



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

**THESE**

Présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1**

*en Physique*

**Étude de nanocomposites hybrides en vue  
d'application dans les microsystemes:  
de la synthèse des nanoparticules à l'élaboration de  
films minces piézoélectriques.**

par **Julien ESCHBACH**

Soutenue le 24 juin 2009

**U.F.R. : S.T.M.P.**

**E.D. : EMMA**

**D.F.D. : Plasmas, Optique, optoElectronique et Micro-nanosystèmes**

Membres du jury :

Président du jury	M. Yves FORT	Professeur, Universités, Henri Poincaré, Nancy 1
Rapporteurs :	M. Rolf PELSTER	Professeur, Universität des Saarlandes, Saarbrücken
	M. François BAUER	Piezotech, S.A.
Examineurs :	M. Jan-Kristian KRÜGER	Professeur, Université du Luxembourg
	M. Yannick MUGNIER	Maître de Conférences, Université de Savoie
Directeur de thèse	M. Didier ROUXEL	Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy 1
Co-directeur de thèse	M. Brice VINCENT	Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy 1



# Remerciements

Cette thèse été le commencement d'une nouvelle thématique au sein de l'équipe MNS du LPMIA, devenue aujourd'hui l'équipe 105 de l'IJL. J'ai eu la chance de participer au commencement de cette nouvelle aventure. Ce projet est né d'une collaboration, en a engendré plusieurs autres, mais les liens qui ont été créés sont autant scientifiques qu'amicaux. Les acteurs qui y ont pris part sont nombreux, et je tiens tout particulièrement à les remercier.

Je commencerai par remercier MM. Bernard Weber et Jamal Bougdira, les deux directeurs successifs du LPMIA qui m'ont accueilli au sein du laboratoire, ainsi que M. Patrick Alnot et M. Omar Elmazria pour leur accueil au sein de l'équipe Micro et Nano Systèmes.

Un grand merci à Laurent Bouvot pour sa patience et sa disponibilité pour les travaux en salle blanche, et à Laurent LeBrizoual pour son travail en salle blanche également, ainsi que pour les simulations numériques. De manière générale, je salue ici toutes et tous mes collègues d'équipe et du laboratoire pour leur bonne humeur et les discussions que nous avons pu avoir, qu'elles soient d'ordre scientifiques ou plus triviales, mais toujours enrichissantes.

Je remercie aussi MM. Jean-Georges Mussot et Dominique Mulot pour tout ce qu'il ont réalisé pour moi à l'atelier, et dans les temps les plus brefs possibles.

Merci aussi à Martine Gaulier pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa diligence.

Je remercie également Gouthi Medjahdi, toujours disponible pour les analyses DRX, et pour sa patience à essayer d'identifier des structures cristallographiques parfois improbables.

Un grand merci à Jaafar Ghanbaja pour les magnifiques images MET, son talent devant son microscope, et pour sa convivialité. Ceux qui lui prêtent un mauvais caractère se trompent.

Merci aussi à Alain Kohler pour les images MEB, et son talent à faire de superbes clichés.

Au registre des collaborations, je commencerai par remercier Brigitte Vigolo du LCSM avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Merci à elle pour sa disponibilité et pour avoir partagé son savoir faire et ses connaissances.

Je remercie le Professeur Patrice Bourson de nous avoir laissé un accès libre au spectromètre Raman au LMOPS à Metz, et d'avoir partagé son expertise et son enthousiasme. Je le remercie également de la grande confiance qu'il a bien voulu témoigné envers les travaux réalisé par notre groupe sur les nanocomposites.

Merci à Rachid Rajhouadj du LEMTA et à Vincent Jondot et François Mangin pour leurs simulations sur nos composites.

Merci aussi à Richard Kouitat pour sa collaboration à l'étude des propriétés tribologiques des nanocomposites, ainsi qu'à Jean-Pierre Arnould pour les tests d'usures.

J'adresse de profonds remerciements à Yannick Mugnier, Roland LeDantec et Christine Galez du SYMME à Annecy pour s'être liés à ce projet, pour le temps passé à synthétiser des poudres de iodate de fer pour mes expériences, pour les caractérisations des poudres de niobate de lithium, et pour les nombreux échanges que nous avons eu, aboutissant au projet NANO-POP.

Je remercie également le Professeur Yves Fort pour son accueil très chaleureux au sein de son laboratoire. Que soit remercié ici toutes les autres personnes du SOR-SRSMC pour la chaleur de leur accueil (et de leur café), pour leur infinie patience envers un physicien étranger aux choses de la chimie, pour leur grande disponibilité, et leur très bonne humeur. Merci en particulier à Yves Fort, Emmanuel Lamouroux, Frédéric Louerat, ainsi qu'à tous les post-docs qui ont pris part à ce projet: Stéphane Menuel, Virginie Monnier, et enfin, Maëlen Auffray pour son travail à Saarbrücken et à Nancy, sa cervelle de canut, mais pas pour son canapé.

J'adresse un remerciement très spécial à François Bauer pour toute la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de Piézotech, et en me donnant un accès libre à ses équipements et son savoir-faire. Je le remercie également pour sa disponibilité, et le temps précieux qu'il m'a consacré, malgré son emploi du temps chargé et ses contraintes de chef d'entreprise. Je remercie également Mme Bauer et M. Ria pour leur disponibilité et leur accueil.

Ce travail sur les nanocomposites est né d'une collaboration au sein du Laboratoire Européen de Recherche Sarre-Lorraine-Luxembourg. Rien n'aurait été possible sans l'enthousiasme du Professeur Jan-Kristian Krüger, son expertise de la spectrométrie Brillouin et des matériaux nanocomposites. Je le remercie aussi pour les fructueuses discussions que nous avons eu, à Saarbrücken et à Luxembourg. Je remercie aussi Ravi Bactavatchalou et Jörg Baller pour nos échanges sur le Brillouin et les nanocomposites. J'adresse également un grand merci à Roland Sanctuary qui m'a donné l'occasion d'enseigner à l'Université du Luxembourg durant ma thèse.

Je remercie tous ceux qui ont participé à un moment ou à un autre ce projet au cours de leur stage de M2 au sein du LPMIA: Muhammad Ibrahim, Thierry Aubert et Matthieu Thomassey.

Merci à tous ceux que j'ai pu oublier, étudiants, enseignants, techniciens et chercheurs qui m'ont apporté aide, soutien et conseils précieux.

Je remercie l'association Phi-sciences et ses membres de faire exister un tel lieu de rencontre sur le campus où des étudiants, doctorants et enseignants de différentes disciplines peuvent se rencontrer et discuter dans un cadre informel et convivial. De tels lieux font beaucoup pour attirer des étudiants vers la recherche et les laboratoires, et faire d'un campus un campus vivant et non un ensemble de salles de cours.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à mes deux encadrants.

Je remercie du fond du cœur Brice Vincent pour tous ses encouragements, pour son soutien moral, ses conseils et sa totale disponibilité. Nous avons passés de nombreux moments ensemble, dans le cadre professionnel et en dehors, pendant lesquels nous avons tissés des liens amicaux, que se soit devant le Brillouin, les cartes ou un verre. Merci Brice pour tout ce que tu as fais pour moi au cours de ces années de thèse.

Merci enfin à Didier Rouxel, mon directeur de thèse. Je le remercie d'avoir cru en moi, d'avoir toujours été disponible, et de s'être investi avec tant d'énergie et de patience dans ce projet. Je le remercie pour sa rigueur, sa compréhension et son engagement dans cette thèse.



## TABLE DES MATIERES:

INTRODUCTION.....	1
.1 Les matériaux nanocomposites à base polymère.....	1
.2 Choix et mise en œuvre des nanoparticules.....	3
.3 Contexte et objectifs de la thèse.....	5
Références bibliographiques:.....	9
CHAPITRE I: MODELES ET SIMULATIONS NUMERIQUES .....	16
Introduction.....	16
.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites.....	16
.1.1 Modèles théoriques.....	16
.1.1.1 Modèle de Reuss.....	16
.1.1.2 Modèle de Voigt.....	17
.1.1.3 Modèle des tranches.....	17
.1.2 Comparaison des différents modèles.....	19
.2 Nanocomposites piézoélectriques.....	20
.2.1 Relation entre contraintes et déformations dans un milieu piézoélectrique.....	21
.2.1.1 Rappel sur la loi de Hooke.....	21
.2.1.2 Lois de comportement d'un matériau piézoélectrique.....	21
.2.1.3 Matrices des composantes élastiques et piézoélectriques des cristaux.....	22
.2.1.4 Les constantes utilisées dans la modélisation.....	25
.2.1.4.1 PMMA.....	25
.2.1.4.2 LiNbO3.....	25
.2.2 Résultats de la modélisation.....	26
.2.2.1 Effets piézoélectriques des nanocristaux de LiNbO3 dans la matrice PMMA.....	26
.2.2.1.1 Données.....	26
.2.2.1.2 Résultats.....	26
.2.2.2 Augmentation du nombre de couches de particules.....	29
.2.2.2.1 Données de la simulation.....	29
.2.2.2.2 Résultats.....	29
.2.2.2.3 Conclusions.....	31
.2.2.3 Influence de la nature des nanoparticules.....	32
.2.2.3.1 Type de nanoparticules.....	32
.2.2.3.2 Coefficients d33 calculés pour chaque type de nanocomposite.....	32
Discussion et conclusion:.....	35
Références bibliographiques.....	37
CHAPITRE II: MODIFICATION DES PROPRIETES MECANQUES DANS LES NANOCOMPOSITES POLYMERES.....	41
Introduction.....	41
.1 Système DGEBA/Al2O3.....	41
.1.1 Elaboration.....	41
.1.2 Spectrométrie Brillouin.....	44
.1.3 Evolution des pics de diffusion Brillouin en fonction de la température.....	44
.1.4 Transition vitreuse .....	47
.2 Systèmes PMMA/NTC.....	48
.2.1 Elaboration.....	49
.2.2 Etude par spectrométrie Brillouin.....	50
.2.3 Transition vitreuse.....	55
.2.4 Spectrométrie Raman.....	56
.3 Systèmes PMMA/SiO2.....	60
.3.1 Elaboration.....	60
.3.2 Etude par microscopie électronique à balayage.....	62



.3.3 Etude par spectrométrie Brillouin.....	64
.3.4 Tribologie.....	66
.3.4.1 Evolution du stick-slip à longue distance.....	66
.3.4.2 Profil d'usure.....	70
Conclusion:.....	74
Références bibliographiques.....	76
CHAPITRE III: NANOPARTICULES PIEZOELECTRIQUES .....	83
Introduction.....	83
.1 PZT.....	83
.1.1 Mécanosynthèse.....	84
.1.2 XRD.....	85
.1.3 MET.....	86
.2 Fe(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	89
.2.1 Synthèse des nanoparticules d'iodate de fer.....	89
.2.2 Caractérisation.....	90
.2.2.1 XRD.....	90
.2.2.2 Spectrométrie Raman.....	91
.2.2.3 AFM.....	91
.2.2.4 MET.....	92
.2.2.5 MEB.....	93
.3 LiNbO <sub>3</sub> .....	95
.3.1 Les différentes voies de synthèse de nanoparticules.....	97
.3.1.1 Voie aqueuse.....	97
.3.1.2 Voie sol-gel : .....	98
.3.1.3 Voie hydrothermale : .....	98
.3.1.4 Ball milling : .....	98
.3.1.5 Synthèse directe dans une matrice.....	99
.3.1.6 Autres méthodes.....	99
.3.2 Choix de la méthode.....	100
.3.3 Mise au point du protocole.....	101
.3.4 Protocole retenu.....	101
.3.4.1 Réduction du Nb(V) en Nb(0).....	102
.3.4.2 Hydrolyse du LiH en excès.....	103
.3.4.3 Lavage.....	104
.3.5 Caractérisation des poudres synthétisées.....	104
.3.5.1 XRD.....	104
.3.5.2 MET.....	105
.3.5.3 MEB.....	107
.3.5.4 XPS.....	107
.3.5.5 ATD.....	115
.3.6 Recuit des nanoparticules, et caractérisation des nanocristaux.....	118
.3.6.1 Recuit de cristallisation.....	118
.3.6.2 XRD.....	118
.3.6.3 MET.....	119
.3.6.4 MEB.....	120
Conclusion:.....	123
Références bibliographiques.....	124
CHAPITRE IV: FILMS MINCES POLARISES.....	129
Introduction.....	129
.1 Films nanocomposites à matrice PVDF-TrFE réalisés par spin-coating.....	133
.1.1 PVDF-TrFE .....	133
.1.2 Réalisation de films minces.....	137
.1.2.1 Réalisation de films minces de nanocomposites par spin coating.....	137

.1.2.2 Contrôle de l'épaisseur des films.....	140
.1.2.3 Polarisation des films réalisés par spin-coating.....	143
.1.2.3.1 Méthode des électrodes métalliques.....	143
.1.2.3.2 Méthode par décharge Corona.....	147
.1.3 Contrôle de la polarisation.....	148
.1.3.1 Méthode du résonateur.....	148
2 Films nanocomposites à matrice PVDF-TrFE réalisés par enduction.....	151
.2.1 Préparation des films.....	151
.2.2 Principe du dispositif de polarisation.....	151
.2.3 Propriétés des films.....	153
3 Mesure de piézoélectricité.....	155
Conclusions.....	157
Références bibliographiques.....	159
CONCLUSION.....	166
Annexe A.....	173
Elaboration par "pearl- milling".....	173
Introduction.....	173
.1 Principe de fonctionnement.....	173
.1.1 Mélangeur.....	173
.1.2 Broyeur à billes.....	174
.2 Elaboration des composites.....	174
.3 Optimisation des paramètres expérimentaux.....	175
.3.1 Vitesse de rotation de l'arbre.....	175
.3.2 Temps de broyage.....	175
.3.3 Autres paramètres.....	175
.4 Conclusions.....	176
Annexe B.....	178
Spectrométrie Brillouin.....	178
.1 Principe.....	178
.2 Dispositif expérimental.....	181
Annexe C.....	184
Recuit des nanoparticules de niobate de lithium.....	184
Introduction.....	184
.1 Protocole.....	184
.1.1 Description du four.....	184
.1.2 Conditions de recuit.....	184



# **INTRODUCTION**



# INTRODUCTION

## **.1 Les matériaux nanocomposites à base polymère**

Les matériaux composites à base polymère sont aujourd'hui très utilisés dans l'industrie, et dans tous les domaines d'applications où sont utilisés les polymères. Ces matériaux composites permettent de combiner la mise en forme aisée des polymères, et d'en modifier les propriétés, en fonction de leur application. A une matrice polymère sont ajoutées, selon les besoins, des particules de différentes natures. Elles peuvent être des particules ou des fibres de carbone [1-2], des argiles [3], des céramiques [4], des particules métalliques [5], ou encore d'autres polymères [6]. Il est ainsi possible de réaliser un matériau sur-mesure. Les mécanismes qui régissent les combinaisons des propriétés des polymères et des particules sont assez mal connus, et peuvent différer selon la matrice ou la nature des particules. La connaissance de ces matériaux relève plus souvent d'une étude empirique que d'une modélisation précise à partir de lois de mélange.

Les matériaux nanocomposites, c'est-à-dire réalisés à partir de matériaux de dimensions inférieures à 100nm, connaissent un développement très fort depuis quelques années. Alors que le marché global des nanocomposites était de 252 millions de dollars en 2005, sa croissance est attendue à 857 millions de dollars pour 2011 [7].

Grâce aux dimensions réduites des particules ajoutées dans la matrice, il peut apparaître des phénomènes d'interface très importants, la surface de contact entre les particules et sa matrice hôte étant formidablement augmentée (c'est pourquoi les nanoparticules sont parfois caractérisées en terme de surface spécifique plutôt qu'en terme de diamètre) par rapport aux matériaux composites "classiques". Les interactions entre matrice et particules peuvent s'en trouver renforcées, à cause de l'exceptionnelle augmentation de la surface de contact, et également à cause des forces de surfaces. Le comportement macroscopique du matériau peut en être grandement influencé par la modification des propriétés à l'échelle microscopiques. Ces dernières, prépondérantes en deçà d'une certaine dimension, se faisant ressentir à l'échelle macroscopique. De plus, à cause de la grande surface d'interaction, les propriétés observées pour des composites peuvent être décuplées dans les matériaux nanocomposites. Il est alors possible de modifier certaines propriétés bien au delà de ce que permettrait un composite classique, par l'ajout d'une quantité limitée de particules. Ainsi, pour un même volume de charges, l'utilisation de nanoparticules peut présenter une modification exceptionnelle des propriétés, et en particulier :

- un renfort mécanique amélioré [10-20]

Une grande partie des applications, actuelles ou visées, des nanocomposites portent sur le renfort mécanique de la matrice polymère. En ajoutant des particules dures dans une matrice "molle", il est possible de rigidifier la matrice, ou encore de renforcer sa résilience (ou résistance à l'impact) par exemple. Ces augmentations de propriétés sont recherchées pour pallier à la faible tenue mécanique de certains polymères, ainsi que dans le domaine des adhésifs. Si l'on augmente l'une de ces propriétés, comme par exemple sa rigidité, c'est souvent, dans le cas d'un composite, au détriment d'autres propriétés, comme sa résilience par exemple. Dans le cas des nanocomposites, il est possible de combiner ces propriétés, *a priori* antagonistes. Il est également possible de modifier les propriétés tribologiques de la matrice, en augmentant la résistance à l'usure ou les propriétés de glissement de la matrice.

- des propriétés de barrière thermique ou de diffusion chimique

Dans le domaine des revêtements, les polymères sont utilisés pour leurs propriétés de protection. La réalisation de nanocomposites permet de modifier les propriétés de barrière de la matrice en fonction des applications recherchées. Ces barrières peuvent être de différentes natures. Les nanocomposites peuvent renforcer la matrice comme barrière chimique, permettant de limiter les phénomènes de diffusion à travers la couche de polymère, ou encore protéger la matrice d'une espèce réactive, prolongeant la durée de vie de la couche de protection polymère [21,22]. Ce sont ces propriétés de barrière qui sont recherchées, par exemple, pour des applications de cellule à hydrogène [23]. Les nanoparticules peuvent également renforcer les propriétés de barrière thermique [24]. Certaines applications visent à limiter la propagation de flammes, les nanoparticules y jouant un rôle de retardant dans la matrice organique [25,26]. Elles peuvent aussi protéger la matrice de dégradations dues à la température, et servir à augmenter la durée de vie du polymère.

- des propriétés diélectriques [27-33]

Dans un domaine comme l'électronique, l'ajout de particules choisies judicieusement permet de modifier les propriétés diélectriques, et d'ajuster la constante diélectrique du polymère en réalisant un matériau nanocomposite, pour la conception d'isolants ou de condensateurs. La nature des particules utilisées a ici une grande influence. De plus, la réponse fréquentielle du polymère est modifiée par les nanoparticules utilisées.

- des propriétés optiques [33]

De nombreux polymères présentent une transparence dans le domaine du visible. L'orientation des chaînes peut conduire par exemple à une biréfringence, ainsi qu'à d'autres propriétés

optiques. Généralement, ces propriétés sont assez faibles par rapport à celles des monocristaux. Mais la transparence dans le visible, et la facilité de mise en forme font des nanocomposites à base polymère de bons candidats pour la réalisation de dispositifs ou de fibres optiques, par l'incorporation de nanoparticules présentant les propriétés optiques recherchées, modifiant les propriétés de la matrice. Le nanodimensionnement peut surtout permettre l'apparition de propriétés nouvelles, liées à des effets quantiques, comme la fluorescence. De tels matériaux peuvent aussi présenter des propriétés de barrières optiques dans des domaines de longueur d'ondes de l'infrarouge à l'ultraviolet [35], ou encore des propriétés d'optique non-linéaire par exemple.

Enfin, les nanocomposites à matrice organique font d'excellents candidats pour des applications biotechnologiques et biomédicales, que ce soit pour des applications antimicrobiennes [42] ou la réalisation par bioingénierie de substituts osseux [43] ou dentaires [44]. Ces matériaux permettent potentiellement le développement de tissus artificiels [45].

## ***.2 Choix et mise en œuvre des nanoparticules***

Le choix des nanoparticules, comme le choix de la matrice, est bien sûr dicté par les applications. Les particules utilisées pour des applications mécaniques de renfort ne seront pas les mêmes que pour des applications de barrières chimiques ou de propriétés diélectriques ou optiques. Il existe aussi différents moyens de produire des nanoparticules, qui peuvent conduire à des nanoparticules aux propriétés différentes, selon leur taille ou leur structure cristallographique par exemple.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés notamment à des nanocomposites dont les propriétés optiques ou piézoélectriques seraient conférées par les nanoparticules. Les nanoparticules de type pérovskite par exemple ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ , PZT...) peuvent présenter, de part leur structure cristallographique, des propriétés piézoélectriques, voire pyroélectriques et ferroélectriques, ainsi que d'optique non linéaire. A cause de ces spécificités, la synthèse de telles nanoparticules, souvent céramiques, peut être relativement délicate à mettre en œuvre.

Au départ de ces travaux aucune de ces nanoparticules n'étaient à notre connaissance disponible commercialement. La maîtrise de leur procédé de synthèse est essentielle pour réaliser des matériaux nanocomposites avec de telles particules. Il est également primordial de contrôler leurs propriétés, alors que les moyens de caractérisations classiques peuvent parfois être limités par les dimensions réduites des nanoparticules. De plus, à cause de leur nature,



très différente de celle de la matrice, la caractérisation des nanoparticules dans le nanocomposite peut s'avérer très délicate.

Une des difficultés de cette synthèse tient à l'évolution du paramètre de maille avec la taille des cristallites, et au « changement de phase dimensionnel » bien étudié par exemple sur  $\text{BaTiO}_3$  [36-41]. La dimension réduite des grains des particules ferroélectriques, et piézoélectriques de manière générale, induit en effet de fortes tensions à la surface des cristaux, déformant la maille cristalline. Contrairement à un cristal massif, où le motif de la maille peut être considéré comme infiniment répété, le nanocristal présente des dimensions finies, du point de vue de la maille cristalline. Les forces de surface font tendre les paramètres de la maille vers ceux d'une structure cubique, voire vers une structure amorphe [36]. La non-centrosymétrie des nanoparticules piézoélectriques est alors perdue, ainsi que toutes les propriétés diélectriques qui en découlent. La taille limite pour que la structure non-centrosymétrique soit conservée diffère selon la nature des nanoparticules, ainsi que selon leur procédé de synthèse. Par exemple, les nanoparticules de  $\text{ZnO}$  semblent conserver leur paramètre de maille jusqu'à une taille assez petite, inférieure à 20nm, alors que les particules de  $\text{BaTiO}_3$  de taille inférieure à 60nm perdent leur structure pour devenir cubique.

Une distribution homogène des nanoparticules dans la matrice est un point clef de l'élaboration. Afin de maximiser les effets des interfaces nanoparticules/matrice, tant pour l'optimisation des propriétés que pour limiter le volume de nanoparticules à intégrer, il est ainsi nécessaire d'obtenir une dispersion optimale des nanoparticules dans la matrice. A cause de leurs très faibles dimensions, et des grandes forces à la surface des particules, celles-ci ont une forte tendance à l'agglomération. Lorsque ces agrégats sont trop gros et trop nombreux, les propriétés induites par la dimension réduite des nanoparticules par rapport aux particules micrométriques sont limitées voir nulles. Il en va de même pour la transparence du matériau, qui s'opacifie rapidement avec l'augmentation de la taille des particules par diffusion de Mie. La dispersion est une étape essentielle de la réalisation d'un nanocomposite.

