **42**: 1027-1030 (2004).
42. Frogley M.D., Ravich D., Wagner H.D., Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers. *Composites Science And Technology.* **63**: 1647-1654 (2003).
43. Sun Y.Y., Zhang Z.Q., Moon K.S., Wong C.P., Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* **42**: 3849 - 3858 (2004).
44. Keshoju K., Sun L., Mechanical characterization of magnetic nanowire-polydimethylsiloxane composites. *Journal Of Applied Physics.* **105**: 023515 (2009).

45. Denver H., Hong J., Borca-Tasciuc D.A., Fabrication and Characterization of Nickel Nanowire Polymer Composites. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **963**: 119-124 (2007).
46. Denver H., Heiman T., Martin E., Gupta A., Borca-Tasciuc D.A., Fabrication of polydimethylsiloxane composites with nickel nanoparticle and nanowire fillers and study of their mechanical and magnetic properties. *Journal Of Applied Physics.* **106**: 064909 (2009).
47. Halpin J.C., Kardos J.L., Moduli of Crystalline Polymers Employing Composite Theory. *Journal Of Applied Physics.* **43**: 2235-2241 (1972).
48. Halpin J.C., Kardos J.L., The Halpin-Tsai equations: a review. *Polymer Engineering & Science.* **16**: 344-352 (1976).
49. Hashin Z., Shtrikman S., A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* **11**: 127-140 (1963).
50. Kerner E.H., The elastic and thermoelastic properties of composite. *Proceedings of the Physical Society London B.* **69**: 808-813 (1956).
51. Ng W.Y., Ploss B., Chan H.L.W., Shin F.G., Choy C.L., Pyroelectric properties of PZT/P(VDF-TrFE) 0-3 composites. *12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF 2000).* **2**: 767-770 (2001).
52. Schamm S., Zanchi G., Study of the dielectric properties near the band gap by VEELS: gap measurement in bulk materials. *Ultramicroscopy.* **96**: 559-564 (2003).
53. Cheynet M.C., Pantel R., Dielectric and optical properties of nanometric nickel silicides from valence electrons energy-loss spectroscopy experiments. *Micron.* **37**: 377-384 (2006).
54. Wang Y.Y., Zhang H., Dravid V.P., Electronic structure and dielectric function of oxide superconductors via transmission EELS with a cold field emission TEM. *Ultramicroscopy.* **52**: 523-532 (1993).
55. Teyssède G., Transitions et relaxations diélectriques dans les copolymères ferroélectriques Poly(fluorure de vinylidène/trifluoroéthylène). *Thèse Université de Toulouse*, (1993).
56. Ngoma J.B., Cavaille J.Y., Paletto J., Perez J., Curie transition study in a 70/30 mol% copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene by mechanical spectrometry. *Polymer.* **32**: 1044-1048 (1991).
57. Capsal J.F., Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques. *Thèse Université de Toulouse*, (2008).
58. Clements J., Davies G.R., Ward I.M., A broad-line nuclear magnetic resonance study of a vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer. *Polymer.* **33**: 1623-1629 (1992).
59. Koizumi N., Hagino J., Murata Y., Dielectric Behavior of Copolymers of Vinylidene Fluoride and Tetrafluoroethylene. *Ferroelectrics.* **32**: 141-147 (1981).
60. Koizumi N., Haikawa N., Habuka H., Dielectric behavior and ferroelectric transition of copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. *Ferroelectrics.* **57**: 99-119 (1984).
61. Ibos L., Bernes A., Lacabanne C., Annealing or storage influence on pyroelectricity of ferroelectric PVDF and P(VDF-TrFE) copolymer. *Ferroelectrics.* **320**: 483-489 (2005).
62. Kremer F., Schönhals A., Broadband Dielectric Spectroscopy. *Springer, Berlin*, (2002).
63. Schönhals A., Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems. *Novocontrol Application Notes Dielectrics 1*, (1998).
64. Runt J.P., Fitzgerald J.J., Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials Fundamentals and Application. *American Chemical Society, Washington*, (1997).
65. Steeman P.A.M., Van Turnhout J., A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses. *Colloid and Polymer Science.* **275**: 106-115 (1997).
66. Havriliak S., Negami S., A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* **14**: 99-117 (1966).
67. Havriliak S., Negami S., A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer.* **8**: 161-210 (1967).
68. Cole K.S., Cole R.H., Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *Journal of Chemical Physics.* **9**: 341-351 (1941).