Un objectif intéressant pour ces nanocomposites est l'élaboration sous forme de films minces. Un autre intérêt de la réalisation de nanocomposite est en effet la réduction des dimensions. Il est par exemple impossible de réaliser un film composite homogène de quelques microns si les dimensions des particules de charge sont de cet ordre de grandeur. Les nanoparticules permettent donc de réduire les dimensions d'un film de matériau composite. De tels films minces peuvent alors être intégrés dans des micro- voir dans des nanosystèmes.

Il en va de même pour la réalisation de systèmes multicouches. Avec la réduction de l'épaisseur des films, il est possible de réduire celle des systèmes multicouches intégrant des matériaux polymères, que ce soit pour la réalisation de microsystèmes, ou des revêtements protecteurs multicouches.

Dans le cas de nanocomposites réalisés avec des nanoparticules polaires, présentant des propriétés piézoélectriques, ferroélectriques et/ou d'optique non linéaire, ces propriétés n'apparaissent de façon significative dans le matériau final que si les nanoparticules présentent une orientation générale. Il est donc nécessaire d'orienter les moments dipolaires des nanoparticules dans la matrice pour profiter d'un effet global. Cette étape est également dépendante de la qualité de la dispersion. En effet, il est impossible de polariser un gros agrégat composé de nanoparticules aléatoirement agglomérées. Si les particules sont bien séparées les unes des autres, l'orientation, et donc les moments résultant de l'orientation de toutes les nanoparticules s'en trouveront améliorés.

Cette orientation nécessite un champ électrique important. La solution de réorienter le dipôle au sein même des nanocristaux nécessite un champ électrique très important, souvent bien trop important pour éviter le claquage de la matrice, d'autant que les nanoparticules ferroélectriques présentent une constante diélectrique souvent très élevée, supérieure à celle de la matrice polymère : le champ ressenti par les particules dans la matrice sera relativement faible. On peut en revanche envisager d'orienter les nanocristaux en les faisant tourner sous champ dans la matrice avant polymérisation, avec un champ bien plus faible.

### **.3 Contexte et objectifs de la thèse**

Avec l'avènement des nanocomposites hybrides l'élaboration des matériaux se situe donc plus que jamais à l'interface entre la physique et la chimie. En effet, la maîtrise par voie chimique de la synthèse des nanoparticules ainsi que leur dispersion au sein de la matrice polymère sont des domaines de la chimie aussi essentiels que la caractérisation physique des nanoparticules, la fabrication du nanocomposite elle-même et sa mise en forme pour la réalisation de composants prototypes.

L'équipe Micro et NanoSystèmes de l'Institut Jean Lamour (MNS, partie intégrante du LPMIA jusqu'en janvier 2008) a ainsi développé ces dernières années des relations étroites avec plusieurs laboratoires dans différentes disciplines, en particulier pour cette thématique avec l'équipe de chimie du SOR/SRSMC à l'Université Henri Poincaré. Nos deux groupes de recherche travaillent au développement au niveau lorrain des liens entre chimistes et physiciens sur la base des nanosciences et sont conjointement impliqués dans plusieurs structures régionales ou nationales, notamment le réseau C'Nano Grand Est, le CPER MEPP, et récemment le projet ANR NANO-POP.

L'équipe MNS est aujourd'hui particulièrement reconnue dans le domaine des dispositifs piézoélectriques à ondes acoustiques de surface (SAW) qui sont les éléments de bases de

nombres de composants tels que les capteurs (gaz, température, pressions, liquides...), les actionneurs (microfluidique) ou les composants électroniques hautes fréquences. Jusqu'à présent les dispositifs fabriqués au sein de cette équipe sont basés sur l'utilisation de monocristaux (onéreux et de mise en forme compliquée) ou de couches minces déposées par pulvérisation sur des substrats (procédé long et également coûteux). L'utilisation de matériaux hybrides polymère/nanoparticules permettrait non seulement de fabriquer les mêmes dispositifs pour des coûts plus faibles mais surtout de parvenir à une rupture technologique par l'apport de fonctionnalités nouvelles dues à la structuration à l'échelle nanométrique.

D'autre part, l'équipe MNS développe de longue date des relations étroites avec l'équipe du Pr Jan K. Krüger. En 2003, le transfert et l'installation à Nancy d'équipements de spectrométrie Brillouin de l'Université de la Sarre à Sarrebruck ont été organisés dans le cadre du Laboratoire Européen de Recherche Universitaire Sarre-Lorraine-Luxembourg (LERUSLL). Le LERUSLL est une structure de recherche « sans murs » entre les deux universités, récemment élargie à l'Université du Luxembourg. L'étude des propriétés élastiques des matériaux par diffusion Brillouin de la lumière était alors une thématique nouvelle pour l'équipe et plus généralement en Lorraine, mais prometteuse notamment pour caractériser la propagation des ondes acoustiques dans le matériau. Les premiers travaux auxquels l'équipe a contribué dans cette thématique ont été réalisés en collaboration étroite avec l'Université de la Sarre (UdS), à Sarrebruck, avec l'équipe du Pr. J. K. Krüger dans le cadre du LERUSLL.

La thèse de Ravi Bactavatchalou (soutenue en octobre 2007) réalisée essentiellement à Sarrebruck mais en co-tutelle entre l'UHP et l'Université de la Sarre a consisté à étudier, grâce à la spectrométrie Brillouin, les propriétés élastiques de différents matériaux nanocomposites. Les propriétés physiques étaient contrôlées par la teneur en nanoparticules dispersées dans la matrice polymère. La collaboration transfrontalière engagée avec l'équipe du Pr. Krüger (alors à l'Université de la Sarre, aujourd'hui à l'Université du Luxembourg) mais aussi du Pr. R. Sanctuary, de l'Université du Luxembourg (UdL), s'est développée dans le cadre de cette thèse et s'est prolongée dans le cadre de nos travaux.

Ce sont d'une part les performances de la spectrométrie Brillouin pour les systèmes polymères et la grande expertise du Pr. Krüger dans ce domaine, et d'autre part le savoir-faire reconnu de l'équipe dans le domaine des matériaux piézoélectriques et de leur intégration dans des micro-systèmes, qui ont conduit à la mise en place du projet de recherche sur les nanocomposites piézoélectriques à matrice polymère. La recherche de nanoparticules adaptées et le fait que ces nanoparticules présentent conjointement des propriétés d'optique non linéaire nous a conduit en cours de thèse à développer une collaboration avec le laboratoire SYMME de l'Université de Savoie (Pr C. Galez, Dr Y. Mugnier et R. Le Dantec).

Le but du projet dans lequel s'inscrit cette thèse est donc de développer de nouveaux matériaux nanocomposites à propriétés piézoélectriques, d'optique non linéaire, et mécaniques renforcées. L'objectif de cette thèse était plus particulièrement d'étudier l'évolution des propriétés élastiques des nanocomposites avec la teneur en particules et leur interface avec la matrice, parallèlement à la mise au point des procédés de synthèse de nanoparticules et de dispersion dans les matrices polymères.

Mes travaux sont donc exposés dans ce manuscrit selon trois grandes parties.

Nous présentons d'abord dans le premier chapitre l'étude de nanocomposites sous forme massive, obtenus dans le cadre de collaborations (élaborés par la société DGTec ou le laboratoire LCSM de Nancy Université). L'étude de ces matériaux en particulier par spectrométrie Brillouin a permis de mettre en évidence l'importance cruciale de la qualité de dispersion des nano-objets dans les matrices, ainsi que de l'interface nanoparticules/matrice organique, pour l'élaboration de nos propres nanocomposites.

Dans le deuxième chapitre sont présentées les différentes voies explorées pour obtenir des nanoparticules non centro-symétriques, pouvant présenter des propriétés piézoélectriques, voire ferroélectriques, et d'optique non-linéaire. Au début de la thèse aucun type de particules piézoélectriques de taille inférieure à 100nm n'était disponible commercialement. Pour répondre à notre besoin, un procédé de synthèse original de nanoparticules de niobate de lithium a donc été mis au point en collaboration avec le SOR/SRSMC (Nancy Université).

Le troisième chapitre décrit l'élaboration de nos systèmes nanocomposites en s'attardant notamment sur la problématique de la dispersion des nanoparticules et les différents moyens mécaniques et chimiques mis en œuvre pour la surmonter. Il conclut sur les premiers essais de mise en forme en couches minces et de polarisation électrique en vue d'applications piézoélectriques et optiques.

Enfin, une conclusion générale reprend les principaux résultats et ouvre des perspectives pour la suite de ce travail.

## **Références bibliographiques:**

- 1 E.T. Thostenson et al. *Nnanocomposites in context* Composites Science and Technology **65** (2005) 491–516
- 2 L. Bokobza *Multitwall carbone nanotubeelastomeric composites: a review* Polymer **48** (2007) 17 4907-4920S.
- 3 S. Ray and M. Okamoto *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing* Prog. Polym. Sci. **28** (2003) 1539–1641
- 4 S.C. Tjong, *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites* Materials Science and Engineering R: Reports (2006) **53** 3-4, pp. 73-197
- 5 S. Horiuchi, Y. Nakao, *Polymer/Metal Nanocomposites: Assembly of Metal Nanoparticles in Polymer Films and their Applications*, Current Nanoscience, (2007) **3** 3, pp. 206-214
- 6 L. Yu, K. Dean and L. Li *Polymer blends and composites from renewable resources* Progress in Polymer Science (Oxford) (2006) **31** 6, pp. 576-602
- 7 BCC Research Report, 01/06/2006
- 8 M.R. Bockstaller, R.A. Mickiewicz and E.L. Thomas, *Block copolymer nanocomposites: perspectives for functional materials* Adv. Mat. (2005) **17** 1331-1349
- 9 Lorena Ruiz-Pérez, Gareth J. Royston, J. Patrick A. Fairclough and Anthony J. Ryan, *Toughening by nanostructure* (2008) **49** 21 4475-4488
- 10 Hsiao K-T, Alms J, Advani S G. (2003) *Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites*. Nanotechnology; 14 (7) : 791-793
- 11 Skákalová V, Dettlaff-Weglikowska U, Roth S. (2005) *Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA*. Synthetic metals; 152 (1-3) : 349-352
- 12 Friedrich K, Zhang Z, Scharb A K. (2005) *Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites*. Composites Science and Technology; 65 (15-16 SPEC. ISS.) : 2329-2343
- 13 Pu Z , Mark J E, Jethmalani J M, Ford W T. (1997) *Effects of Dispersion and Aggregation of Silica in the Reinforcement of Poly(methyl acrylate) Elastomers*. Chem. Mater.; 9 (11) : 2442-2447
- 14 Vivekchand S R C, Ramamurty U, Rao C N R. (2006) *Mechanical properties of inorganic nanowire reinforced polymer-matrix composites*. Nanotechnology; 17 (11) : S344-S350

- 15 Wang Q, Xue J, Shen W, Xue Q. (1997) *The effect of nanometer SiC filler on the tribological behavior of PEEK*. Wear; 209 (1-2) : 316-321
- 16 Wang Q, Xue Q, Liu W, Chen J. (2000) *Effect of nanometer SiC filler on the tribological behavior of PEEK under distilled water lubrication*. J. Appl. Polym. Sci.; 78 (3) : 609-614
- 17 Wetzel B, Hauptert F, Zhang M Q. (2003) *Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance*. Composites Sci. Technol.; 63 (14) : 2055-2067
- 18 Iglesias, P., Bermúdez, M.D., Moscoso, W., Rao, B.C., Shankar, M.R., Chandrasekar, S. (2007) *Friction and wear of nanostructured metals created by large strain extrusion machining* Wear, 263 (1-6 SPEC. ISS.): 636-642
- 19 Ji Q L, Zhang M Q, Rong, Wetzel B, Friedrich K. *Friction and wear of epoxy composites containing surface modified SiC nanoparticles*. Tribology Letters 2005; 20 (2) : 115-123
- 20 B.Wetzel, F.Hauptert, M.Q. Zhang *Epoxy Nanocomposites with High Mechanical and Tribological Performance* Composite Sc. and Tech. **63** (2003) 2055-2067
- 21 G. Choudalakis and A.D. Gotsis *Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review* European Polymer Journal (2009) **45** 967–984
- 22 Jui-Ming Yeh and Kung-Chin Changa *Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings* Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2008) **14** 3 275-291
- 23 X. Li, D. Xu, G. Zhang, Z. Wang, C. Zhao and H. Na *Influence of casting conditions on the properties of sulfonated poly(ether ether ketone ketone)/ phosphotungstic acid composite proton exchange membranes* Journal of Applied Polymer Science (2007) **103** 6 4020-4026
- 24 Jörg Oberste Berghaus, Jean-Gabriel Legoux, Christian Moreau1, Fariba Tarasi and Tomas Chráska *Mechanical and Thermal Transport Properties of Suspension Thermal-Sprayed Alumina-Zirconia Composite Coatings* Journal of Thermal Spray Technology (2008) **17** 1 91-104
- 25 Zhu J, Morgan A B, Lamelas F J, Wilkie C A. *Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites* Chem. Mater.; (2001) **13**: 3774-3780
- 26 Chigwada G, Wilkie C A. *Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics*. Polymer Degrad. and Stab. ; (2003) **81** : 551-557
- 27 L. Ramajo, M. Reboredo, M. Castro *Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO<sub>3</sub> particles* Composites: Part A (2005) **36** 1267–1274
- 28 S. Gross, D. Camozzo, V. Di Noto L. Armelao, E. Tondello, *PMMA: A key macromolecular component for dielectric low-j hybrid inorganic–organic polymer films* European Polymer Journal (2007) **43** 673–696

- 29 Z.-M. Dang, L.-Z. Fan, Y. Shen, C.-W. Nan *Dielectric behavior of novel three-phase MWNTs/BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composites* Materials Science and Engineering B (2003) **103** 140\_ 144
- 30 J-F Capsal, E Dantras, J. Dandurand, C. Lacabanne *Electroactive influence of ferroelectric nanofillers on polyamide11 matrix properties* Journal of Non-Crystalline Solids (2007) **353** 4437–4442
- 31 D-H. Kuo, C-C. Chang, T-Y. Su, W-K. Wang, B-Y. Lin, *Dielectric Behaviors of multidoped BaTiO<sub>3</sub> epoxy composites* J. of Eur. Ceramics Soc. (2001) **21** 1171-1177
- 32 Z.M. Dang, H-Y. Wang, Y-H. Zhang, J-Q. Qi *Morphology and Dielectric Property of Homogenous BaTiO<sub>3</sub>/PVDF Nanocomposites Prepared via the Natural Adsorption Action of Nanosized BaTiO<sub>3</sub>* Macromol. Rapid Commun. (2005) **26**, 1185–1189
- 33 Z.M. Dang, L. Wang, Y. Ying, Q. Zang, Q-Q. Lei *Giant Dielectric Permittivities in Functionalized Carbon-Nanotube/Electroactive-Polymer Nanocomposites* Advanced Materials **19** (6) 2007 pp1572-1577
- 34 L. L. Beecroft, and C. K. Nanocomposites materials for optical applications Ober Chem. Mater., (1997) **9**, 6
- 35 Mingna Xiong, Guangxin Gu, Bo You, Limin Wu *Preparation and Characterization of Poly(styrene butylacrylate) Latex/Nano-ZnO Nanocomposites* J Appl Polym Sci **90** (2003) 1923–1931
- 36 S. Tsunekawa, S. Ito, T. Mori, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, and Y. Kawazoe Critical size and anomalous lattice expansion in nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> particles Phys. Rev. B (2000) **62** 5 3065-3070
- 37 S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, and A. Kasuya *Origin of Anomalous Lattice Expansion in Oxide Nanoparticles* Phys. Rev. Lett. (2000) **85** 16 3440-3443
- 38 Weiling Luan, Lian Gao, Jingkun Guo *Size effect on dielectric properties of fine-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics* Ceramics Internat. (1999) **25** 727-729
- 39 Satoshi Wada, Takuya Hoshina, Hiroaki Yasuno, Masanori Ohishi, Hirofumi Kakemoto, Takaaki Tsurumi and Masatomo Yashima *Dielectric Properties of nm-sized barium titanate fine particles and their size dependence* Jap. J. of Appl. Phys.,Part I, (2003) **42** 9B 6188-6195
- 40 Xiao-Hui Wang, Ren-Zheng Chen, Zhi-Lun Gui, Long-Tu Li *The grain size effect on dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> based ceramics* MSE B (2003) **99** 199-202

- 41 C.C. Yang and Q. Jiang Size and interface effects on critical temperatures of ferromagnetic, ferroelectric and superconductive nanocrystals *Acta Materialia* **53** (2005) 3305–3311
- 42 H-S. Hung and S-H. Hsu *Biological performances of poly(ether)urethane-silver nanocomposites* *Nanotechnology* (2007) **18** 47
- 43 R.A. Hule and D.J. Pochan, *Polymer nanocomposites for biomedical applications* *MRS Bull* (2007) **32** 354–358
- 44 N. Moszner and U. Salz *New developments of polymeric dental composites* *Progress in Polymer Science* (2001) **26** 4 535-576
- 45 M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J.O. Simpson and J Smith *Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles - A review* *Smart Materials and Structures* (1998) **7** 6 R15-R30





# **CHAPITRE I**

## **MODELES ET SIMULATIONS NUMERIQUES**



# CHAPITRE I: MODELES ET SIMULATIONS NUMERIQUES

## *Introduction*

Ce chapitre a pour but de présenter succinctement quelques modèles adaptés à une approche prédictive des propriétés des nanocomposites. Les aspects qui sont étudiés, en relation avec les matériaux sur lesquels nous avons travaillé dans la partie expérimentale, sont d'abord les propriétés mécaniques des nanocomposites, à travers notamment trois modèles présentés au début de cette partie. Ce travail est un aspect d'un projet de fin d'étude de l'ENSEM (ENS d'électricité et de mécanique, MM. F. Mangin et V. Jondot) que nous avons co-encadré avec le Dr Rachid Rahouadj et le Pr Gérard Maurice. La seconde partie concerne la simulation des propriétés piézoélectriques de nanocomposites et notamment la valeur du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ . Cette grandeur qui est une des plus caractéristiques de la qualité d'un matériau pour des applications piézoélectriques sera calculée en fonction de différents paramètres tels que la densité et la localisation des nanoparticules ou la nature de celles-ci.

## **.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites**

Dans cette partie seront présentés les modèles de simulation des propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice PMMA. Trois modèles sont exposés: le modèle de Reuss, le modèle de Voigt et un modèle de tranche.

### **.1.1 Modèles théoriques**

#### **.1.1.1 Modèle de Reuss**

Le modèle de Reuss [1] consiste à considérer que les différents constituants du composite sont disposés en série, et subissent donc la même contrainte  $\sigma$ . Considérons un composite à matrice PMMA possédant une charge volumique  $x$  en nanoparticules.

On peut alors écrire:  $\sigma = \sigma_{PMMA} = \sigma_{Al}$

La déformation  $\varepsilon$  est donnée par:  $\varepsilon = x\varepsilon_{Al} + (1-x)\varepsilon_{PMMA}$

En appliquant la formule  $\sigma = E\varepsilon$ , où  $E$  est le module d'Young du matériau, on obtient:

$$\varepsilon = \left( \frac{x}{E_{Al}} + \frac{(1-x)}{E_{PMMA}} \right) \cdot \sigma$$

On peut alors déterminer un module d'Young équivalent  $E_{eq}^{Reuss}$

$$\frac{1}{E_{eq}^{Reuss}} = \frac{(1-x)}{E_{PMMA}} + \frac{x}{E_{Al}} \rightarrow E_{eq}^{Reuss} = \frac{E_{Al} E_{PMMA}}{xE_{Al} + (1-x)E_{PMMA}}$$

Dans le cas d'une déformation élastique sans changement de volume, on peut écrire une relation équivalente pour la constante élastique longitudinale  $c_{11}$ :

$$C_{11eq}^{Reuss} = \frac{C_{11Al} C_{11PMMA}}{xC_{11Al} + (1-x)C_{11PMMA}}$$

### .1.1.2 Modèle de Voigt

Dans ce modèle [2], on considère cette fois les deux matériaux en parallèles, c'est-à-dire à déformation constante.

$$\varepsilon = \varepsilon_{PMMA} + \varepsilon_{Al}$$

$$\text{Il vient alors: } \sigma = x\sigma_{Al} + (1-x)\sigma_{PMMA}$$

En introduisant le module d'Young, on trouve:

$$\sigma = (xE_{Al} + (1-x)E_{PMMA})\varepsilon$$

Le module d'Young du composite  $E_{eq}^{Voigt}$  s'écrit alors:

$$E_{eq}^{Voigt} = xE_{Al} + (1-x)E_{PMMA}$$

Par analogie, on peut écrire pour  $c_{11}$ :

$$C_{11eq}^{Voigt} = xC_{11Al} + (1-x)C_{11PMMA}$$

### .1.1.3 Modèle des tranches

Dans ce troisième modèle, on considère un volume élémentaire représentatif (VER) de cote  $c$ . Ce VER (figure 1) est composé de trois tranches: les deux premières, délimitées par les intervalles  $[-c/2;-R]$  et  $[c/2;R]$  ne sont composées que de la matrice. La troisième tranche, délimitée par l'intervalle  $[-R;R]$ , est composée de la matrice et d'un nodule d'alumine sphérique de rayon  $R$ . Ce VER est soumis à une force (de traction ou de compression)  $F$  dans la direction  $x$ , et subit un déplacement  $\delta$  selon ce même axe.

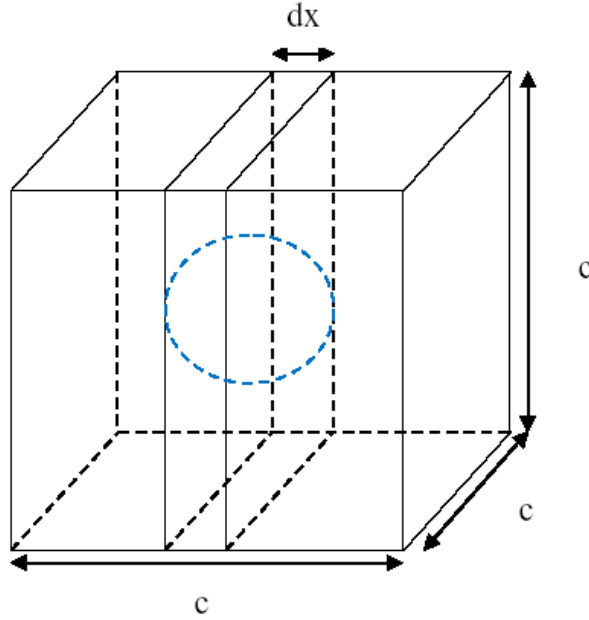


Figure 1: représentation du volume élémentaire représentatif

Le module d'Young du VER s'exprime comme suit:

$$E_c = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{c^2} \frac{\delta}{c} = \frac{F}{c\delta}$$

Le principe de cette méthode consiste à calculer le déplacement de chaque partie du VER. Pour cela, on décompose la force  $F$  en deux parties, s'appliquant soit sur le nodule, soit sur la matrice.

$F = F_p + F_M$ , avec  $F_p = E_p \varepsilon_p A(x)$  et  $F_M = E_M \varepsilon_M (c^2 - A(x))$ , avec  $A(x)$  l'aire occupée par le nodule à la cote  $x$ .

Pour la résolution du problème, nous supposons les déformations  $\varepsilon_p = \varepsilon_M$  à  $x$  donné. La

déformation est donnée par:  $\varepsilon_M = \varepsilon_p = \frac{d\delta}{dx}$ .

On en déduit:

$$F = [E_p A(x) + E_M (c^2 - A(x))] \frac{d\delta}{dx}$$

Le module d'Young s'écrit alors:

$$E_c = \frac{1}{c \int_{-c/2}^{c/2} \frac{dx}{E_p A(x) + E_M (c^2 - A(x))}}$$

Dans notre cas, il faut séparer les déplacements des trois zones. Ainsi, dans les domaines délimités par les intervalles  $[-c/2; -R]$  et  $[c/2; -R]$ , le déplacement pour une tranche de longueur  $dx$  est:

$$d\delta_1 = \frac{F}{c^2 E_M} dx$$

Pour la zone contenant le nodule, le déplacement pour une tranche  $dx$  s'écrit:

$$d\delta_2 = \frac{Fdx}{E_p A_p + E_M (c^2 - A_p)}$$

$A_p$  l'aire du nodule dans la tranche  $dx$  s'écrit:  $A_p = \pi(R^2 - x^2)$ , où  $R$  est le rayon du nodule.

En intégrant, on obtient le déplacement total  $\Delta$ :

$$\Delta = 2 \int_0^R \frac{Fdx}{E_p \pi (R^2 - x^2) + E_M (c^2 - \pi (R^2 - x^2))} + 2 \int_R^{c/2} \frac{Fdx}{c^2 E_M}$$

Le module d'Young homogénéisé du matériau  $E_{eq}^{tranche}$  s'écrit alors:

$$E_{eq}^{tranche} = \frac{F}{c\Delta} = \frac{1}{2 \int_0^R \frac{Fdx}{E_p \pi (R^2 - x^2) + E_M (c^2 - \pi (R^2 - x^2))} + 2 \int_R^{c/2} \frac{Fdx}{c^2 E_M}}$$

Afin de comparer les valeurs de cette étude avec les valeurs numériques, il est nécessaire d'exprimer le module d'Young en fonction de la fraction volumique  $x$ :

$$x = \frac{4\pi R^3}{3c^3}, \text{ soit } R = \sqrt[3]{\frac{3x}{4\pi}}$$

A noter que la fraction volumique est limitée à environ 52%, afin que les dimensions du nodule n'excèdent pas celles du VER.

## 1.2 Comparaison des différents modèles

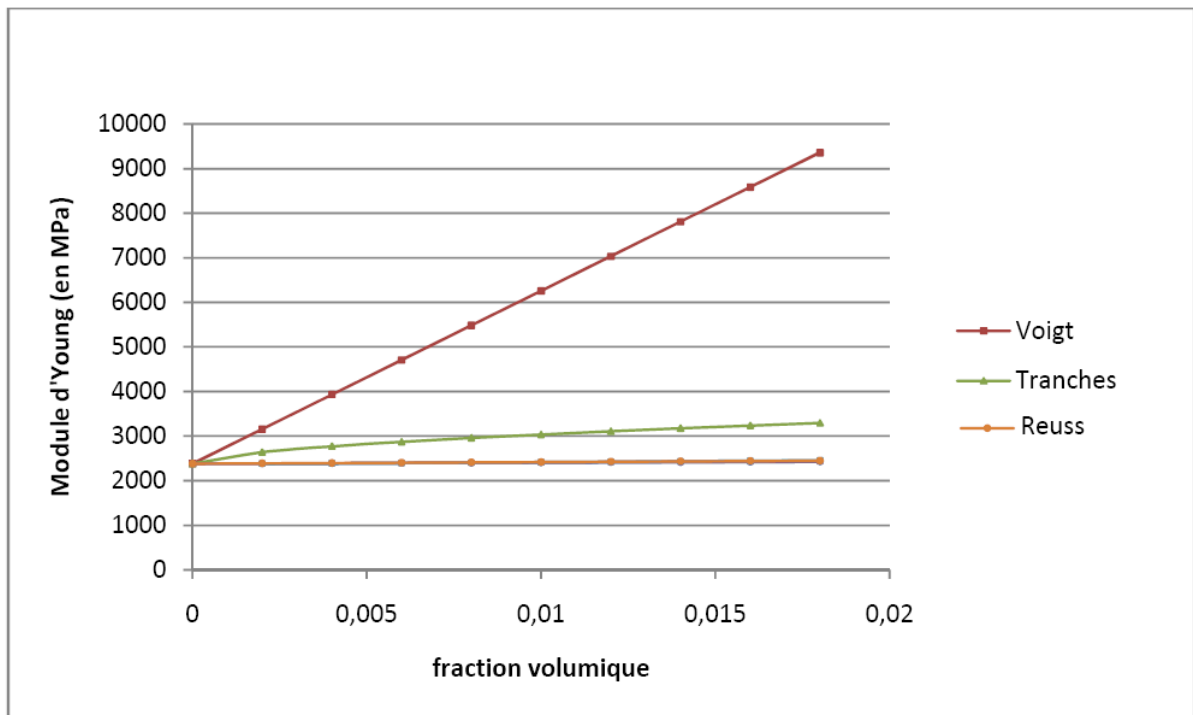


Figure 2 : Module d'Young selon les différents modèles

Le calcul du module d'Young équivalent en fonction de la fraction volumique en nanoparticule obtenus selon les différents modèles théoriques est reproduit dans la figure 2.

Nous nous sommes volontairement limités à l'étude des faibles concentrations volumiques en nanoparticules, qui correspondent aux nanocomposites que nous avons élaborés ou sur lesquels nous avons travaillé dans cette thèse.

Les deux modèles de Reuss et Voigt sont généralement considérés comme donnant les bornes hautes et basses des caractéristiques des systèmes composites [3]. On observe que le modèle des tranches nous conduit effectivement à une valeur du module d'Young qui est compris entre les deux cas limites de Reuss et Voigt. La variation pour ce modèle des tranches du module d'Young est de l'ordre de 30% ce qui semble excessif pour une fraction volumique de l'ordre de 0.02 comme nous l'observerons dans la suite du manuscrit au moment de la présentation des résultats expérimentaux. Ces courbes nous permettent néanmoins d'avoir une idée du changement qui pourrait intervenir au niveau du module d'Young si l'on se réfère à des lois de mélange telles que le modèle de Reuss ou celui de Voigt. On sait cependant que certains composites peuvent avoir des comportements qui dépassent largement ce cadre, ainsi Ji *et al* [4] ont montré qu'un nanocomposite hybride Nylon/Montmorillonite possédait un module d'Young supérieur aux prévisions du modèle de Voigt.

## **.2 Nanocomposites piézoélectriques**

Notre objectif final est cependant l'élaboration et l'étude de matériaux nanocomposites à propriétés piézoélectriques. Un second travail de simulation a donc été réalisé, afin de valider la faisabilité d'un tel matériau si la matrice polymère n'est pas elle-même piézoélectrique. Cette modélisation aux éléments finis de la mécanique des structures a été réalisée à l'aide du logiciel Multiphysics 3.3 (COMSOL). Deux étudiants que nous avons co-encadré y ont participé (MM. T. Aubert et M. Ibrahim, stages M2). Les simulations sont appliqués à un nanocomposite à matrice PMMA contenant des particules de niobate de lithium, puis à des nanoparticules de PZT. Dans ce modèle plus complexe que ceux présentés précédemment, nous avons tenu compte de l'anisotropie du système, et en particulier des nanoparticules aux propriétés piézoélectriques. Notre modèle est en deux dimensions, les temps de calcul devenant très important pour une simulation plus réaliste en trois dimensions.

### **.2.1 Relation entre contraintes et déformations dans un milieu piézoélectrique**

Avant de présenter les résultats de ces simulations sur le comportement mécanique des nanocomposites lors d'une sollicitation électrique, nous rappellerons les éléments théoriques des contraintes et déformations dans un milieu piézoélectrique.



### 2.1.1 Rappel sur la loi de Hooke

Les contraintes qui se développent dans un solide déformé sous l'action de forces extérieures tendent à lui restituer sa forme initiale. Dans un milieu élastique, les contraintes s'annulent lorsque les déformations cessent ; la **loi de Hooke** s'écrit donc pour des petites déformations :

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} = c_{ijkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k}$$

Le tenseur des rigidités élastiques de rang quatre  $c_{ijkl}$ , est symétrique par rapport aux deux premiers indices (car  $T_{ij} = T_{ji}$ ) et aux deux derniers (car  $S_{kl} = S_{lk}$ ). Il possède trente-six composantes repérables par deux indices  $\alpha$  et  $\beta$  variant de 1 à 6 avec la correspondance suivante :

$$(11) \rightarrow 1 ; (22) \rightarrow 2 ; (33) \rightarrow 3 ; (23) = (32) \rightarrow 4 ; \\ (31) = (13) \rightarrow 5 ; (12) = (21) \rightarrow 6$$

L'égalité  $c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha}$  provenant de l'expression de l'énergie potentielle élastique réduit à 21 le nombre de constantes élastiques indépendantes dans le cas des cristaux les moins symétriques (système triclinique).

### 2.1.2 Lois de comportement d'un matériau piézoélectrique

L'effet piézoélectrique direct exprime la polarisabilité de certains diélectriques lorsqu'ils sont déformés :

$$D = \epsilon E + eS$$

avec  $\epsilon$  et  $e$  respectivement constante diélectrique et constante piézoélectrique.

L'effet inverse indique qu'un matériau piézoélectrique, placé dans un champ électrique, est soumis à des contraintes et se déforme :

$$T = cS - eE$$

D'après des considérations thermodynamiques, les coefficients de proportionnalité des deux effets sont opposés [5]. Les expressions tensorielles :

$$\left. \begin{aligned} T_{ij} &= \frac{\partial}{\partial x_k} (c_{ijkl} u_l - e_{kij} \Phi) \\ D_j &= \frac{\partial}{\partial x_k} (e_{jkl} u_l - \epsilon_{jk} \Phi) \end{aligned} \right\}$$

constituent les relations d'état du matériau. En raison de la symétrie  $e_{jkl} = e_{jlk}$ , le tenseur piézoélectrique (de rang 3) ne compte que dix-huit composantes  $e_{j\alpha}$  avec  $j = 1$  à 3 et  $\alpha = 1$  à 6.

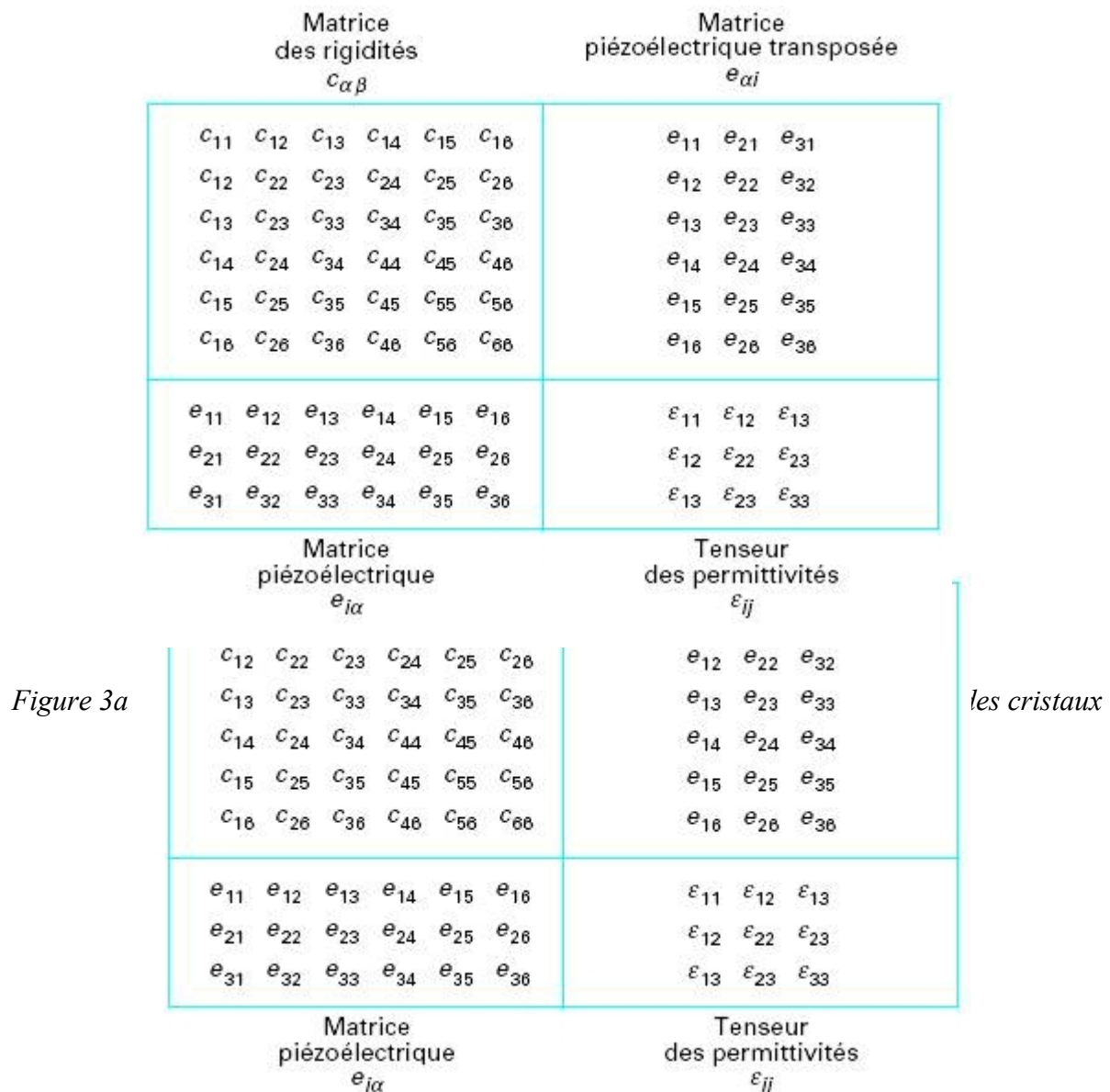
La variation d'énergie potentielle dans un matériau piézoélectrique s'exprime alors:

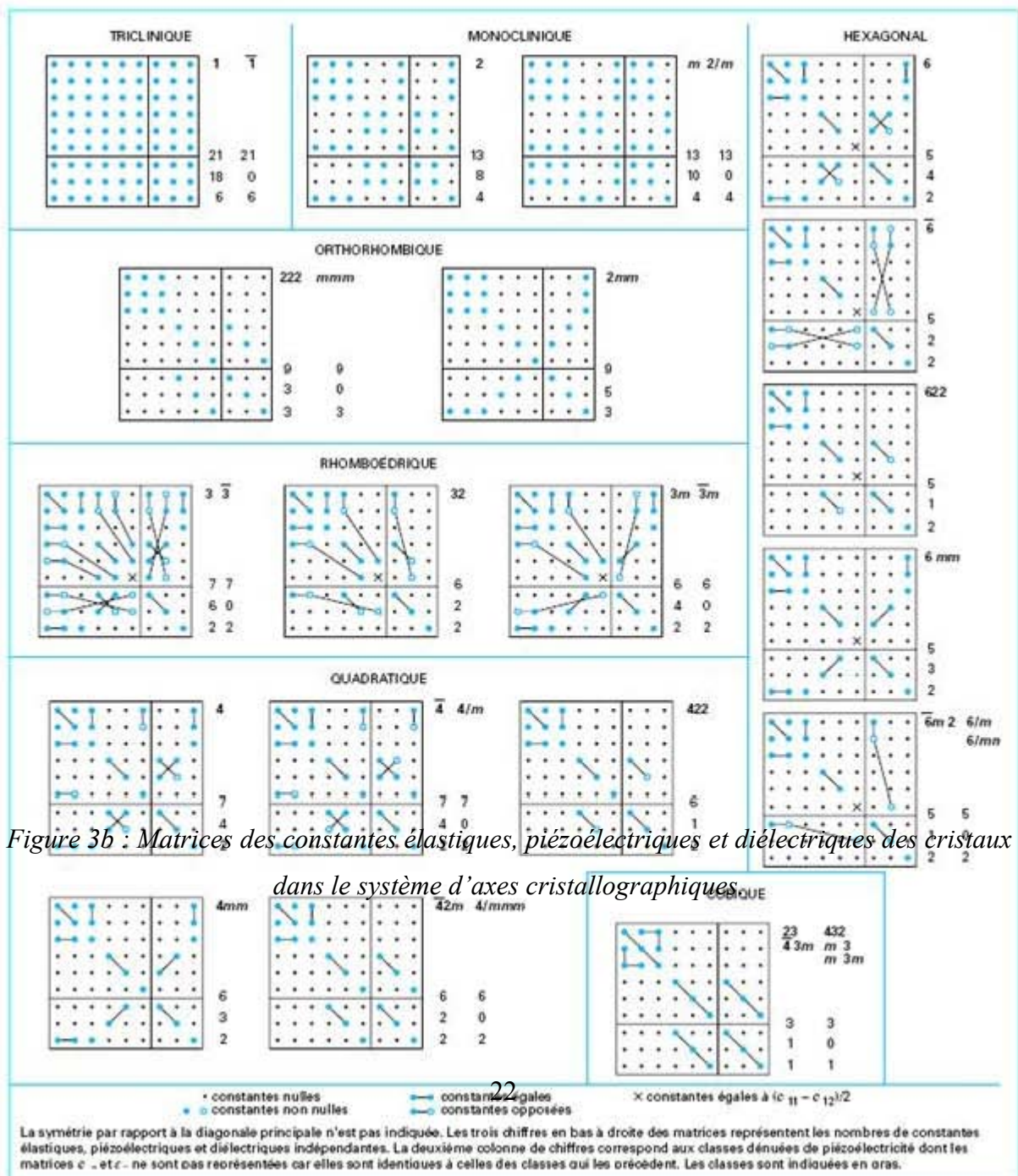
$$dU_p = c_{ijkl} S_{kl} dS_{ij} + \epsilon_{jk} E_j dE_k$$

$$U_p = \frac{1}{2} c_{ijkl} S_{ij} S_{kl} + \frac{1}{2} \varepsilon_{j k} E_j E_k = U_p^{(ac)} + U_p^{(el)}$$

### .2.1.3 Matrices des composantes élastiques et piézoélectriques des cristaux

La figure 3 indique pour chaque classe de symétrie les constantes élastiques (rigidités), piézoélectriques et diélectriques (permittivités) indépendantes [5], avec la disposition suivante :





### **.2.1.4 Les constantes utilisées dans la modélisation**

Dans ce paragraphe sont présentées les constantes élastiques et piézoélectriques de la matrice PMMA et des nanoparticules de niobate de lithium.

#### **.2.1.4.1 PMMA**

Matrice d'élasticité en (Pa).

$$\begin{vmatrix} 0.068e11 & 0.046e11 & 0.046e11 & 0 & 0 & 0 \\ 0.046e11 & 0.068e11 & 0.046e11 & 0 & 0 & 0 \\ 0.046e11 & 0.046e11 & 0.068e11 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.011e11 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.011e11 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.011e11 \end{vmatrix}$$

Matrice piézoélectrique en (C/m<sup>2</sup>)

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Matrice de permittivité électrique relative

$$\begin{vmatrix} 2.94 & 0 & 0 \\ 0 & 2.94 & 0 \\ 0 & 0 & 2.94 \end{vmatrix}$$

Masse volumique :  $\rho=1190 \text{ kg/m}^3$

#### **.2.1.4.2 LiNbO<sub>3</sub>**

Matrice d'élasticité en (Pa)

$$\begin{vmatrix} 20.3e10 & 5.3e10 & 7.5e10 & 0.9e10 & 0 & 0 \\ 5.3e10 & 20.3e10 & 7.5e10 & -0.9e10 & 0 & 0 \\ 7.5e10 & 7.5e10 & 24.5e10 & 0 & 0 & 0 \\ 0.9e10 & -0.9e10 & 0 & 6e10 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6e10 & 0.9e10 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.9e10 & 7.5e10 \end{vmatrix}$$

Matrice piézoélectrique en (C/m<sup>2</sup>)

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 3.7 & -2.5 \\ -2.5 & 2.5 & 0 & 3.7 & 0 & 0 \\ 0.2 & 0.2 & 1.3 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Matrice de permittivité électrique relative

$$\begin{vmatrix} 44 & 0 & 0 \\ 0 & 44 & 0 \\ 0 & 0 & 29 \end{vmatrix}$$

Masse volumique :  $\rho=4700 \text{ kg/m}^3$

## **.2.2 Résultats de la modélisation**

La modélisation a été réalisée dans le mode 2D. En d'autres termes, le schéma correspond à un plan de coupe transversal d'objets infiniment longs.

Les nanocomposites sont tous constitués d'une matrice de PMMA contenant des cristaux de niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>).