69. Davidson D.W., Cole R.H., Dielectric Relaxation in Glycerine. *Journal of Chemical Physics*. **18**: 1417-1422 (1950).
70. Davidson D.W., Cole R.H., Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. *Journal of Chemical Physics*. **19**: 1484-1490 (1951).
71. Jonscher A.K., The universal dielectric response. *Nature*. **267**: 673-679 (1977).
72. Jonscher A.K., Presentation and interpretation of dielectric data. *Thin Solid Films*. **50**: 187-204 (1978).
73. Millany H.M., Jonscher A.K., Dielectric properties of stearic acid multilayers. *Thin Solid Films*. **68**: 257-273 (1980).
74. Connor M.T., Roy S., Ezquerra T.A., Baltá-Calleja F.J., Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites. *Physical Review B*. **57**: 2286-2294 (1998).
75. Dyre J.C., Schrøder T.B., Universality of ac conduction in disordered solids. *Reviews of Modern Physics*. **72**: 873-892 (2000).
76. Deger D., Ulutas K., Conduction and dielectric polarization in Se thin films. *Vacuum*. **72**: 307-312 (2003).
77. Elliott S.R., A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors. *Advances in Physics*. **36**: 135-217 (1987).
78. Long A.R., Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors. *Advances in Physics*. **31**: 553-637 (1982).
79. Keller F., Hunter M.S., Robinson D.L., Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*. **100**: 411-419 (1953).
80. Hoyer P., Nishio K., Masuda H., Preparation of regularly structured porous metal membranes with two different hole diameters at the two sides. *Thin Solid Films*. **286**: 88-91 (1996).
81. Mehmood M., Rauf A., Rasheed M.A., Saeed S., Akhter J.I., Ahmad J., Aslam M., Preparation of transparent anodic alumina with ordered nanochannels by through-thickness anodic oxidation of aluminum sheet. *Materials Chemistry and Physics*. **104**: 306-311 (2007).
82. Xu X.J., Fei G.T., Zhu L.Q., Wang X.W., A facile approach to the formation of the alumina nanostructures from anodic alumina membranes. *MATERIALS LETTERS*. **60**: 2331-2334 (2006).
83. Zhao Y., Chen M., Zhang Y., Xu T., Liu W., A facile approach to formation of through-hole porous anodic aluminum oxide film. *Materials Letters*. **59**: 40-43 (2005).
84. Osaka T., Kodera A., Misato T., Homma T., Okinaka Y., Yoshioka O., Electrodeposition of Soft Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Electronics Applications. *Journal of the Electrochemical Society*. **144**: 3462-3469 (1997).
85. Green T.A., Liew M.J., Roy S., Electrodeposition of gold from a thiosulfate-sulfite bath for microelectronic applications. *Journal of the Electrochemical Society*. **150**: C104-C110 (2003).
86. Motoyama M., Fukunaka Y., Sakka T., Ogata Y.H., Kikuchi S., Electrochemical processing of Cu and Ni nanowire arrays. *J. of Electroanalytical Chemistry*. **584**: 84-91 (2005).
87. Pan H., Liu B., Yi J., Poh C., Lim S., Ding J., Feng Y., Huan C., Lin J., Growth of singlecrystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties. *J. Phys.Chem.* **109**: 3094-3098 (2005).
88. Wang X.W., Fei G.T., Xu X.J., Jin Z., Zhang L.D., Size- dependent orientation growth of large area ordered Ni nanowire arrays. *J. Phys Chem*. **109**: 24326-24330 (2005).
89. Huang X.H., Li L., Luo X., Zhu X.G., Li G.H., Orientation-controlled synthesis and ferromagnetism of single crystalline Co nanowire arrays. *Journal of Physical chemistry C*. **112**: 1468-1472 (2008).
90. Barrau S., Demont P., Perez E., Peigney A., Laurent C., Lacabanne C., Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes-epoxy resin composites. *Macromolecules*. **36**: 9678-9680 (2003).
91. Tanaka H., Yukawa H., Nishi T., Effect of crystallization condition on the ferroelectric phase transition in vinylidene fluoride/trifluoroethylene (VF₂/F₃E) copolymers. *Macromolecules*. **21**: 2463-2469 (1988).