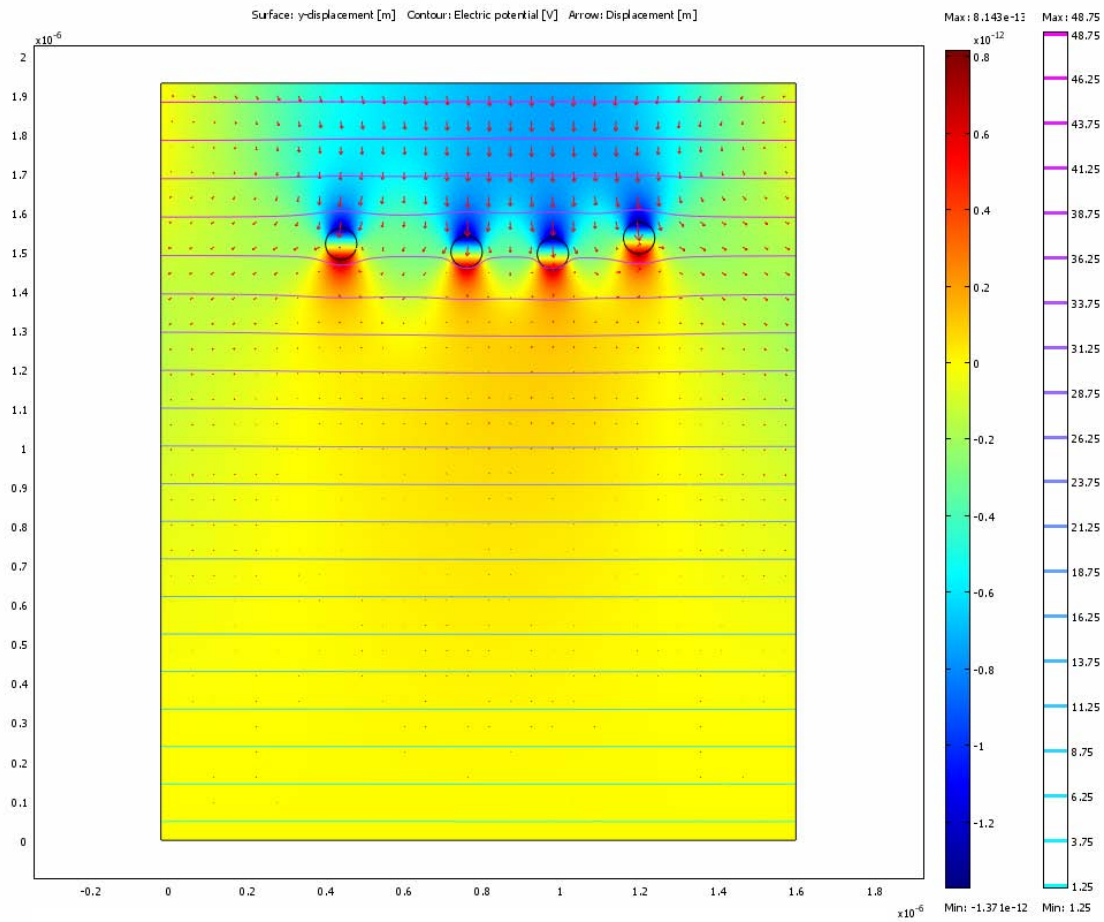
### **.2.2.1 Effets piézoélectriques des nanocristaux de LiNbO<sub>3</sub> dans la matrice PMMA**

#### **.2.2.1.1 Données**

Dans une première approche, la matrice PMMA inclue quatre nanocristaux de niobate de lithium (de diamètre 40 nm). Ces cristaux sont disposés dans un même plan. Les deux faces latérales (gauche et droite) de la matrice ainsi que la face supérieure sont libres. Cette dernière est portée à un potentiel de +50 V. La face inférieure quant à elle, est fixe et reliée à la masse. Les simulations ont été réalisées en variant la profondeur de la couche de nanoparticules de bas en le haut en débutant de 0.1  $\mu\text{m}$  jusqu'à 1.85  $\mu\text{m}$  (hauteur de la matrice ici : 1.94  $\mu\text{m}$ ) avec un pas de 0.1  $\mu\text{m}$ .

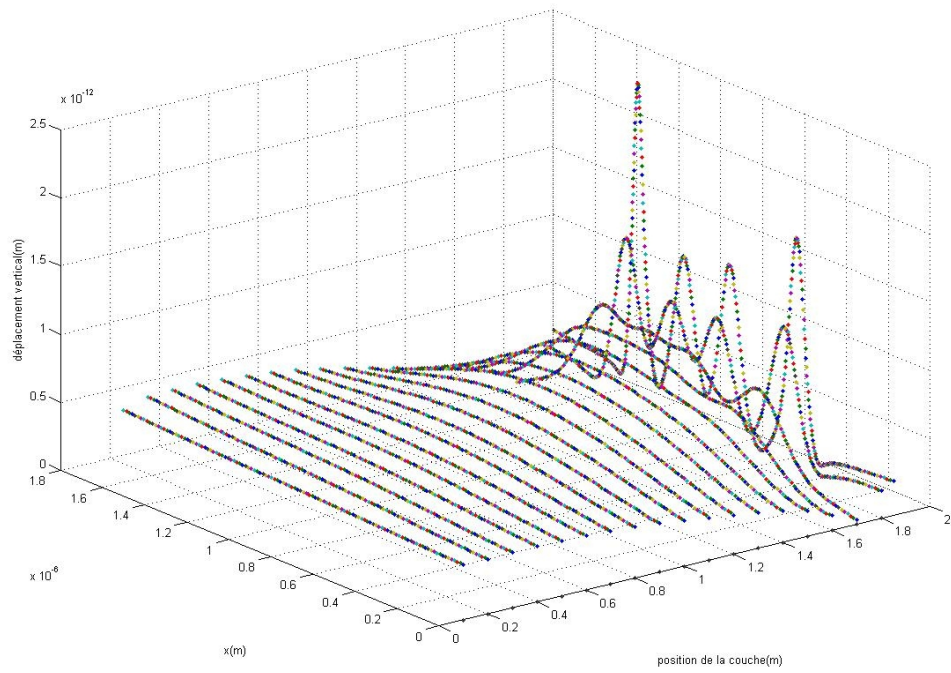
Dans le modèle, tous les nanocristaux sont orientés de manière identique, à savoir l'axe Z orienté verticalement sur la figure.

#### **.2.2.1.2 Résultats**



*Figure 4: Contraction mécanique sous champ électrique d'un nanocomposite  
PMMA/nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$*

La figure 4 donne la carte du déplacement vertical local (contraction), induit par le champ électrique appliqué, lorsque la couche de particules est à  $1.5 \mu\text{m}$  de la face inférieure. Dans la région où sont implantées les nanoparticules, on constate une variation du champ des contraintes, dépendant de la polarité des nanoparticules.



*Figure 5 : Déplacement vertical (absolu) de la frontière supérieure*

La figure 5 montre le déplacement vertical (absolu) de la surface supérieure en fonction de la position des particules c.à.d. de la hauteur des cristaux par rapport à la face inférieure (0  $\mu\text{m}$ ). Le champ des contraintes induit une déformation à la surface du matériau, localisée à la verticale des nanoparticules. Cette simulation montre que si les nanoparticules piézoélectriques sont localisées loin de la surface libre, leur propre déformation a un effet négligeable de contraction globale du matériau. La déformation de la surface est *a contrario* d'autant plus importante que les cristaux sont proches de la face supérieure. Les régions les plus proches des cristaux sont les plus déformées. Le déplacement maximal de la surface pour une couche de nanoparticules est de  $2,5.10^{-12}$  m.

### **.2.2.2 Augmentation du nombre de couches de particules**

Dans l'approche suivante le nombre de couches de nanoparticules dans le matériau a été implémenté.

#### **.2.2.2.1 Données de la simulation**

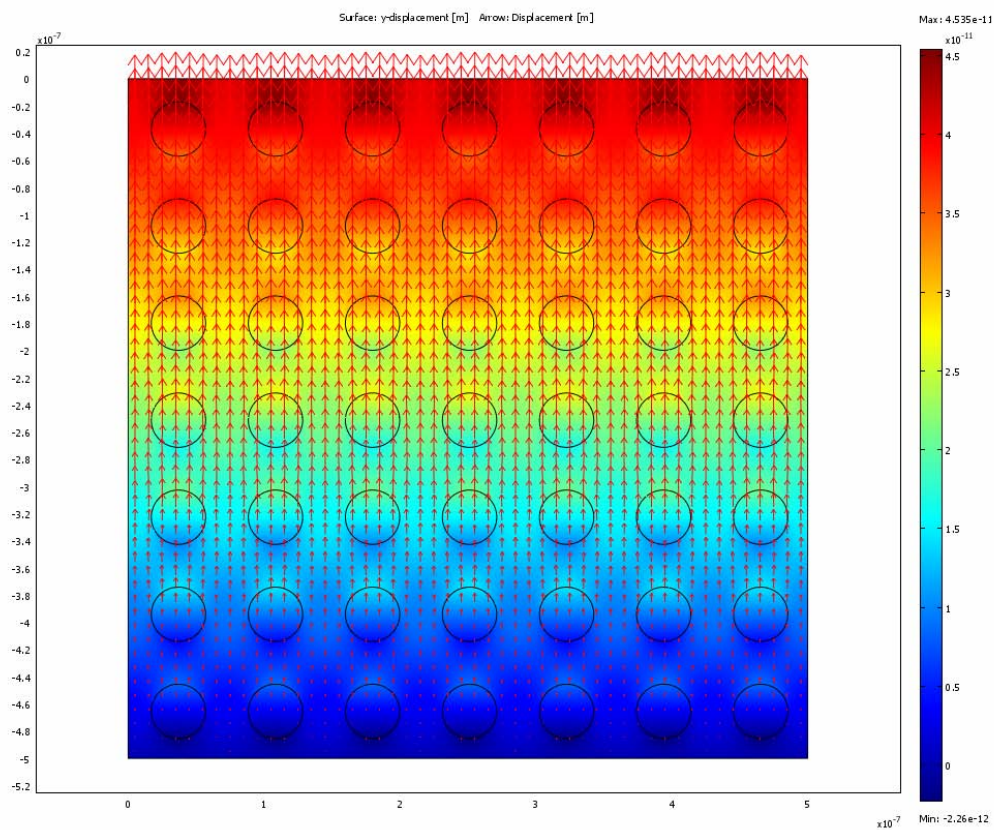
La matrice a des dimensions de  $0.5\mu\text{m}$  de largeur sur  $0.5\mu\text{m}$  de hauteur. Les mêmes conditions que précédemment sont appliquées sur les faces de la matrice à l'exception du potentiel de la face supérieure, porté à +100V.

Dans cette simulation, le nombre de couches de particules de niobate de lithium (chaque couche comporte sept cristaux) a été progressivement augmentée, de une jusqu'à sept. Les couches successives ont été ajoutées en partant de la surface extérieure libre vers l'intérieur, chaque couche étant plus profonde que la précédente. Les nanocristaux sont toujours de forme circulaire pour un diamètre de 40 nm. A titre indicatif, le remplissage maximum avec sept couches correspond à une proportion d'environ un quart du système nanocomposite 2D.

#### **.2.2.2.2 Résultats**

Les figures 6 et 7 montrent le déplacement vertical de la matrice PMMA contenant sept couches de cristaux formant un réseau. Les flèches indiquent les déplacements locaux du nanocomposite dans ce modèle. Ces déplacements sont vers le haut ce qui indique une dilatation du nanocomposite sous l'effet du champ électrique.





*Figure 6 : Dilatation mécanique sous champ électrique de sept couches de  $\text{LiNbO}_3$  dans une matrice PMMA*

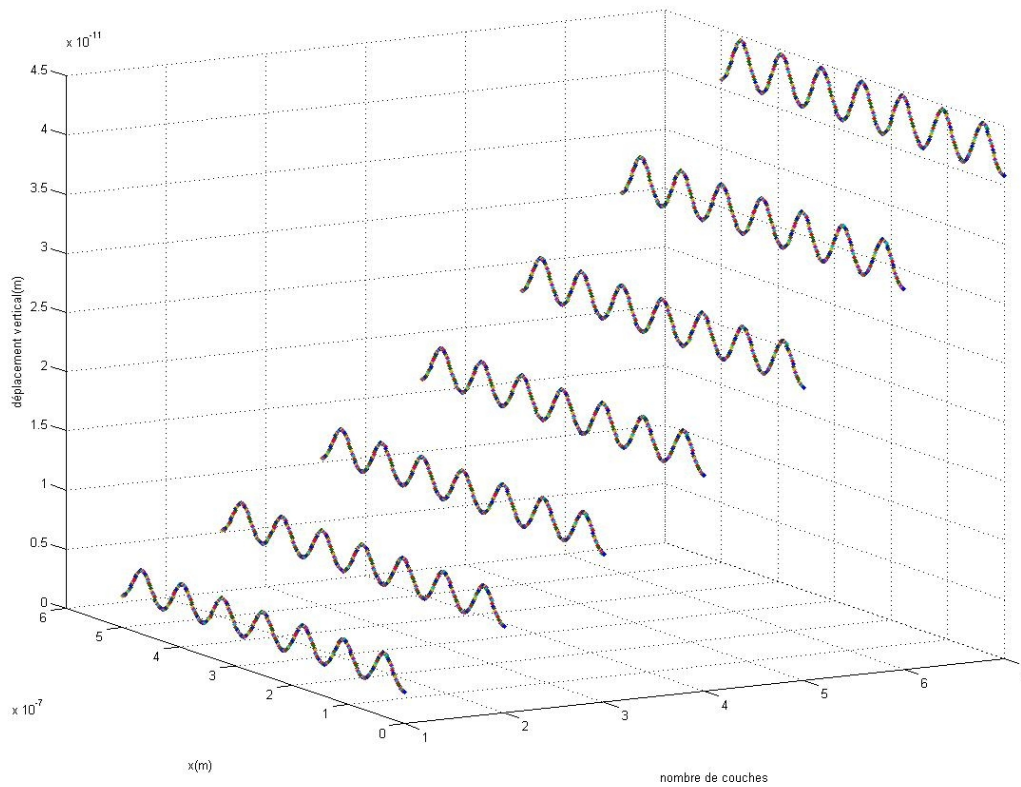


Figure 7 : Déplacement vertical de la surface

### .2.2.2.3 Conclusions

Les figures 6 et 7 représentent le déplacement vertical de la frontière supérieure de la matrice en fonction du nombre de couches et des positions des cristaux pour des simulations à sept couches de particules. Si les déformations locales des nanoparticules créent une corrugation sur la surface libre du polymère, l'ajout en profondeur de rangées de nanoparticules n'augmente pas cette corrugation mais conduit à une augmentation progressive de la déformation moyenne de la matrice. Il y a donc bien un effet cumulatif des couches. Le déplacement maximal de la surface, respectivement pour 7 couches est de  $4.5 \cdot 10^{-11}$  m, soit 45 pm pour 100V.

### .2.2.3 Influence de la nature des nanoparticules

#### .2.2.3.1 Type de nanoparticules

Dans ce dernier volet de notre simulation, deux types de nanoparticules ont été utilisées. Les premières sont les nanoparticules de niobate de lithium utilisées dans les précédentes simulations, alors que les secondes sont des nanoparticules de PZT-5H. Le PZT-5H possède en effet des qualités piézoélectriques intrinsèques excellentes, et une permittivité diélectrique très élevée.

Matériau	Constante élastique $c_{33}$ (en $10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )	Constante piézoélectrique $e_{33}$ (C/m <sup>2</sup> )	Permittivité diélectrique relative $\epsilon_{33r}$
LiNbO <sub>3</sub>	24,5	1,3	25,7
PZT-5H	11,7	23,2	1433,6

Pour comparer ces matériaux entre eux, nous définirons la constante  $d'_{33}$  comme le rapport entre la déformation de la face supérieure de la matrice et le potentiel appliqué à ses bornes. La simulation a tout d'abord permis de déterminer le coefficient  $d'_{33}$  relatif aux matériaux massifs étudiés. Les résultats sont compilés dans le tableau ci-dessous :

Matériau massif	LiNbO <sub>3</sub>	PZT-5H
$d'_{33}$ (pm/V)	5,85	573,2

Le niobate de lithium présente donc des dilatations piézoélectriques de deux ordres de grandeur inférieurs à celle du PZT.

La déformation piézoélectrique des matériaux est liée uniquement à leurs propriétés piézoélectriques intrinsèques (données par  $e_{33}$ ) et leur rigidité (donnée par  $c_{33}$ ). Il semblait donc *a priori* que le PZT, qui est environ deux fois moins rigide que le niobate de lithium, mais qui a des propriétés piézoélectriques vingt fois plus importantes, serait le meilleur candidat pour notre matériau nanocomposite. La simulation contredira cette conclusion.

#### .2.2.3.2 Coefficients $d_{33}$ calculés pour chaque type de nanocomposite

Le comportement des nanocomposites a été simulé en introduisant un volume variable de nanoparticules réparties dans la matrice. Le déplacement de la surface a été analysé. Rappelons que notre modèle est en deux dimensions, la fraction volumique est en fait la proportion de la surface de la matrice occupée par les nanoparticules.

La même étude a été réalisée pour les nanocomposites PMMA/LiNbO<sub>3</sub> et PMMA/ PZT-5H. Les résultats sont compilés dans le tableau et le graphique ci-dessous :

Charge volumique en particules du composite	0 %	5 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	100 % (cristal massif)
$d'_{33}$ (pm/V) pour des cristaux de LiNbO <sub>3</sub>	0	0,082	0,17	0,35	0,62	0,96	1,34	5,85
$d'_{33}$ (pm/V) pour des particules de PZT-5H	0	0,080	0,17	0,35	0,64	1,05	1,6	573,2

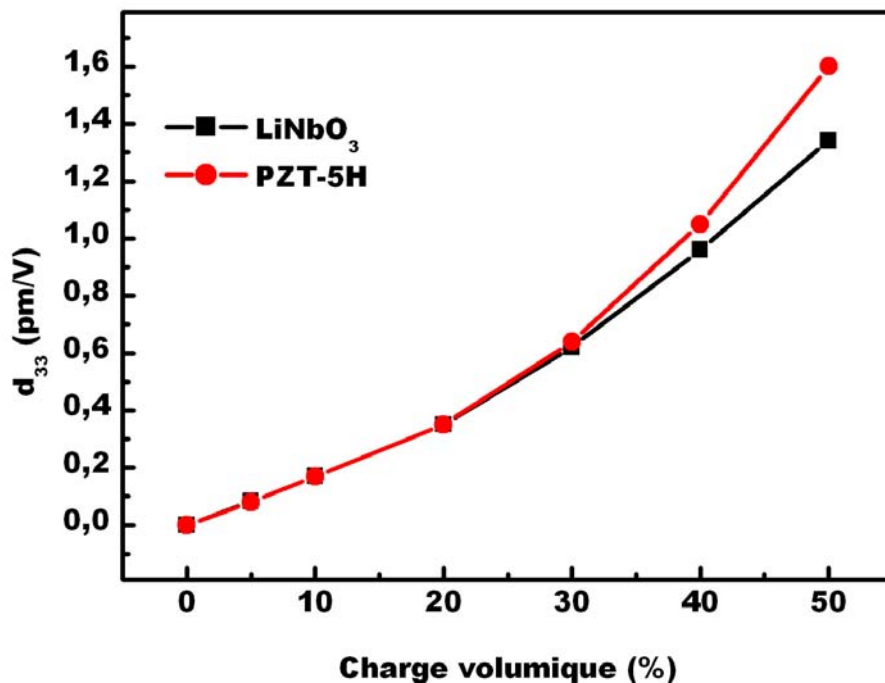


Figure 9: évolution de  $d'_{33}$  en fonction de la concentration et de la nature des nanoparticules.

Contrairement aux résultats escomptés, on voit sur la figure 9 que le PZT, qui est très supérieur au LN comme à la plupart des cristaux piézoélectriques comme matériau piézoélectrique massif, présente à cause de sa permittivité diélectrique une réponse à peine supérieure lorsqu'il est inséré dans la matrice. Les deux nanocomposites présentent un  $d'_{33}$  sensiblement identiques jusqu'à 30%, voire 40% de charge en particules.

En ce qui concerne le niobate de lithium, ces résultats montrent que l'introduction d'un volume de 25-30% volumique de nanoparticules dans une matrice polymère dépourvue de propriétés piézoélectrique confère à celle-ci un coefficient  $d'_{33}$  de l'ordre de 10% de celui du cristal massif.

## ***Discussion et conclusion:***

Les différents modèles présentés ici sont des modèles « simples »: ils s'appliquent à un matériau composite composé d'une matrice et de particules isotropes. Le modèle par tranche suppose une forme sphérique des particules. Aucun de ces modèles ne tient compte des dimensions des particules. Les effets particuliers induits par la taille nanométrique des renforts dans les nanocomposites, et les éventuelles interactions spécifiques particules/matrice ne sont pas prises en considération. Le modèle de Reuss est utilisé comme borne inférieure pour comparer un nanocomposite à un composite « simple ». Les nanocomposites utilisés comme renfort présentent des propriétés proches des modèles de Reuss ou par tranche, le modèle de Voigt servant de borne supérieure aux propriétés mécaniques [6]. Ces modèles permettront de mettre en évidence les modifications apportées au matériau par les nanoparticules et leurs interactions spécifiques avec la matrice.

Les simulations réalisés sur les nanocomposites piézoélectriques ont permis de montrer qu'il est théoriquement possible de conférer à une matrice polymère isotrope des propriétés piézoélectriques par l'ajout de nanoparticules piézoélectriques orientées dans une même direction. La concentration volumique en nanoparticules dans le nanocomposite influe directement sur la piézoélectricité du matériau.

Ces simulations ont aussi montré que les propriétés élastiques et piézoélectriques des nanoparticules ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte pour élaborer un tel matériau. En plus de la sensibilité du matériau à la sollicitation d'un champ électrique, quantifiée par  $d_{33}$ , il convient aussi d'analyser la répartition de ce champ au sein du matériau. A cause de la différence entre les permittivités diélectriques de la matrice et des nanoparticules, le champ ressenti à l'intérieur du composite par la matrice et les nanoparticules est différent. Ce champ est en effet proportionnel au rapport entre la constante diélectrique de la particule ou de la matrice et la constante diélectrique globale du composite. Ainsi, le PZT possède une constante  $d_{33}$  très élevée, ce qui est un avantage pour nos applications, mais il possède également une permittivité diélectrique très grande, combinaison de propriétés conduisant à un nanocomposite PMMA/PZT aux propriétés piézoélectriques sensiblement équivalentes à un nanocomposite PMMA/LiNbO<sub>3</sub>. Par conséquent, la constante diélectrique des nanoparticules est également un critère important à prendre en compte dans le choix des matériaux piézoélectriques pour nos nanocomposites piézoélectriques. Un compromis devra être trouvé entre le  $d_{33}$  et la permittivité diélectrique.

Enfin, ces simulations considèrent une assemblée de nanoparticules piézoélectriques orientées dans une même direction. Elles soulignent indirectement combien la dispersion et

l'organisation des nanoparticules seront les éléments essentiels pour parvenir à élaborer de tels matériaux, si l'on veut pouvoir bénéficier des effets escomptés dus à la taille nanométrique des particules mais également si l'on veut pouvoir orienter ces nanoparticules et ainsi obtenir un effet piézoélectrique collectif.

## **Références bibliographiques**

- 1 A., Reuss *Berechnung der Fließgrenze von mickristallen aufgrund der Plaszi-  
tätbedingung und mechanik*. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, (1929) **9**  
49–58
- 2 V. Voigt *Lehrbuch der Kristallphysik*. B.G. Teuber, Leipzig, 1910.
- 3 H van Damme, in *Les nanosciences, T2*, M. Lahmani, C. Bréchnignac, Ph. Houdy, Belin,  
2006, p342-370.
- 4 X.L. Ji, J.K. Jing, W. Jiang et B.Z. jiang, Polym. Eng. Sci., 42, 983-993, 2002.).
- 5 D. Royer et E. Dieulesaint. *Ondes élastiques dans les solides*. Vol.1, Masson (1996).
- 6 R. Bactavatchalou, Nanokomposite: *Wirkung der lokalen Störungen auf das  
Materialverhalten*, thèse, Université de la Sarre, 2007





## **Chapitre II:**

# **Modification des propriétés mécaniques dans les nanocomposites polymères**



# CHAPITRE II: MODIFICATION DES PROPRIETES MECANIQUES DANS LES NANOCOMPOSITES POLYMERES

## ***Introduction***

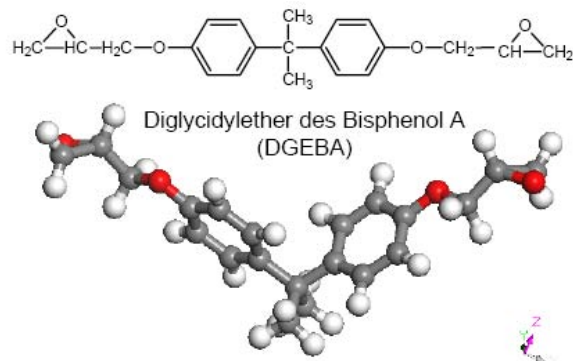
L'étude de plusieurs systèmes nanocomposites est présentée dans le présent chapitre. Le premier système est constitué d'une dispersion de nanoparticules d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans un oligomère liquide, la DGEBA. Puis seront abordés deux systèmes à matrice PMMA, réalisés par des voies différentes, dans lesquels respectivement des nanotubes de carbone et des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  ont été introduits. Dans ce chapitre seront explorées les propriétés mécaniques de ces différents systèmes, en utilisant plus particulièrement la technique de la spectrométrie Brillouin. Les propriétés de chaque système seront discutées indépendamment dans ce chapitre, et feront l'objet dans la conclusion de ce chapitre d'une discussion plus générale.

### **.1 Système DGEBA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$**

L'étude du système DGEBA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  était une étude préliminaire qui a eu pour but de valider le processus de dispersion par *pearl-milling* ou broyage à billes, utilisé notamment pour l'insertion de nanoparticules dans les résines époxy [1-12]. Cet étude a aussi pour but de vérifier les performances de la spectrométrie Brillouin pour la mesure des propriétés élastiques de matériaux nanocomposites [6-8].

#### **.1.1 Elaboration**

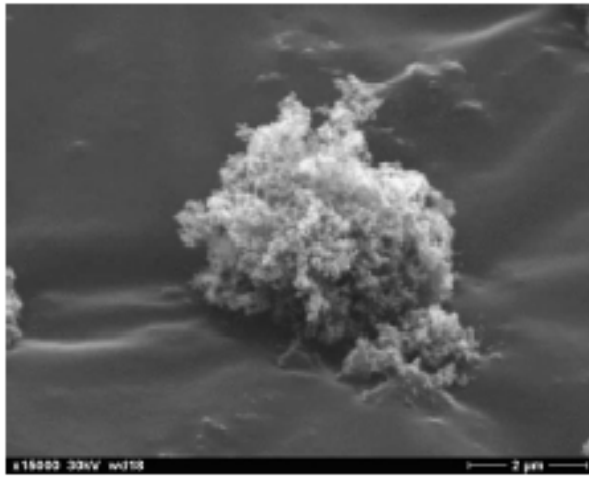
Les diglycidyléthers de bisphenol A (DGEBA) constituent une famille d'oligomères couramment utilisée dans l'industrie pour la formation de résines type époxy. Elles se présentent sous la forme d'un liquide transparent et visqueux. La viscosité peut aller, selon la résine utilisée, de 4000 à 15000 mPa.s à 25°C. Cette viscosité et la cristallinité éventuelle varient selon la longueur des chaînes. Dans notre étude, le choix de la résine s'est porté sur la résine DER 331 (figure 1), composée d'un mélange de monomères, de dimères et de trimères.



*Figure 1: le monomère DGEBA*

Du fait de cette composition, cette résine ne cristallise pas, ce qui est un avantage pour s'affranchir des artefacts de mesures engendrés par la cristallisation partielle : d'autres résines peuvent en effet présenter différents taux de cristallinité pour une même température, en fonction de l'histoire de la résine (principalement des variations de températures subies par le matériau), les propriétés mécaniques du matériau se trouvant alors influencées par cet "effet mémoire".

La résine DER 331 est transparente dans le visible, ce qui en fait un matériau bien adapté pour la spectrométrie Brillouin. Précisons ici qu'en spectrométrie Brillouin, des mesures sur des matériaux opaques sont parfois possibles, mais généralement difficiles : il faut un certain volume de matière où interagissent les photons du laser et les phonons acoustiques du matériau. Pour l'étude de films minces par exemple, on utilise généralement un spectromètre équipé d'un Fabry-Pérot tandem, ce qui n'est pas le cas de notre spectromètre. La résine DER 331, bien que parmi les plus visqueuses à température ambiante (11000-14000mPa.s à 25°C) permet l'incorporation aisée de nanoparticules par *pearl milling*. A noter que la viscosité chute rapidement avec l'élévation de la température (2000mPa.s à 40°C). L'oligomère se dégrade à partir de 105-110°C, ce qui autorise à chauffer le mélange pendant la dispersion à une température de 90-95°C.



*Figure 2: cliché MEB d'un agrégat de nanoparticules d'alumine*

Les échantillons sont élaborés en incorporant dans la résine des nanoparticules commerciales d'alumine (Sigma-Aldrich). Ces nanoparticules ont une taille moyenne de 5 nm (données fabricant), mais sont fortement agglomérées. Les agrégats peuvent avoir une taille de plusieurs microns avant leur dispersion (figure 2).

Les nanoparticules sont, dans un premier temps, mélangées à la résine pendant 15 min à l'aide du disperseur mécanique (voir Annexe A : Elaboration par "pearl- milling"). Dans un second temps, les perles de broyage sont introduites dans le mélange, et l'ensemble est mixé pendant 4h. La viscosité augmente fortement avec la concentration en nanoparticules. La transparence dépend également de la concentration, et surtout de la qualité de la dispersion. Les quantités de poudres utilisées restent cependant assez faibles, de l'ordre de quelques pourcents en masse. En effet, pour des concentrations plus importantes, le procédé de dispersion devient moins efficace, et de gros agrégats de nanoparticules dans la résine ne sont plus détruits. Il en résulte un fort phénomène de diffusion de Mie, lorsque les agrégats sont d'un ordre de grandeur supérieur ou égal à la longueur d'onde, ce qui tend à rendre l'échantillon opaque [13].

La transparence du mélange nanocomposite est un paramètre simple pour qualifier en première approche la qualité de la dispersion des nanoparticules dans les échantillons. Elle est également importante pour la spectrométrie Brillouin, qui nous offre un accès aux constantes élastiques du nanocomposite élaboré.

## **.1.2 Spectrométrie Brillouin**

L'amélioration des propriétés mécaniques avec l'insertion des particules est également un critère de la qualité du nanocomposite obtenu.

Pour réaliser les analyses par spectrométrie Brillouin (voir Annexe B : Spectrométrie Brillouin), le mélange nanocomposite a été introduit entre deux fines lames de verre. Le système a ensuite été introduit dans le cryostat et placé sous vide pour un contrôle en température. Les spectres Brillouin ont été réalisés à partir de la température ambiante, puis en refroidissant l'enceinte du cryostat. On laisse le système s'équilibrer pendant 5 à 30 min selon la température, le refroidissement ayant été effectué lentement, à une vitesse de l'ordre de 5K/min pour éviter les effets de trempe dans l'oligomère. Le refroidissement a été réalisé de façon plus lente encore pour les basses températures, notamment autour de la température de transition vitreuse, afin de laisser au système le temps de se relaxer. Les mesures ont été réalisées dans la configuration 90A (cf Annexe B).

Grâce à ce dispositif expérimental, la constante élastique longitudinale  $c_{11}$  associée aux phonons longitudinaux a pu être étudiée en fonction de la température. Ces expériences préliminaires s'inscrivaient dans la mise au point d'un protocole de fabrication de nanocomposites par *pearl milling* pour un matériau polymère et des nanoparticules commerciales. Les mesures Brillouin ont été effectuées dans une gamme de température de 230K à 295K. Il faut noter que, lorsque la température diminue, les mesures deviennent plus difficiles, à cause de la décroissance du couplage opto-élastique du matériau et donc de l'intensité des pics Brillouin avec la température. De plus, l'intensité des pics de diffusion Brillouin diminuant par rapport au pic de diffusion élastique, très importante dans les échantillons nanocomposites, le rapport signal/bruit augmente à basse température. Le temps d'acquisition doit alors être augmenté, passant de 5-10 min, pour la résine pure à température ambiante, à plus de 30 min pour les températures les plus basses.

## **.1.3 Evolution des pics de diffusion Brillouin en fonction de la température**

Lors des mesures Brillouin, on observe un décalage en fréquence des pics de diffusion Brillouin. Plus la température est basse, plus cette fréquence est élevée. La fréquence est liée (par une loi quadratique, cf Annexe B) à la constante élastique longitudinale  $c_{11}$  : l'abaissement de la température rend donc le matériau plus rigide. La figure 3 présente l'évolution de la constante élastique longitudinale  $c_{11}$  en fonction de la température, pour la résine pure, et pour un nanocomposite chargé à 3% en masse.

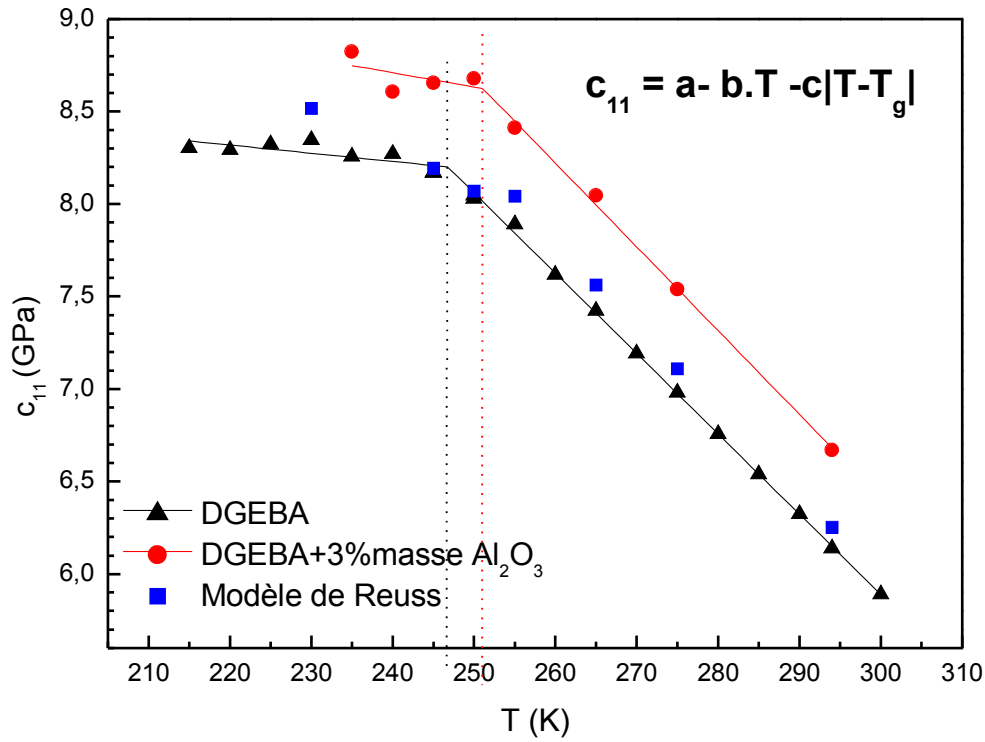


Figure 3: évolution de  $c_{11}$  en fonction de la température

On observe, sur toute la gamme de température étudiée, une variation linéaire de la constante élastique  $c_{11}$  en fonction de la température, à la fois pour la résine pure et pour le système nanocomposite. Dans ce dernier cas, la variation de  $c_{11}$  suit la même pente que celle de la résine pure, mais présente des valeurs de  $c_{11}$  plus élevées sur toute la gamme de température mesurée (figure 3). Cette augmentation de la constante élastique est de l'ordre de 8% pour une concentration en nanoparticules de 3% en masse (de l'ordre de 1% en volume).

Le modèle de Reuss correspond à un modèle de chaînes polymères élastiques dans lesquelles sont insérées des sphères dures représentant les nanoparticules. La constante élastique est calculée à partir de la formule suivante (cf Chapitre I-1):

$$\frac{1}{C_{Comp}} = \frac{1-x}{C_{DGEBA}} + \frac{x}{C_{Nanos}}$$

Les valeurs sont données ici à titre de comparaison. La constante élastique des nanoparticules utilisée ici est celle de l'alumine massive.

Dans notre cas, aucune réaction chimique n'ayant eu lieu entre la résine pure et les nanoparticules, l'excès d'augmentation de  $c_{11}$  n'est pas du à une polymérisation localement modifiée par les nanoparticules. Il peut par contre exister des interactions spécifiques entre les



nanoparticules et la matrice, qui conduisent à un renfort de la rigidité de la matrice. Ces interactions sont *a priori* d'origine physique, et non covalentes [7].

Dans la gamme de température explorée, on constate également une diminution de la largeur des pics de diffusion inélastique (figure 4). La largeur des pics de diffusion est reliée à l'atténuation des ondes acoustiques dans le matériau. Avec la baisse de la température, l'atténuation diminue, conduisant à une diminution de la largeur des pics de diffusion (figure 4). Les raisons les plus importantes de cette atténuation sont probablement des effets viscoélastiques ainsi que le mouvement moléculaire. Les deux perdent en intensité avec la baisse en température. D'autre part l'atténuation est globalement plus élevée dans le composite que dans la résine pure (figure 5), phénomène lié à une viscosité plus élevée. Notons que sur cette courbe deux points anormaux à 270K et 275K pour la résine pure proviennent de la présence d'une bulle d'air qui s'est déplacée dans le volume de diffusion analysé pour les mesures Brillouin.

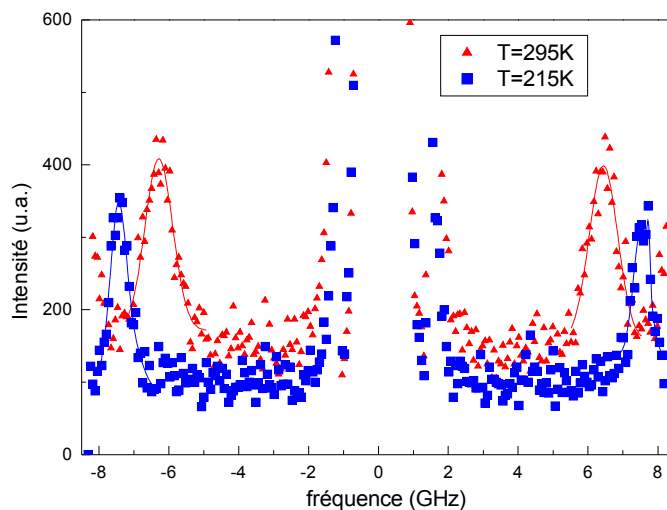
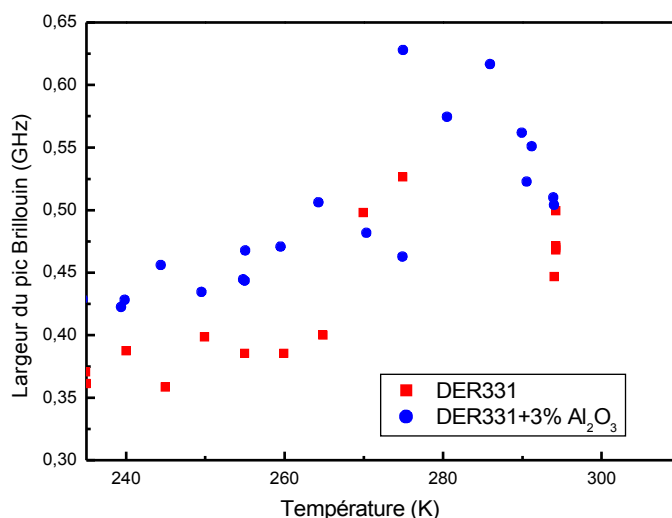


Figure4: spectres Brillouin de la résine DER331 à  $T=215K$  et  $T= 295K$



#### .1.4 Transition vitreuse

Comme le montre la figure 3, dans la gamme 230-250K puis 255-295K, l'évolution de  $c_{11}$  en fonction de la température est linéaire, avec deux pentes différentes, à basse et haute température. Aux alentours de 247K pour la DGEBA pur, une cassure est observée dans la variation de  $c_{11}$ . Les mesures par spectrométrie Brillouin sont des mesures à haute fréquence, de l'ordre du GHz. A ces fréquences, le matériau est considéré comme figé. La rupture de la pente avec la température traduit un changement dans le coefficient de dilatation thermique. Cette rupture dans l'évolution de  $c_{11}$  correspond à la transition vitreuse. Visqueux à plus haute température, le liquide passe alors dans l'état solide et vitreux. Comme le DER331 est un oligomère linéaire, les molécules ont une configuration en chaîne. Ceci empêche déjà un mouvement moléculaire totalement libre dans deux des trois directions de l'espace. Pour qu'une molécule se déplace au sein de la résine il faut un réarrangement coopératif des molécules qui se trouvent autour d'elle et sur son chemin, au sein de volumes appelés volumes libres. Lorsque l'on refroidit la DGEBA, la vitesse moyenne des particules baisse, les interactions attractives intermoléculaires gagnent en intensité par rapport au mouvement thermique, les distances moyennes entre les molécules diminuent et donc le volume libre entre les chaînes aussi. Ceci décrit en fait l'anharmonicité du potentiel entre les molécules, résultant de leur interaction attractive et de leur mouvement brownien répulsif. La densité du matériau augmente, donc la compressibilité diminue alors que le module de compression, l'inverse de la compressibilité, augmente. Et comme celui-ci est proportionnel au carré de la vitesse de la propagation d'une compression, donc à la vitesse du son, il croît aussi ce qui explique l'augmentation des fréquences des phonons dans le matériau. Jusqu'à une certaine température, un réarrangement coopératif pour arriver à une configuration plus dense est possible. Le matériau peut alors être considéré comme étant constitué de domaines dans lesquels ces volumes libres sont minimums, et d'autres dans lesquels ces volumes libres ne sont pas minimums.

Si les volumes libres sont minimums, on parlera alors d'un arrangement compact aléatoire, ou *rcp* (*random close packing*). Ces domaines peuvent être considérés comme l'état vitreux du polymère. Dans les autres domaines, si les molécules ont le temps de se réarranger lorsque la température diminue, ces volumes libres se minimisent jusqu'à attendre un arrangement *rcp*. Lorsque la température est suffisamment basse pour que tous les domaines soient en arrangement *rcp*, en supposant que les molécules aient le temps de se relaxer, le système

devient alors entièrement vitreux. Cette température est la température de transition vitreuse. Si le refroidissement est trop brusque, certains domaines seront figés, car dans ces domaines, les molécules n'auront pas eu le temps de se réarranger en *rcp*. Le matériau sera vitreux, mais comportera des domaines *rcp* et d'autres avec un arrangement de faible compactage. On parlera alors de *rlp* (*random loose packing*) [14,15]. Après cette transition une augmentation de la densité par minimisation des volumes libres, donc par réarrangement des molécules n'est plus possible car les particules sont figées. Il ne reste alors que la diminution d'amplitude des oscillations dans les molécules comme effet entraînant une densification supplémentaire pendant une baisse successive de la température en dessous de  $T_g$ . Donc le module de compression augmente moins vite qu'au dessus de  $T_g$ , c'est qui explique la cassure de la pente à  $T_g$ .

Dans le cas du système nanocomposite, on observe une température de transition plus élevée que pour l'oligomère pur. Ceci peut être dû aux interactions attractives supplémentaires entre les nanoparticules d'alumine et les chaînes de DGEBA.

La présence des nanoparticules réduit le degrés de liberté des molécules de l'oligomère. La charge en nanoparticules est faible, mais comme l'interface est grande avec la matrice, l'effet sur la diminution des volumes libres peut être important. Comme la mobilité des molécules est moindre, le réarrangement coopératif, alimenté par l'agitation thermique, est alors moindre que dans la matrice pure. Le milieu se trouve alors figé à une température plus élevée, c'est à dire que le nanocomposite présente une température de transition vitreuse plus élevée [16,17]. Ces mesures par spectrométrie Brillouin confirment que le matériau réalisé est un nanocomposite présentant des ruptures de propriétés, validant ainsi le protocole d'élaboration par *pearl-milling* ainsi que la pertinence de la spectrométrie Brillouin pour l'étude de matériaux nanocomposites.

## **.2 Systèmes PMMA/NTC**

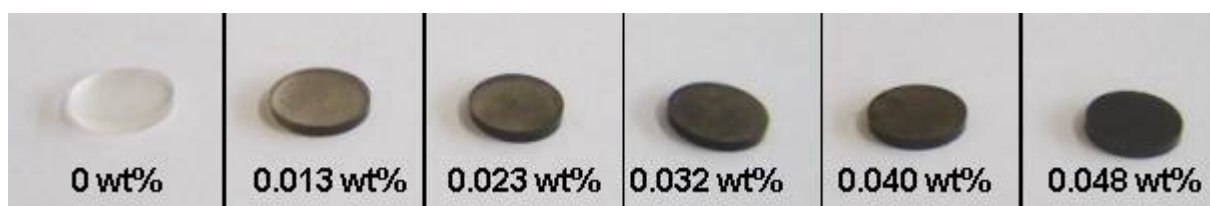
Dans le domaine des matériaux mécaniquement renforcés, les matériaux à base de nanotubes de carbone offrent de grandes perspectives. Les nanotubes de carbone présentent des constantes élastiques et un module d'Young élevé (0,4 à 3,7 TPa) [18], selon leur structure (monoparois-*SWNT* ou multiparois-*MWNT*), leurs dimensions ou leur procédé de synthèse (décharge par arc électrique, ablation laser, CVD, méthodes catalytique). *A priori*, leur intégration dans une matrice polymère devrait permettre de considérablement renforcer la

rigidité du polymère. Cependant, la dispersion des nanotubes dans une matrice reste un défi technologique. Il est vite apparu essentiel de fonctionnaliser les nanotubes, afin de les disperser autant que possible, et de faciliter leur intégration dans la matrice en limitant leur aggrégation. Le travail que nous avons mené sur cette problématique porte sur des nanotubes monoparois. Ces derniers sont assemblés en faisceaux pouvant contenir plusieurs centaines de nanotubes. Cette étude sur les nanocomposites PMMA/SWNTs a fait l'objet d'une collaboration avec deux équipes de l'Institut Jean Lamour à Nancy (E. McRae et A. Dahoun) et une équipe de l'Université de Metz au LMOPS (P. Bourson). Notre contribution a porté sur la caractérisation de ces matériaux, principalement par spectrométrie Brillouin et Raman.

## **.2.1 Elaboration**

La matrice choisie est le Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA ou 'Plexiglas') parce que sa polymérisation en masse est possible et que ses propriétés de transparence sont essentielles pour une caractérisation par des techniques optiques. De plus, il s'agit d'un polymère très répandu pour de multiples applications. Les nanotubes monoparois sont fonctionnalisés dans l'équipe du Pr. Fort (SRSMC, groupe SOR à Nancy) en greffant de manière covalente des fonctions organiques de type acrylate à la surface des nanotubes [18]. La procédure de fonctionnalisation a été optimisée afin d'obtenir un taux de greffage relativement bas afin de ne pas modifier les propriétés intrinsèques des nanotubes. Ils ont été ensuite dispersés par ultrasons dans le monomère MMA (méthacrylate de méthyle). La solution est ensuite polymérisée par l'ajout d'un amorceur de polymérisation, le peroxyde de benzoyle à 0,5% en masse. Après 30min de prépolymérisation (aspect sirupeux) réalisée à 70°C, l'échantillon est transféré dans une étuve à 50°C pendant 24h, puis à 120°C pendant 24h.