92. Gregorio R.J., Botta M.M., Effect of crystallization temperature on the phase transitions of P(VDF/TrFE) copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **36**: 403-414 (1998).
93. Moreira R.L., Saint-Gregoire P., Latour M., Thermal and dielectric investigations of the curie transition in Poly(vinylidene fluoride - trifluoroethylene) copolymers. *Phase Transitions*. **14**: 243-249 (1989).
94. Li Y.J., Xu M., Feng J.Q., Dang Z.M., Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold. *Applied Physics Letters*. **89**: 072902 (2006).
95. Dang Z.M., Shen Y., Nan C.W., Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites. *Applied Physics Letters*. **81**: 4814-4816 (2002).
96. Dillon D., Tenneti, Li K., Ko F., Sics I., Hsiao B., On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride-nanoclay nanocomposite. *Polymer*. **47**: 1678-1688 (2006).
97. Cebe P., Runt J., P(VDF-TrFE)-layered silicate nanocomposites Part 1 X-ray scattering and thermal analysis studies. *Polymer*. **45**: 1923-1932 (2004).
98. Vidhate S., Shaito A., Chung J., D'Souza N.A, Crystallization, mechanical, and rheological behavior of polyvinylidene fluoride/carbon nanofiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*. **112**: 254-260 (2008).
99. Wang J.W., Shen Q.D., Yang C.Z., High Dielectric Constant Composite of P(VDF-TrFE) with Grafted Copper Phthalocyanine Oligomer. *Macromolecules*. **37**: 2294-2298 (2004).
100. Wang M., Shi J.H., Pramoda K.P., Goh S.H., Microstructure crystallization and dynamic mechanical behaviour of PVDF composites containing PMMA grafted MWCNTs. *Nanotechnology*. **18**: 235701 (2007).
101. Murata Y., Koizumi N., Dynamic Mechanical Dispersion in Copolymers of Vinylidene Fluoride and Tetrafluoroethylene. *Polymer Journal*. **17**: 385-391 (1985).
102. Chow T.S., Review The effect of particle shape on the mechanical properties of filled polymers. *Journal of Materials Science*. **15**: 1873-1888 (1980).
103. Kimura K., Kobayashi K., Yamada H., Horiuchi T., Ishida K., Matsushige K., Orientation control of ferroelectric polymer molecules using contact-mode AFM. *European Polymer Journal*. **40**: 933-938 (2004).
104. Kimura K., Ohigashi H., Polarization Behavior in Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymer Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*. **25**: 383-387 (1986).
105. Ohigashi H., Akama S., Koga K., Lamellar and Bulk Single Crystals Grown in Annealed Films of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymers. *Japanese Journal of Applied Physics*. **27**: 2144-2150 (1988).
106. Walton A.S., Allen C.S., Critchley K., Gorzny M.L., McKendry J.E., Brydson R.M.D., Hickey B.J., Evans S.D., Four-probe electrical transport measurements on individual metallic nanowires *Nanotechnology*. **18**: 065204 (2007).
107. Abeles B., Pinch H.L., Gittleman I., Percolation Conductivity in W-Al₂O₃ Granular Metal Films. *Physical Review Letters*. **35**: 247-250 (1975).
108. Carmona F., El Amarti A., Anisotropic electrical conductivity in heterogeneous solids with cylindrical conducting inclusions. *Physical Review B*. **35**: 3284-3290 (1987).
109. Heaney M.B., Measurement and interpretation of nonuniversal critical exponents in disordered conductor-insulator composites. *Physical Review B*. **52**: 12477-12480 (1995).
110. Halperin B.I., Feng S., Sen P.N., Differences between Lattice and Continuum Percolation Transport Exponents. *Physical Review Letters*. **54**: 2391-2394 (1985).
111. Balberg I., Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. *Physical Review Letters*. **59**: 1305-1308 (1987).
112. Rubin Z., Sunshine S.A., Heaney M.B., Bloom I., Balberg I., Critical behavior of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system. *Physical Review B*. **59**: 12196-12199 (1999).
113. Elliott S.R., A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses. *Philosophical Magazine*. **36**: 1291-1304 (1978).