Malgré la fonctionnalisation, les échantillons présentent un aspect inhomogène, avec la présence d'agglomérats de nanotubes de différentes tailles et allant jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres (figure 6). Plus la concentration en nanotubes augmente, plus les échantillons deviennent absorbant jusqu'à l'être totalement (pour des épaisseurs avec lesquelles nous travaillons : pastilles de 1 mm d'épaisseur) pour des concentrations de l'ordre de 0,2%. Par conséquent, nos mesures par spectrométrie Brillouin n'ont pu être effectuées que pour des échantillons ayant une concentration en nanotubes maximale d'environ 0,05% en masse (figure 6). Ces concentrations sont donc plus faibles que celles présentées dans l'étude préliminaire de système DGEBA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



*Figure 6 : Photographie des composites nanotubes/ PMMA utilisés pour la caractérisation par spectroscopie Brillouin. Le diamètre est de 1 cm.*

## **.2.2 Etude par spectrométrie Brillouin**

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles de 10mm de diamètre, et de 1mm d'épaisseur. Ils ont été polis sur les deux faces pour les besoins de la spectrométrie Brillouin. Les mesures Brillouin ont été effectuées en configuration 90A (cf Annexe B). Le faisceau du laser a été focalisé sur une zone homogène (dégagée d'agrégats visibles à l'œil). Comme dans l'étude préliminaire, c'est l'évolution de la fréquence des phonons longitudinaux qui a été suivie, donnant accès à la constante élastique  $c_{11}$ , et plus particulièrement son évolution en fonction de la concentration en nanotubes.

Les nanotubes de carbone présentant une constante élastique très élevée, on pourrait s'attendre à une augmentation sensible des constantes élastiques du nanocomposite, comme dans le cas des systèmes visqueux DGEBA/ $Al_2O_3$  présentés précédemment. Or les résultats observés sont très différents. Ici, la constante élastique  $c_{11}$  décroît avec la concentration en nanotubes de carbone. De plus, cette décroissance est linéaire en première approximation en fonction de la concentration en nanotubes (figure 7).

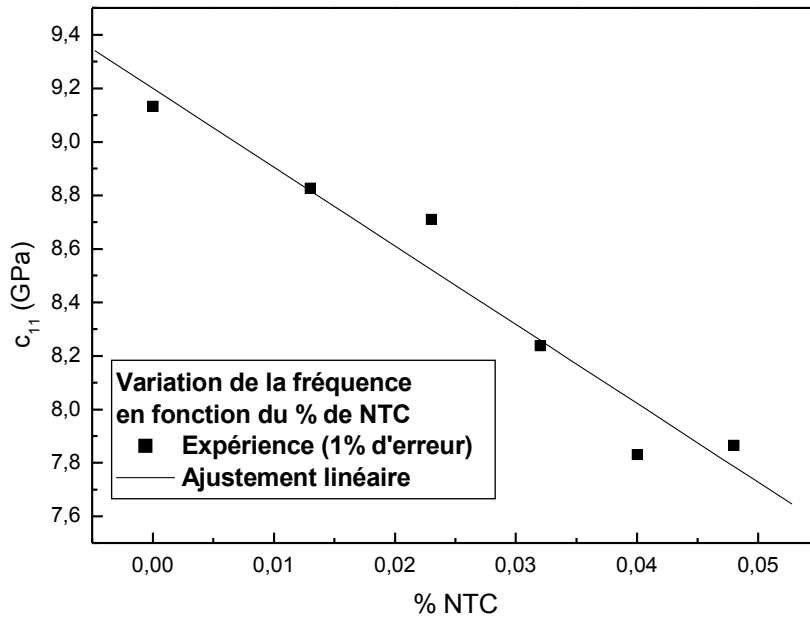


Figure 7: évolution de  $c_{11}$  en fonction de la concentration en NTC

L'origine de ce comportement peut s'expliquer par la mauvaise dispersion des nanotubes dans la matrice. Le fait que cette diminution soit quasi-linéaire de  $c_{11}$  en fonction de la concentration en nanotubes (pour les faibles concentrations observées) montre une forte corrélation entre la présence des nanotubes et la diminution globale de la rigidité de la matrice contrairement au cas du nanocomposite DGEBA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  présenté précédemment. Ces résultats, décevants du point de vue de l'amélioration des propriétés mécaniques sont attribués à une introduction de volumes libres dans le matériau, résultant d'une dispersion inhomogène, et d'un mauvais mouillage entre les nanotubes et la matrice [19-22]. Ces volumes libres diminuent la densité du matériau, diminuant ainsi  $c_{11}$ .

La caractérisation par spectrométrie Brillouin est une caractérisation macroscopique. Pour étudier les effets des agrégats de nanotubes, et l'influence de la fonctionnalisation, une analyse plus locale doit être effectuée. Pour cela, des analyses Raman ont été entreprises, présentées dans la suite du manuscrit (2.4). En effet, en plus de la mauvaise dispersion, il est possible que l'affinité entre les nanotubes fonctionnalisés et la matrice ne soit pas aussi grande que dans le cas du système composite DGEBA/alumine.

### .2.3 Transition vitreuse

Des mesures de température de transition vitreuse ont été effectuées par calorimétrie différentielle (DSC). Les concentrations en nanotubes de nanocomposites ont pu être ici plus élevées, puisque la transparence n'est pas une propriété nécessaire à cette caractérisation. La gamme de concentration étudiée va de 0 à 0.6% en masse de nanotubes.

Sur toute cette gamme de concentrations, les mesures par DSC donnent des températures de transition situées autour de  $117^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  (figure 8).

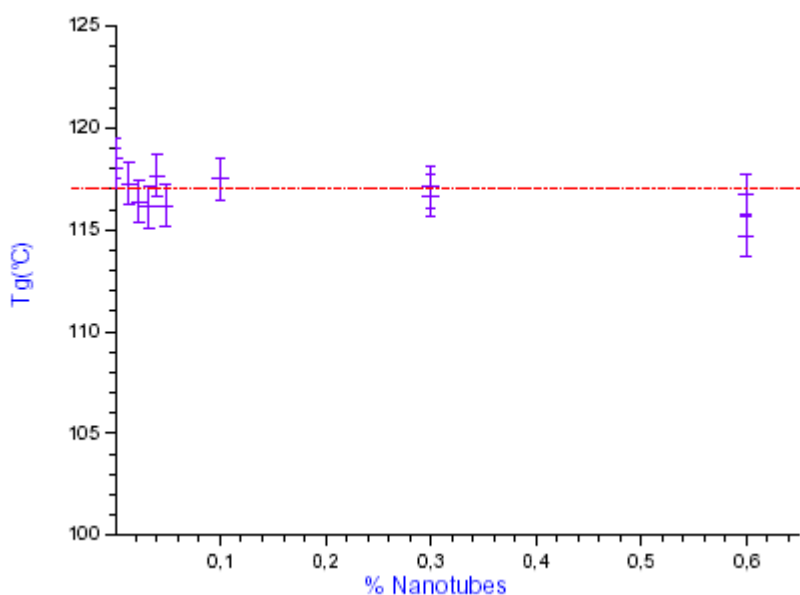


Figure 8: évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration en nanotubes de carbone

La température de transition vitreuse ne semble donc pas être influencée par la présence des nanotubes dans la matrice, contrairement aux nanocomposites DGEBA/alumine. Rappelons que les nanotubes ont été fonctionnalisés avec l'objectif de faciliter à la fois leur dispersion et leur intégration dans la matrice, en renforçant l'affinité chimique des nanotubes avec les chaînes polymères. Ces résultats semblent montrer que cette affinité chimique reste très faible, à moins que ces fonctions organiques aient pour conséquence, en facilitant l'intégration des nanotubes dans la matrice, d'inhiber leur influence supposée sur le réarrangement coopératif des chaînes de la matrice et donc la température de transition vitreuse du matériau. Des résultats similaires sur l'influence de la fonctionnalisation sur la transition vitreuse ont pu être observés chez Sanctuary *et al.* [5] dans les nanocomposites DGEBA/nanoparticules. Dans cette étude, l'insertion de nanoparticules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  non fonctionnalisées dans la DGEBA conduit comme dans notre section précédente à une augmentation de la transition vitreuse et des propriétés mécaniques. En revanche, l'insertion de nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  fonctionnalisées

dans la même résine, si elle conduit à une modification des propriétés mécaniques dans des proportions similaires au nanocomposite DGEBA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , n'a aucune influence sur la température de transition vitreuse. La fonctionnalisation y est présentée comme responsable de la constance de la transition vitreuse du nanocomposite, même pour une concentration volumique de 15%.

Dans le cas du système PMMA/NTC, cette constance de la température de transition vitreuse avec la concentration en nanotubes semblent montrer que l'introduction de volumes libres dans le matériau ne modifie pas la température de transition vitreuse. Ces volumes libres ne sont donc pas accessibles au polymère. Ces volumes pourraient être introduits dans les agrégats. Le rôle de la fonctionnalisation devait être étudié à une échelle plus locale, ce qui s'est avéré possible par des mesures par micro-Raman.

## 2.4 Spectrométrie Raman

Pour mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques à l'interface entre les nanotubes de carbone et la matrice polymère, ainsi que les interactions liées à la fonctionnalisation des nanotubes, des mesures par spectrométrie Raman ont été effectuées. Ces mesures ont été réalisées par un appareil de type WiTEC CRM 2000 confocal Raman microscope avec un objectif x10 à x100, à une longueur d'onde excitatrice de 514,5 nm, en collaboration avec l'équipe du Pr. Bourson du LMOPS à Metz. Afin de mieux comprendre le rôle de la fonctionnalisation, l'évolution des pics de la bande G, entre  $1550\text{cm}^{-1}$  et  $1650\text{cm}^{-1}$ , a fait l'objet d'une étude particulière. Ces vibrations correspondent aux vibrations des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  selon l'axe tangentiel des nanotubes (atomes de carbone hybridés  $\text{sp}^2$ ).

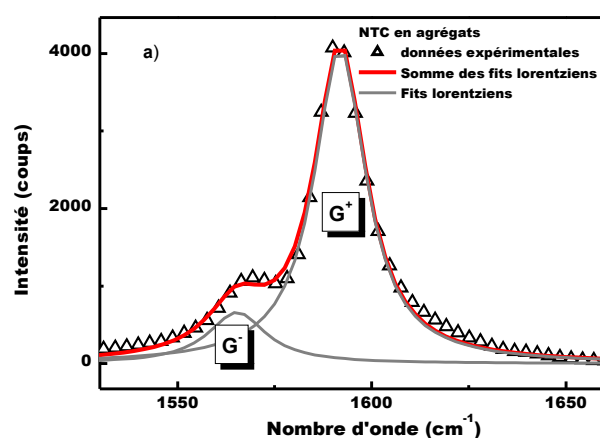


Figure 9: bande G correspondant aux nanotubes non-fonctionnalisés



Le spectre Raman des nanotubes monoparois présente deux contributions, notées  $G^+$  et  $G^-$ , de plus haute et plus basse fréquence respectivement (figure 9). Il a été rapporté que la forme de la bande G est modifiée par la fonctionnalisation [23,24]. Celle-ci étant de nature covalente, la structure électronique des liaisons carbones autour de l'atome fonctionnalisé est modifiée, conduisant à un changement dans la forme de la bande G (figure 10). Notamment, une troisième composante nommée  $G^*$  apparaît à droite de la contribution  $G^+$ , et se manifeste par un épaulement à haute fréquence, vers  $1610\text{cm}^{-1}$ . La bande G des nanotubes fonctionnalisés peut alors se décomposer en trois contributions:  $G^-$ ,  $G^+$  et  $G^*$ . L'apparition de la bande  $G^*$  donne ainsi la signature de l'occurrence de la fonctionnalisation sur les parois des nanotubes.

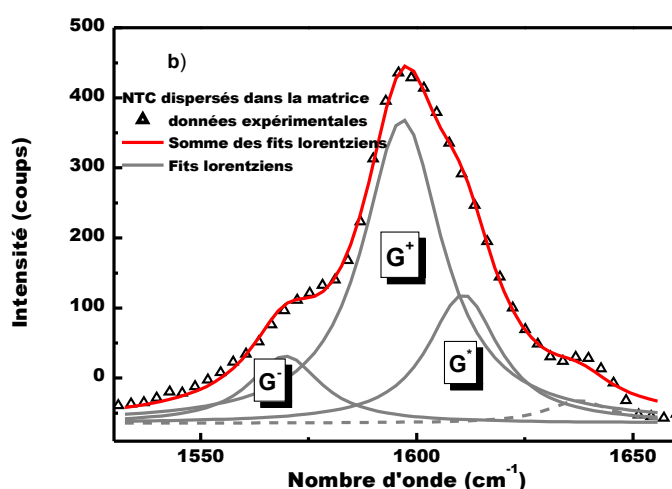
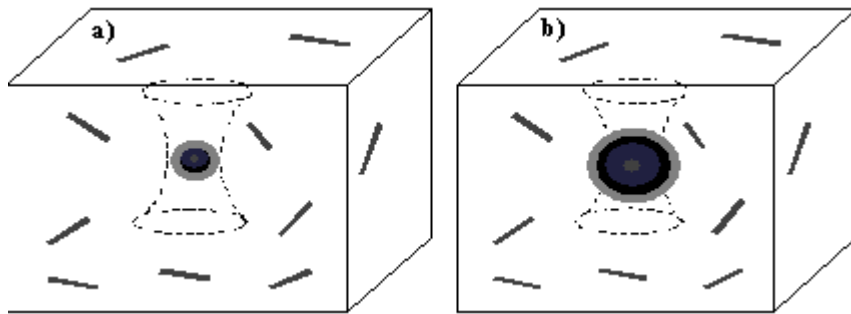


Figure 10: bande G correspondant aux nanotubes fonctionnalisés

Dans un premier temps, les échantillons de différentes concentrations ont été analysés. Cependant, aucune corrélation ne semble exister entre la concentration et les spectres Raman des échantillons. Du fait de la dispersion en taille des agrégats de nanotubes, la concentration massique est apparue ne pas être un critère pertinent à l'échelle locale pour nos analyses Raman, contrairement à l'échelle macroscopique des mesures Brillouin.



*Figure 11: schémas illustrant la géométrie d'irradiation pour le spectre Raman enregistré dans le cas où les agglomérats sont (a) plus petits et (b) plus grand que la taille du faisceau*

Pour mieux caractériser l'état de fonctionnalisation des nanotubes dans le composite et de le corréler avec la disparité constatée de leur état de dispersion dans la matrice, nous avons alors cherché à faire varier la proportion entre les nanotubes bien dispersés et ceux qui étaient restés agrégés. La taille du faisceau gaussien incident dépend de l'objectif utilisé pour la focalisation. Avec un objectif x10, la taille du faisceau est de 50 $\mu$ m. Elle est au minimum de 1 $\mu$ m pour un objectif x100, trop large pour étudier les bords et les interfaces des agrégats en contact avec la matrice.

Nous avons donc focalisé notre faisceau sur des agrégats de taille décroissante. De cette manière le signal Raman total comprend, en plus de l'agrégat de nanotubes sondé, une proportion variable de matrice polymère contenant des nanotubes bien dispersés (figure 11).

L'étude de la bande G et de ses différentes contributions révèle une augmentation de l'intensité de la bande  $G^*$  par rapport à la bande  $G^+$ , avec la diminution en taille de l'agrégat ; l'intensité étant proportionnelle à l'aire du pic. En comparant le rapport de l'aire des pics  $G^*$  et  $G^+$ , c'est à dire le rapport de l'intensité du signal provenant respectivement des nanotubes dispersés, et agrégés, on observe une variation en  $1/x$  avec la taille de l'agrégat (figure 12).

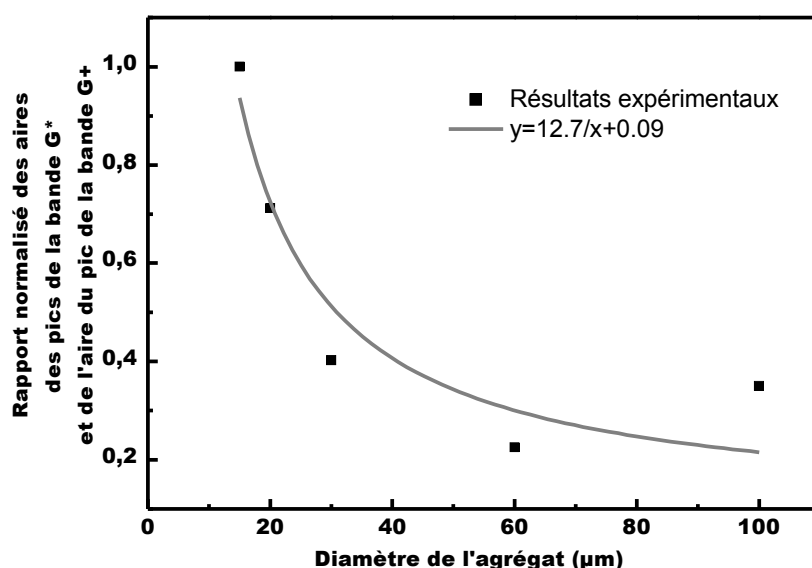


Figure 12: évolution du rapport des aires des bandes  $G^*$  et  $G^+$  en fonction de la concentration en NTC

Lorsque de gros agrégats sont analysés par le faisceau gaussien d'une taille fixée, ici  $50\mu\text{m}$  avec un objectif  $\times 10$ , les contributions des nanotubes au spectre Raman sont principalement celles des nanotubes du cœur de l'agrégat, qui ne sont pas en contact direct avec la matrice. Les nanotubes à l'interface avec la matrice contribuent de manière minoritaire à l'intensité du spectre des nanotubes. En revanche, lorsque le faisceau analyse un petit agrégat, la contribution des nanotubes du cœur de la pelote est plus faible en proportion que dans un gros agrégat, et les contributions des nanotubes à l'interface avec la matrice sont cette fois-ci plus importantes. En considérant que l'intensité du signal provenant des nanotubes de cœur d'un agrégat de dimension  $r$  est proportionnelle à  $r^3$ , l'intensité des nanotubes de surface en contact avec le polymère est proportionnelle à  $r^2$ , le rapport entre les intensités des contributions de volume et de surface devrait être proportionnel à  $1/r$ .

En faisant le rapport des contributions normalisées des intensités des bandes  $G^*$  et  $G^+$ , nous avons trouvé un comportement similaire avec la taille de l'agrégat (voir figure 12). Si la bande  $G^+$  correspond aux nanotubes non-fonctionnalisés, et la bande  $G^*$  aux nanotubes fonctionnalisés, cela signifie que ces contributions sont caractéristiques respectivement des nanotubes en volume et en surface. Nous pouvons donc en conclure les nanotubes en surface des agrégats sont fonctionnalisés et probablement bien liés à la matrice, alors que les nanotubes non-fonctionnalisés forment des agrégats car ils ont une meilleure affinité pour les autres nanotubes que pour la matrice, créant ainsi des pelotes.

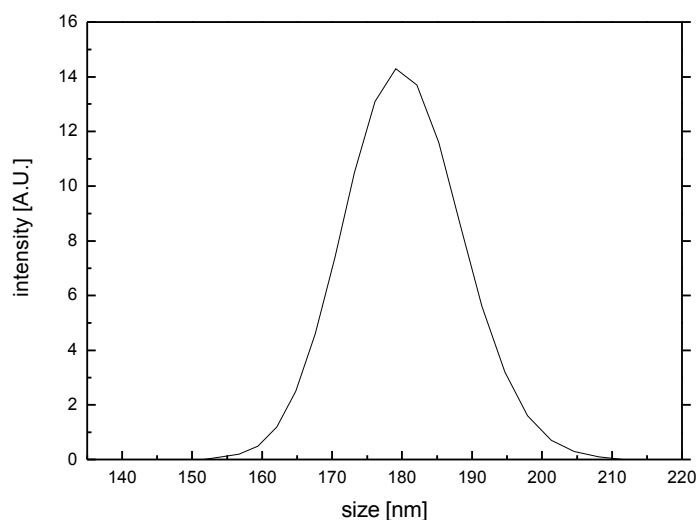
En conclusion, les nanocomposites PMMA/NTC ont montré une évolution des propriétés mécaniques à l'opposée de celle observée pour le système DGEBA/alumine, conduisant à une diminution de la rigidité avec la charge en nanotubes, bien que ceux-ci présentent une rigidité plus grande que l'alumine. La température de transition vitreuse, non modifiée par la présence des nanotubes, n'indique pas une dégradation de la matrice polymère, ou un changement induit dans sa nature. La chute des propriétés mécaniques est imputée à la dispersion imparfaite des nanotubes, malgré leur fonctionnalisation devant permettre leur intégration dans la matrice de PMMA. L'analyse par spectrométrie Raman des nanotubes et de leur fonctionnalisation a permis de mettre en évidence les mécanismes de l'aggrégation dans ce nanocomposite. Les nanotubes fonctionnalisés se situent à l'interface avec la matrice, qu'ils soient individuellement dispersés, ou à la surface des plus gros agrégats. Les nanotubes non-fonctionnalisés se trouvent regroupés en agrégats de taille variable au sein de la matrice. La combinaison des mesures par spectrométrie Brillouin et Raman proposent une analyse multi-échelle originale des phénomènes se produisant dans les composites: la spectrométrie Brillouin caractérisant les propriétés mécaniques macroscopiques, la spectrométrie Raman permettant une analyse des interfaces nanoparticules/matrice.

### **.3 Systèmes PMMA/SiO<sub>2</sub>**

Le troisième système nanocomposite étudié dans ce chapitre est constitué de nanoparticules de silice SiO<sub>2</sub> dispersées dans une matrice de PMMA. L'étude a été réalisée en collaboration avec DGTec, une start-up localisée à Moirans près de Grenoble, spécialisée dans la dispersion et la fonctionnalisation de nanoparticules, qui a élaboré ce matériau nanocomposite. Grâce à DGTec, nous avons eu accès à des échantillons prototypes, élaborés en vue d'applications de frottement et d'usure, et en particulier pour des éléments de glissement utilisés sous forme massive ou de revêtement [5,10]. Dans notre étude, les propriétés mécaniques ont été étudiées par spectrométrie Brillouin, puis corrélées avec des mesures tribologiques que nous avons réalisées en collaboration avec R. Kouitat à l'Institut Jean Lamour (ex-LSGS à l'Ecole des Mines de Nancy).

#### **.3.1 Elaboration**

Les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> utilisées dans ce composite ont été synthétisées par voie sol-gel. Elles présentent, d'après les mesures par granulométrie (Nanosizer), une distribution en taille centrée autour de 180nm, avec une faible dispersion de taille (figure 13).



*Figure 13: répartition de la taille des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$*

Deux types de nano-objets ont été insérés dans nos échantillons: les nanoparticules utilisées brutes dans le nanocomposite ou préalablement fonctionnalisées par DGTec, utilisant un methoxy-silane. Ce silane Z-6011 ((3-Aminopropyltriethoxysilane, de Dow Corning) est utilisé sur les poudres sèches et stabilisé avec un traitement à basse température ( $70^\circ\text{C}$ ).

Pour chaque type de nano-objets, un masterbatch de nanocomposite chargé à 2% en nanoparticules a été réalisé par extrusion à l'aide d'une extrudeuse bi-vis. Les nanocomposites de concentration inférieure à 2% en masse ont été réalisés en mélangeant des granulés chargés et non-chargés par extrusion. La concentration en nanoparticules varie donc de 0 à 2% en masse.

En pratique, huit sortes d'échantillons issus d'éprouvettes de traction (figure 14) ont été analysées et comparées : PMMA pur, PMMA chargé en  $\text{SiO}_2$  silanisé (noté PMMA/ $\text{SiO}_2$ -S) à 0.1%, 0.5%, 1% et 2%, PMMA chargé en  $\text{SiO}_2$  non silanisé (noté PMMA/ $\text{SiO}_2$ -NS) à 0.1%, 0.5% et 2% (dans cette dernière série le composite chargé à 1% présentait une anomalie d'élaboration et n'a pu être intégré à l'étude).

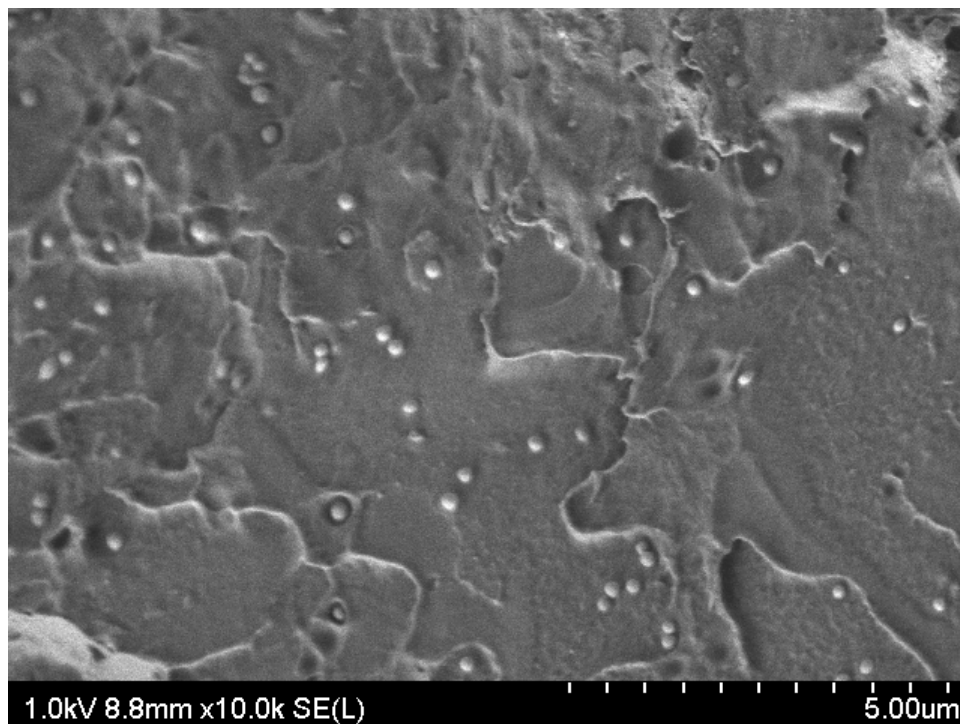


### **.3.2 Etude par microscopie électronique à balayage**

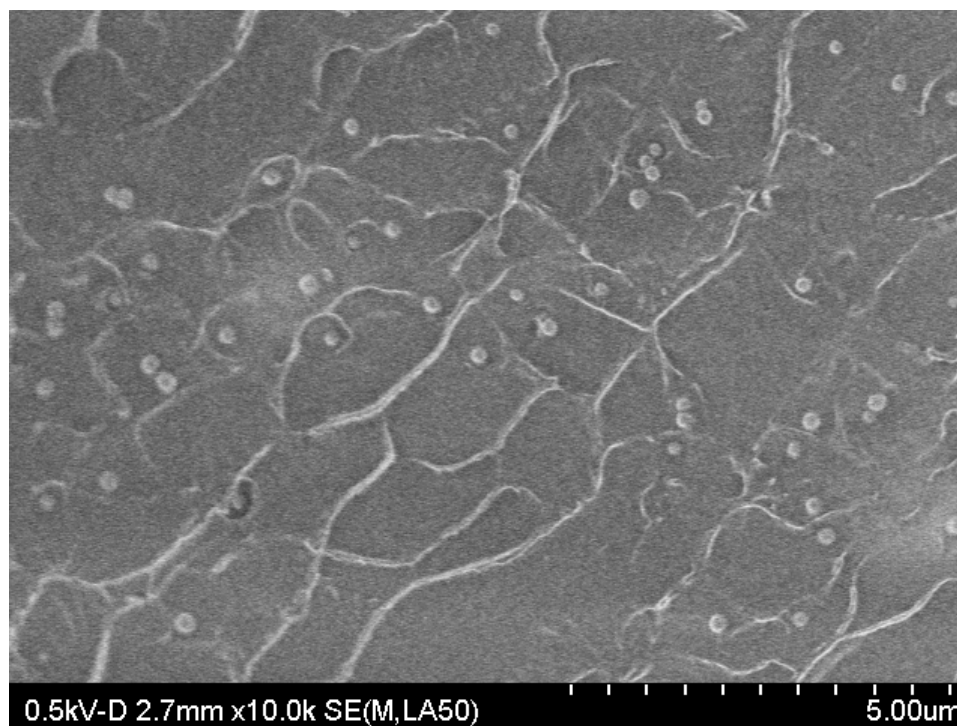
Des clichés de microscopie électronique à balayage à haute-résolution ont été réalisés sur les échantillons pour observer la qualité de la dispersion et l'influence de la fonctionnalisation sur celle-ci. L'appareil utilisé est un MEB à effet de champ Hitachi S-4800. Les échantillons ont été trempés dans l'azote liquide avant d'être fracturés. Les nanocomposites ainsi préparés ont ensuite été recouverts d'un dépôt flash de carbone afin d'obtenir un meilleur contraste chimique sur les images électroniques.

Sur ces clichés réalisés sur les deux types de nanocomposites, avec des particules silanisées ou non (figures 15a et 15b), on observe des particules remarquablement dispersées dans la matrice, de manière très homogène. Ces particules sont régulièrement espacées dans la matrice, sans les agrégats d'au minimum quelques nano-objets observés dans les deux systèmes précédents. Par contre, on constate aussi la présence de quelques gros agrégats, rares et de taille micronique (figure 16). Dans ces gros agrégats, les particules ne sont pas soudées entre elles, ce qui semble indiquer qu'elles ne soient peut-être pas liées par des liaisons covalentes.

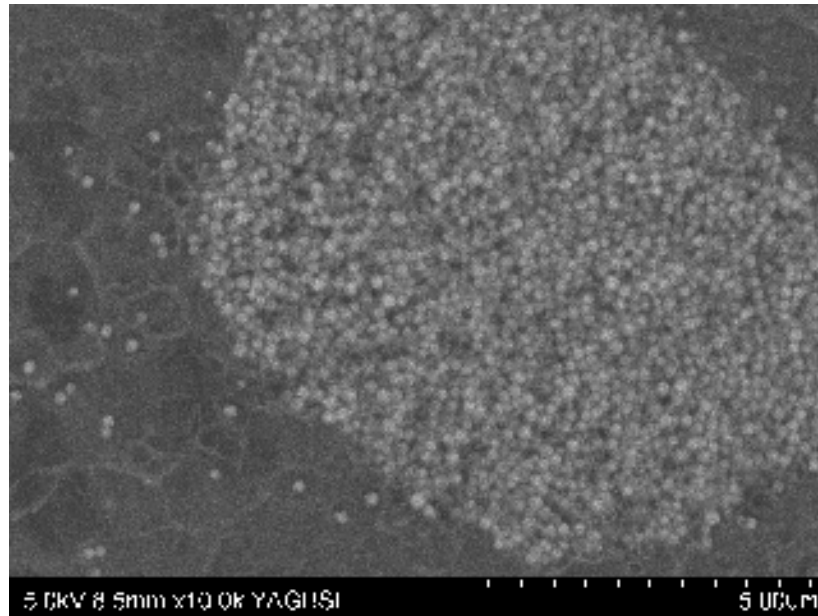
Ces images confirment la taille très homogène des nanoparticules mesurée par granulométrie, et leur forme sphérique. De plus, on constate l'excellente qualité de la dispersion, puisque la plupart de ces nanoparticules sont dispersées individuellement. On notera qu'aucune différence visible ne semble apparaître entre les composites réalisés avec les particules silanisées ou non, ni sur la quantité des gros agrégats, ni la qualité de la dispersion ou la taille et la forme des nanoparticules.



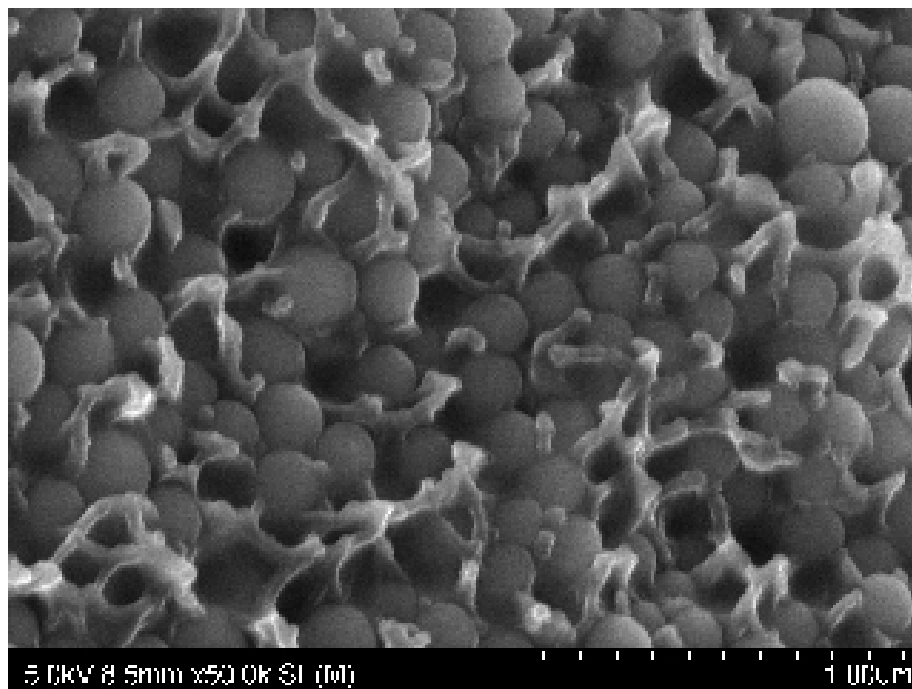
*Figure 15a : Cliché MEBHR de l'échantillon PMMA/SiO<sub>2</sub>-S 2%*



*Figure 15b : Cliché MEBHR de l'échantillon PMMA/SiO<sub>2</sub>-NS 2%*



*Figure 16a cliché MEBHR d'un agrégat de nanoparticules dans l'échantillon  
PMMA/SiO<sub>2</sub>-S 2%*



*Figure 16b cliché MEBHR d'un agrégat de nanoparticules  
dans l'échantillon PMMA/SiO<sub>2</sub>-S 2%*

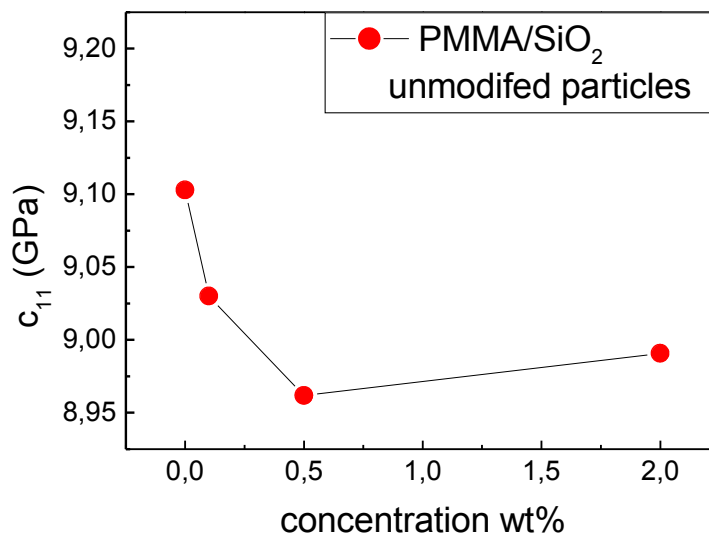
### **.3.3 Etude par spectrométrie Brillouin**

La spectrométrie Brillouin a été utilisée pour étudier l'évolution de la constante élastique  $c_{11}$  en fonction de la concentration en nanoparticules, et l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés mécaniques du nanocomposite. Pour réaliser cette étude, les échantillons ont été



polis double-face. La configuration utilisée est à nouveau la configuration 90A, décrite dans l'annexe B.

Les figures 17a et 17b montrent l'évolution de  $c_{11}$  pour les deux nanocomposites réalisés avec des nanoparticules non-traitées et traitées. La constante élastique semblent diminuer par rapport à la matrice pure pour les échantillons non-silanisés, et augmenter pour le échantillons silanisés. Il convient néanmoins d'être assez prudent sur ces résultats. Si nous les considérons comme significatifs, les variations sont ici assez faibles. Les variations de  $c_{11}$  au sein d'un même échantillon peuvent atteindre 1 à 1,5%. Les échantillons silanisés semblent présenter de meilleures liaisons particules/matrice, renforçant ainsi le matériau. Dans le cas des échantillons non-silanisés, si la diminution de  $c_{11}$  est très faible, on peut néanmoins conclure que les nanoparticules ne participent pas au renfort de la rigidité de la matrice.



*Figure 17a: évolution de  $c_{11}$  en fonction de la concentration en nanoparticules  
PMMA/SiO<sub>2</sub>-NS*

Il aurait été intéressant de compléter l'étude avec de plus forts taux de nanoparticules et d'autres échantillons d'une même série, afin d'affiner la reproductibilité, mais DGTec n'a pu nous fournir que cette gamme d'échantillons correspondant à un cahier des charges industriel.

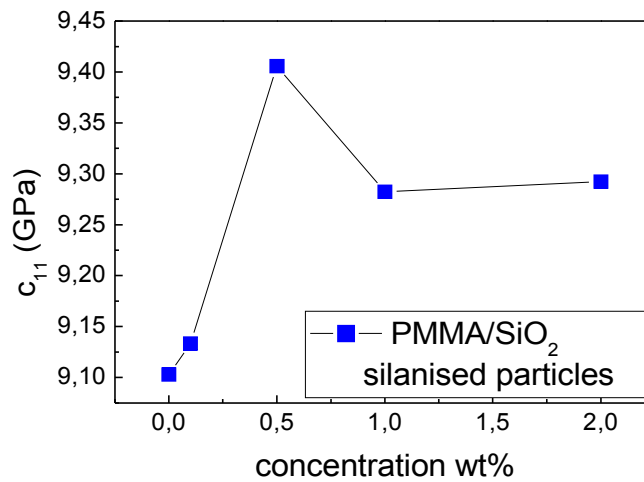


Figure 17b: évolution de  $c_{11}$  en fonction de la concentration en nanoparticules PMMA/SiO<sub>2</sub>-S

### .3.4 Tribologie

La spectrométrie Brillouin nous offre un accès direct aux constantes élastiques du matériau qui évoluent avec la charge en nanoparticules. Cependant, les nanoparticules peuvent également modifier les propriétés tribologiques du nanocomposite. Afin d'en évaluer les effets, des études de frottement et d'usure ont été réalisées sur les échantillons PMMA/SiO<sub>2</sub>-S et NS, sur des faces préalablement polies.

Les tests de frottement et d'usure ont été réalisés grâce à un système pin-on-disc (tribomètre CSM-Instrument). Une bille en acier inoxydable (60HRC) d'un diamètre de 6mm et d'une rugosité de surface de 0.02 $\mu$ m Ra, est placée à l'extrémité d'une pointe, en contact avec l'échantillon. Une force constante de 1N est appliquée sur l'échantillon en rotation. La trace d'usure est un cercle de 7mm de diamètre. L'humidité ambiante est de 45-55%. L'amplitude des variations saccadées de la force de friction (stick-slip) est mesurée tout au long du parcours de la bille sur l'échantillon. La distance totale parcourue est de 1km, ce qui correspond à 50000tours. A la fin du trajet, une image de la piste d'usure est réalisée par profilométrie. La profondeur d'usure ainsi que la présence de débris sont ainsi cartographiées.

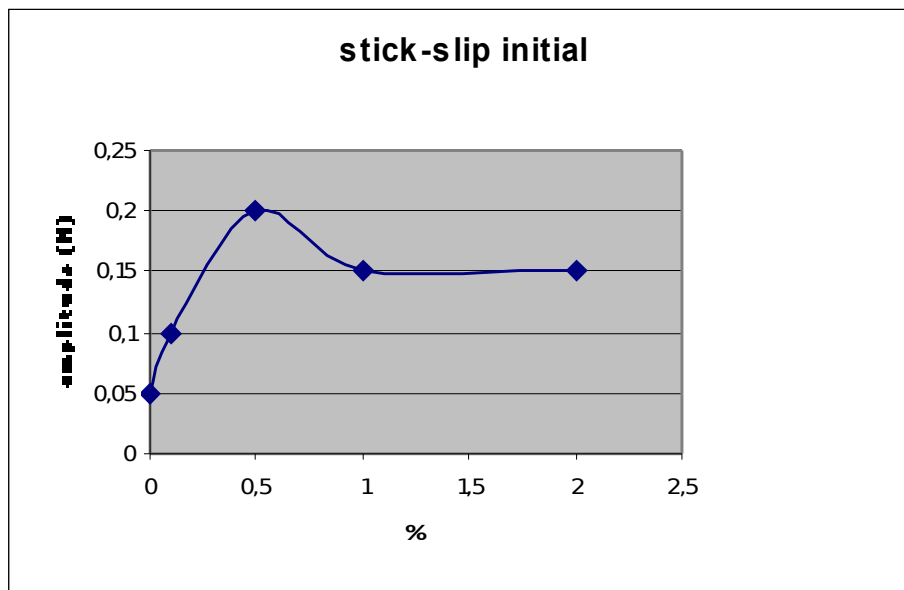
#### .3.4.1 Evolution du stick-slip à longue distance

La force de friction présente peu de variation pendant toute l'usure sur 1km, à la fois pour le PMMA pur et pour les deux séries d'échantillons avec des particules silanisées et non-

silanisées, avec une valeur moyenne sensiblement identique d'environ 0,6N. Mais si cette force de friction n'est donc pas un indicateur majeur de l'effet des nanoparticules, il n'en est pas de même en ce qui concerne le stick-slip, dont rendent compte les oscillations de la force de friction durant le test d'usure.

Le phénomène de « stick-slip » est un mouvement saccadé qu'on observe parfois entre deux objets en frottement. Il s'explique par une différence des valeurs des coefficients de frottement statique (ou d'adhérence) et dynamique (ou de glissement). La force à exercer pour déplacer un objet est proportionnelle à sa masse et à son coefficient de frottement approprié, selon que l'objet soit statique ou en mouvement. Si le coefficient de frottement statique est plus élevé que le coefficient dynamique, comme c'est généralement le cas, l'effort pour déplacer une masse initialement au repos est plus important que pour maintenir son mouvement. En considérant l'image classique d'une masse reliée à un élastique, l'élastique devra appliquer sur cette masse une force supérieure à la force d'adhérence de la masse pour la mouvoir. Lorsque cette force est atteinte, la masse accélère. Comme le coefficient de frottement dynamique est plus faible que le coefficient de frottement statique, la force de frottement de la masse en mouvement diminue. De plus, l'élastique se détend, et exerce donc une force de traction moindre sur la masse. Quand cette force est inférieure à la force de frottement dynamique, la masse ralentit, puis s'arrête. Si une force de traction constante est appliquée à l'élastique, un nouveau cycle reprendra. Cette description illustre ce qui se passe lorsque la pointe se déplace à la surface de l'échantillon. On observe un phénomène de stick-slip conduisant à une fluctuation de la force de frottement.

Au départ du test de friction, (figure 18) pour les nanocomposites réalisés avec des nanoparticules silanisées, l'amplitude du stick-slip suit la même évolution que la constante élastique mesurée par spectrométrie Brillouin, en fonction de la concentration en nanoparticules. En premier lieu, toutes les valeurs sont supérieures à celles du PMMA pur, en deuxième lieu, ces valeurs augmentent jusqu'à un maximum obtenu pour une concentration de 0,5% et en troisième lieu, une stabilisation est observée pour des concentrations supérieures à 1%.

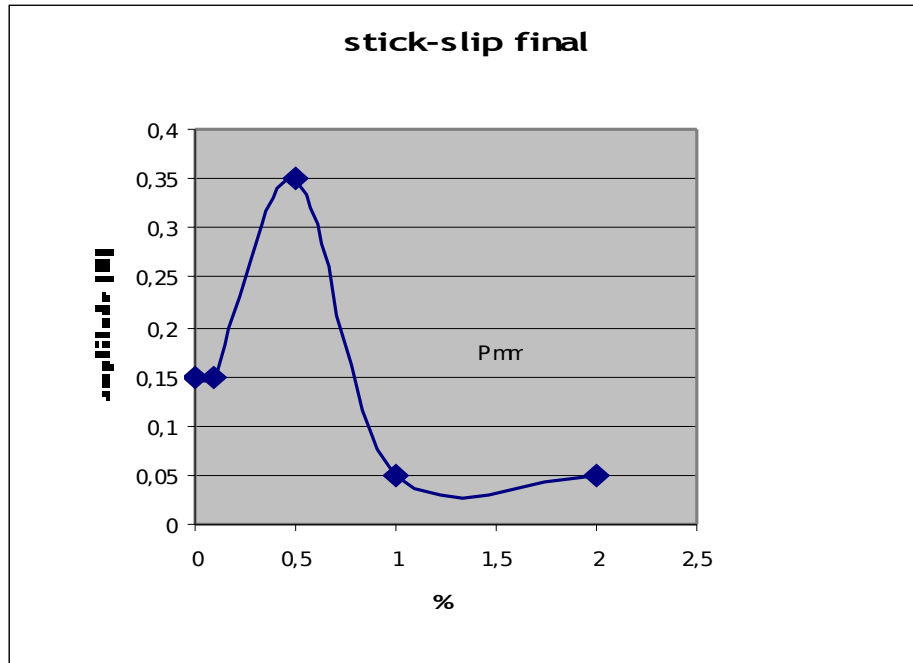


*Figure 18: évolution du stick-slip au départ du test en fonction de la concentration en nanoparticules, série PMMA.SiO<sub>2</sub>-S*

Ainsi, au début du test, c'est-à-dire avant l'apparition de débris, le stick-slip apparaît principalement dépendant des constantes élastiques du matériau. La similitude des évolutions de la constante élastique  $c_{11}$  et du stick-slip en fonction de la concentration peut s'expliquer par la corrélation entre la rigidité et le stick-slip. Plus le matériau est rigide, plus l'amplitude du stick-slip sera grande, c'est à dire plus l'écart entre les valeurs des coefficient d'adhérence et des coefficients de glissement sera grand, principalement à cause d'un faible coefficient de glissement à la surface les matériaux rigides. Par contre en fin de test d'usure (figure 19), l'apparition de débris est bien sûr à prendre en compte. Comme attendu ces débris cause l'augmentation du broutage pour le PMMA pur, ainsi que pour les échantillons silanisés à 0,1 et 0,5%.