114. Dutta P., Biswas S., Ghosh M., De S.K., Chatterjee S., The dc and ac conductivity of polyaniline–polyvinyl alcohol blends. *Synthetic Metals*. **122**: 455-461 (2001).
115. Dang Z.M., Lin Y.H., Nan C.W., Novel ferroelectric polymer composites with high dielectric constants *Advanced Materials*. **15**: 1625-1629 (2003).
116. Xu H.P., Dang Z.M., Electrical property and microstructure analysis of poly(vinylidene fluoride)-based composites with different conducting filler. *Chemical Physics Letters*. **438**: 196-202 (2007).
117. Boiteux G., Mamunya Y.P., Lebedev E.V., Adamczewski A., Boullanger C., Cassagnau P., Seytre G., From conductive polymer composites with controlled morphology to smart materials. *Synthetic Metals*. **157**: 1071-1073 (2007).
118. Ewen P.J.S., Robertson J.M., A percolation model of conduction in segregated systems of metallic and insulating materials: application to thick film resistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **14**: 2253-2268 (1981).
119. Malliaris A., Turner D.T., Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders. *Journal Of Applied Physics*. **42**: 614-618 (1971).
120. Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E., Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal*. **38**: 1887-1897 (2002).
121. Barrau S., Elaboration et étude du comportement électrique et mécanique de composites nanotubes de carbone–polyepoxy. *Thèse Université de Toulouse*, (2004).
122. Benoit J. M., Corraze B., Chauvet O., Localization, Coulomb interactions, and electrical heating in single-wall carbon nanotubes/polymer composites. *Physical Review B*. **65**: 241405 (2002).
123. Reghu M., Yoon C.O., Yang C.Y., Moses D., Smith P., Heeger A.J., Cao Y., Transport in polyaniline networks near the percolation threshold. *Physical Review B*. **50**: 13931 (1994).
124. Psarras G.C., Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites. *Composites: Part A*. **37**: 1545-553 (2006).
125. Psarras G.C., Charge transport properties in carbon black/polymer composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **45**: 2535-2545 (2007).
126. de Gennes P.G., On a relation between percolation theory and the elasticity of gels. *Le journal de physique*. **37**: L1-L2 (1975).
127. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Bauhofer W., Schulte K., Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **36**: 1525-1535 (2005).
128. Bauhofer W., Kovacs J.Z., A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science And Technology*. **69**: 1486-1498 (2009).

AUTEUR : Antoine LONJON

TITRE : Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques

DIRECTEUR DE THESE : Philippe DEMONT

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Université TOULOUSE III, le 02 juin 2010

RESUME :

Ce travail présente l'élaboration de nanocomposites conducteurs polymère/nanofils métalliques, faiblement chargés afin de conserver les propriétés mécaniques initiales de la matrice polymère. Un travail préalable d'élaboration de nanofils métalliques conducteurs est réalisé avec différents types de métaux. Ces nanofils conducteurs sont ensuite incorporés dans une matrice thermoplastique isolante de P(VDF-TrFE). Les propriétés mécaniques sont conservées pour un taux de charge inférieur à 5 %vol. Pour les nanocomposites conducteurs situés au-delà du seuil de percolation (0,75 à 2 %vol), une conductivité électrique de 10^2 S/m est relevée. L'influence du facteur de forme, du métal utilisé, de l'évolution de la cristallinité, de la méthode de mise en œuvre des nanocomposites sont discutés afin d'interpréter les valeurs obtenues.

MOTS-CLEFS : polymère, nanofils métalliques, nanocomposites conducteurs, composites, conductivité, propriétés mécaniques, cristallinité

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Science de la Matière

LABORATOIRE : Physique des Polymères – CIRIMAT - Université Paul Sabatier – 118 route de Narbonne – 31062 TOULOUSE CEDEX 9

AUTHOR : Antoine LONJON

TITLE : Conductive polymer/metallic nanowires nanocomposites: elaboration and study of physical properties

ABSTRACT :

This work shows the elaboration of electrical conductive nanocomposites polymer/metallic nanowires, low filled to preserve the mechanical properties of the polymer matrix. Conductive metallic nanowires were performed with different kind of metals. These conductive nanowires are inserted into an electrical insulator thermoplastic matrix P(VDF-TrFE). The mechanical properties are maintained for fillers content below 5%vol. Above the percolation threshold (0.75 % volume) the conductive nanocomposites reach a value of electrical conductivity near 10^2 S/m. The influence of the aspect ratio, metal, crystallinity and process are discussed to interpret the values observed.

KEYWORDS : polymer, nanowires, conductive nanocomposites, composites, conductivity, mechanical properties, crystallinity