Mais une caractéristique très intéressante est observée pour les échantillons silanisés avec une concentration plus élevée. Pour 1% et 2%, après une période de transition, la courbe de friction devient très homogène, avec une amplitude de stick-slip très basse ( $<0,05N$ ). On observe alors un glissement très homogène après la période de rodage, et même plus

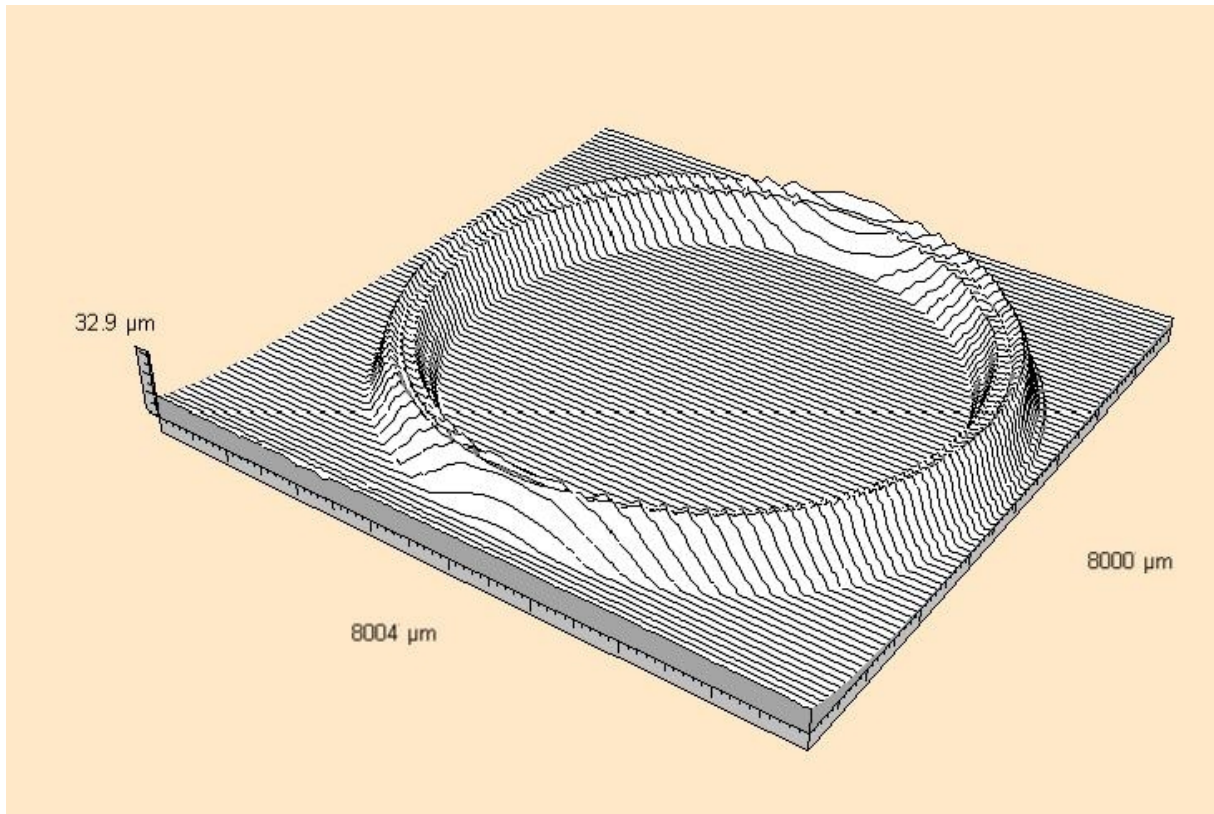
homogène que pour le PMMA pur. Il n'y a alors presque plus d'adhérence lorsque la pointe parcourt la surface de l'échantillon, se qui se traduit par un stick-slip très faible.



*Figure 19: Evolution du stick-slip à la fin du test en fonction de la concentration en nanoparticules, série PMMA.SiO<sub>2</sub>-S*

Ce glissement homogène est illustré par les images du profil de la piste d'usure (figure 23). Ces images révèlent une trace très lisse et régulière en profondeur, avec une absence de débris. C'est clairement l'absence de débris qui explique que l'amplitude du stick-slip soit si faible, plus faible que pour la matrice pure en fin de frottement : cette amplitude correspond en fait à celle observée pour la matrice pure au début du test, avant formation de tout débris.

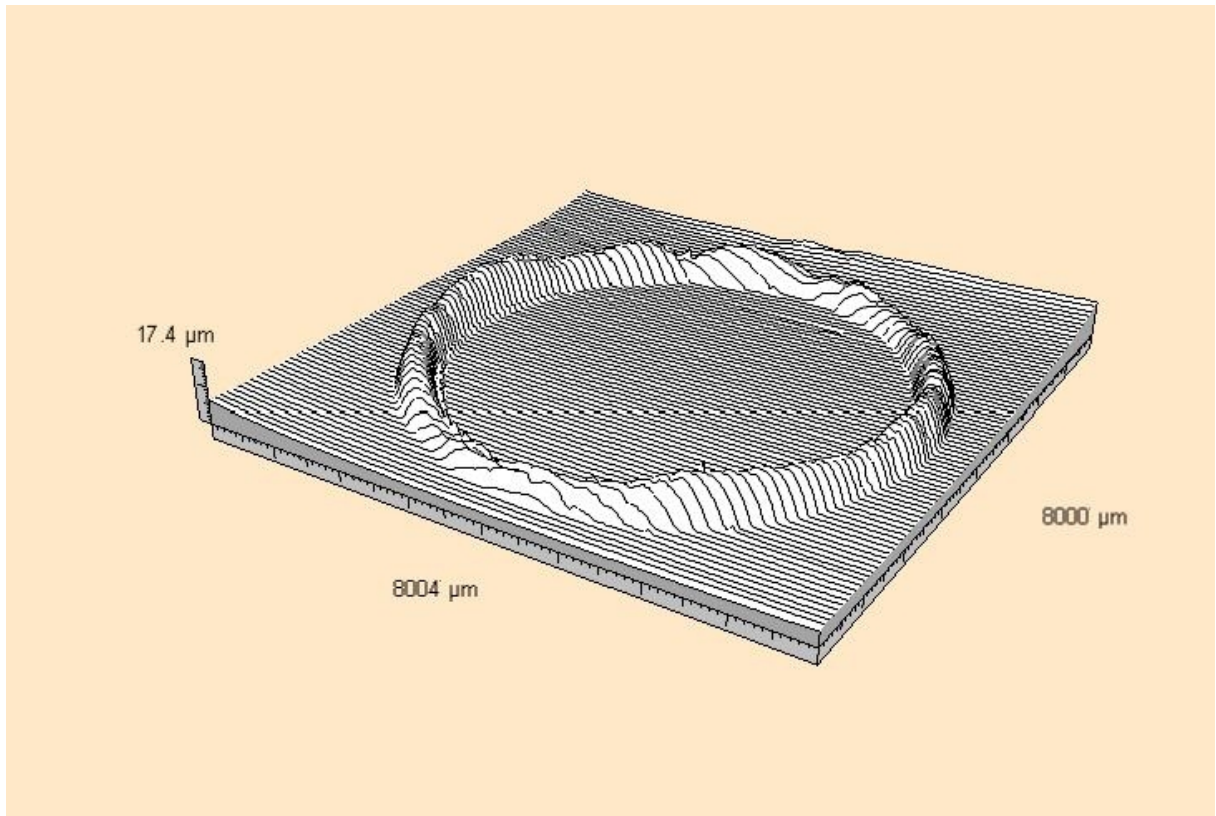
### .3.4.2 Profil d'usure



*Figure 20: profil inverse de la piste d'usure, PMMA/SiO<sub>2</sub>-S 1%*

On peut s'interroger sur l'origine de cette disparition des débris sur les nanocomposites suffisamment chargés en nanoparticules silanisées. Le rôle de renfort joué par les nanoparticules donne une grande cohésion à la matrice. La formation de débris, arrachés à la matrice, est alors limitée. Le glissement se fait alors de manière très régulière, avec un stick-slip très faible, diminuant encore la formation de débris. Ainsi, l'influence des nanoparticules silanisés sur la structure du polymère est suffisamment importante pour empêcher la formation de débris, et favorise une piste d'usure douce. Comme le stick-slip peut-être responsable du grippage, on peut conclure que la silanisation a une influence positive sur les propriétés de friction de ces échantillons.

Signalons que les amplitudes de stick-slip mesurées pour les échantillons non-silanisés sont plus chaotiques, mais les valeurs sont plus élevées que celles obtenues pour la matrice pure et les échantillons silanisés.



*Figure 21: profil inverse de la piste d'usure, PMMA/SiO<sub>2</sub>-S 1%*

On peut supposer que la fonctionnalisation des nanoparticules renforce la cohésion entre les particules et la matrice.

Dans le cas d'une matrice encombrée par des nanoparticules non-silanisées, moins liées au polymère car non-fonctionnalisées, la piste d'usure est plus chaotique. La profondeur d'usure n'est pas homogène sur la piste circulaire. Ceci reste valable pour les hautes concentrations. Les interphases et la matrice peuvent présenter une compatibilité moins bonne que dans le cas des échantillons silanisés, comme dans un matériau non-homogénéisé. L'usure crée alors des débris, malgré la présence des nanoparticules. La cohésion du matériau n'est pas renforcée comme dans le cas des échantillons silanisés. On observe alors la formation de débris, qui s'accumulent à certains endroits, et donnent un aspect chaotique à la piste d'usure.

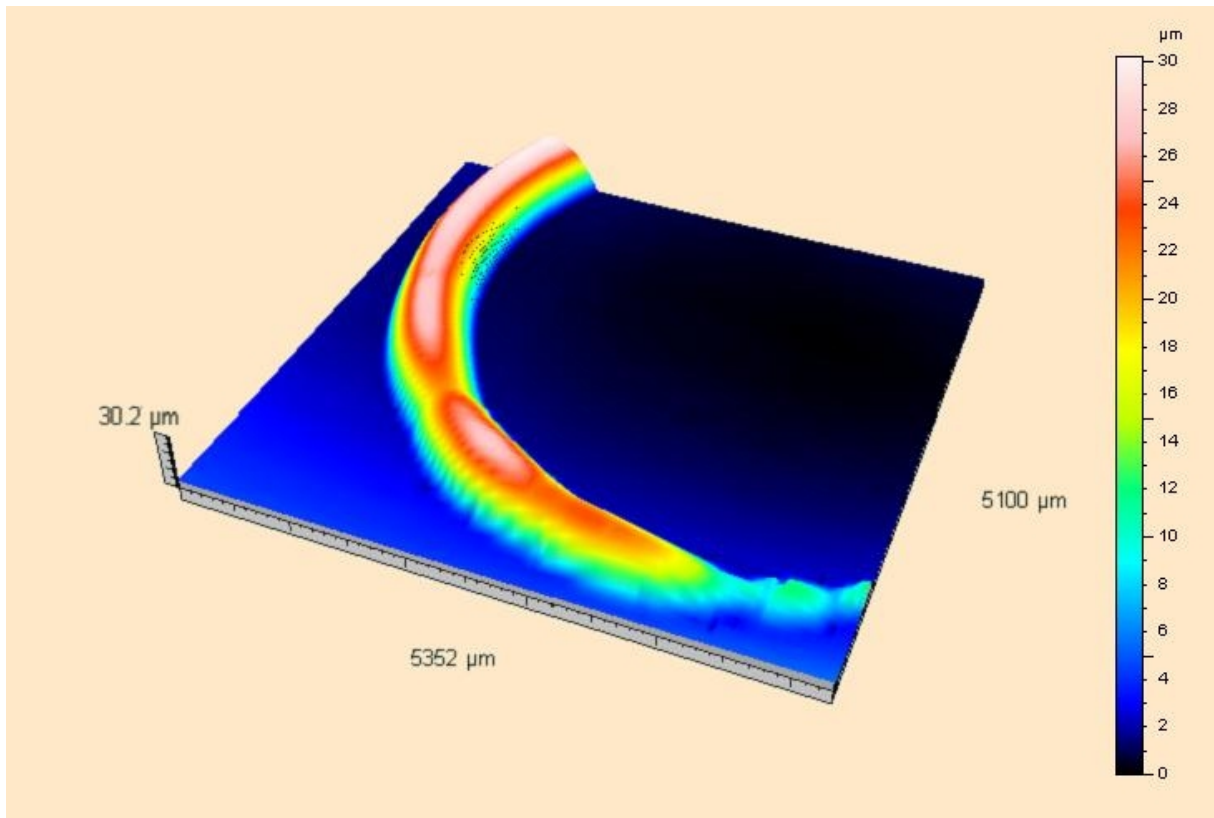


Figure 22: profil inverse de la piste d'usure, PMMA/SiO<sub>2</sub>-NS 2%

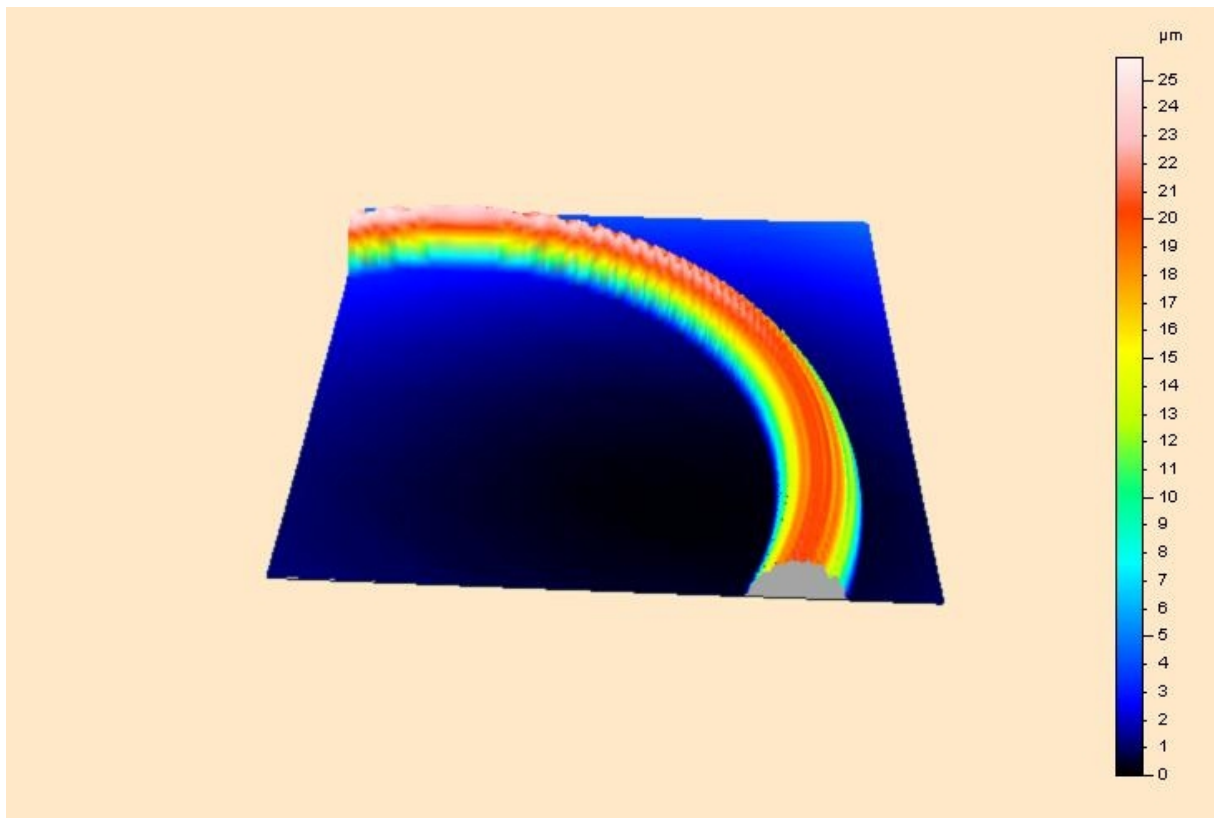


Figure 23: profil inverse de la piste d'usure, PMMA/SiO<sub>2</sub>-S 2%



En conclusion pour cette section, les deux types de nanocomposites PMMA/SiO<sub>2</sub> étudiés et élaborés avec et sans traitement de surface des nanoparticules, présentent l'un et l'autre une très bonne qualité de dispersion des nanoparticules dans la matrice. Par contre un clair effet du traitement des nanoparticules a été observé au niveau de la constante élastique  $c_{11}$ , par spectrométrie Brillouin, et au niveau des propriétés tribologiques par des expériences pin-on-disc.

Sur toutes les gammes de concentrations étudiées, la constante élastique est légèrement plus élevée que celle de la matrice PMMA pure pour les échantillons silanisés. La constante élastique  $c_{11}$  présente un maximum pour une concentration de 0,5%. Les échantillons non-silanisés présentent au contraire une constante élastique inférieure à celle de la matrice pure sur toute la gamme de concentration étudiée.

Des tests d'usure par un système pin-on-disc, et des analyses de la force de frottement et de la piste d'usure ont été réalisés. La force de frottement n'est presque pas modifiée par la présence des nanoparticules et leur traitement en comparaison de celui de la matrice pure. Par contre la présence de nanoparticules silanisées à une concentration de 1% et 2% réduit nettement le stick-slip par rapport aux nanocomposites non-silanisés, et même par rapport au PMMA pur. En liaison avec ce résultat, la piste d'usure est globalement homogène pour les échantillons silanisés, et chaotique pour les échantillons non-silanisés. Les nanocomposites silanisés ont ainsi un comportement proche de celui de la matrice pure, avec des propriétés mécaniques et tribologiques renforcées, renforçant de manière "homogène" la cohésion de la matrice alors que les nanocomposites non-silanisés se comportent comme un mélange plus "hétérogène" de nanoparticules et de PMMA.

## **Conclusion:**

Dans ce chapitre, différents systèmes nanocomposites massifs ont été étudiés. Dans un premier temps, nous avons réalisé nos propres matériaux nanocomposites à partir d'une matrice DGEBA et de nanoparticules d'alumine. Le protocole d'élaboration de nanocomposites fonctionnels par *pear-milling* a été développé avec succès pour un tel système. Le mélange nanocomposite élaboré présente une amélioration des propriétés mécaniques par rapport à la matrice pure et une bonne transparence, caractéristique d'une bonne qualité de la dispersion des nanoparticules dans la matrice.

La caractérisation mécanique par spectrométrie Brillouin rend compte des modifications des propriétés mécaniques du nanocomposite à l'échelle macroscopique. Cette technique, adaptée à l'étude de nanocomposites transparents, nous a permis de mettre en évidence différents comportements globaux selon les systèmes nanocomposites. Les trois systèmes nanocomposites présentés ont en effet un comportement mécanique différent. Le système DGEBA/alumine présente une exaltation de la constante élastique  $c_{11}$ , alors que le système PMMA/NTC voit au contraire cette même constante diminuer fortement de manière linéaire (jusqu'à 15%), malgré la très faible concentration en nanotubes (au maximum 0,048%). Le troisième système PMMA/SiO<sub>2</sub> présente quant à lui une plus faible variation de  $c_{11}$ , soit positive, soit négative, selon que les nanoparticules soient fonctionnalisées ou non. Ces différences de comportement sont expliquées par les volumes libres créés ou annihilés par la présence des nanocharges dans la matrice polymère. L'affinité entre les nanoparticules d'oxyde ou les nanotubes de carbone avec la matrice est ainsi différente dans chacun des trois systèmes. A l'échelle locale, dans les interphases, la rigidité du polymère est modifiée par les interactions avec la surface des nano-objets. La spectrométrie Brillouin rend compte de la rigidité globale du matériau, et donc de l'accroissement ou de la diminution de la rigidité dans la fraction volumique constituée par les interphases.

Les mesures de la température de transition vitreuse, qui est augmentée dans le cas du système DGEBA/alumine, mettent en évidence pour ce système des interactions fortes entre les nanoparticules et la matrice, capable de limiter les mouvements des molécules dans le milieu. Au contraire, cette température de transition n'est pas modifiée dans le cas des systèmes PMMA/NTC. Cela suggère au contraire de faibles interactions entre les nanotubes et les chaînes du polymère, malgré la fonctionnalisation de la surface des nanotubes, censée

accroître en particulier leur affinité avec la matrice. La dispersion visiblement imparfaite des nanotubes conduit à la présence de gros agrégats dans le nanocomposite, qui peuvent être à l'origine de la dégradation de la rigidité.

L'importance d'une fonctionnalisation efficace des nanoparticules est encore illustrée par le système PMMA/SiO<sub>2</sub>. Les deux séries de nanocomposites, dans lesquelles les nanoparticules sont ou non fonctionnalisées, présentent une rigidité dans un cas légèrement renforcée, dans le second légèrement altérée. Les images de microscopie électronique ne montrant pas de différences dans la dispersion des nanoparticules, c'est grâce à la fonctionnalisation de leur surface, modifiant l'interface particules/matrice que les propriétés globales du matériau sont améliorées. Les tests tribologiques démontrent pour leur part l'influence de la silanisation de la surface des particules sur la cohésion de la matrice et la production de débris, en plus des propriétés de frottement et usure renforcées.

## ***Références bibliographiques***

- 1 Wetzel B, Hauptert F, Zhang M Q. (2003) Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composites Sci. Technol.*; 63 (14) : 2055-2067
- 2 Iglesias, P., Bermúdez, M.D., Moscoso, W., Rao, B.C., Shankar, M.R., Chandrasekar, S. (2007) Friction and wear of nanostructured metals created by large strain extrusion machining *Wear*, 263 (1-6 SPEC. ISS.): 636-642
- 3 Ji Q L, Zhang M Q, Rong, Wetzel B, Friedrich K. Friction and wear of epoxy composites containing surface modified SiC nanoparticles. *Tribology Letters* 2005; 20 (2) : 115-123
- 4 J. K. Krüger, T. Britz, J. Baller, W. Possart, and H. Neurohr *Thermal Glass Transition Beyond theVogel-Fulcher-Tammann Behavior for Glass Forming Diglycidylether of Bisphenol A* 89, PRL, 28 **89**(2002)
- 5 R. Sanctuary, J. Baller, J.K. Krüger, D. Schaefer, R. Bactavatchalou, B. Wetzel, W. Possartf, P. Alnot *Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems* *Thermochimica Acta* (2006) 2 **445** 111-115
- 6 Krüger J K, Müller U, Bactavatchalou R, Mainka J, Gilow C., Possart W, Tschöpe A, Alnot P, Rouxel D, (2005) Sanctuary R, Wetzel B. The generalized Cauchy relation as an universal property of the amorphous state. *J. de Phys. IV.*; 129: 45-49
- 7 Bactavatchalou R, Alnot P, Baller J, Kolle M, Müller U, Philipp M, Possart W, Rouxel D, Sanctuary R, Tschöpe A, Vergnat C, Wetzel B, Krüger J K. (2006) The generalized Cauchy relation: A probe for local structure in materials with isotropic symmetry. *J. Phys.: Conf. Ser.* ; 40: 111-117
- 8 Krüger J K, Müller U, Bactavatchalou R, Liebschner D, Sander M, Possart W, Baller J, Rouxel D. (2005) Mechanical Interphases In Epoxies As Seen By Non-Destructive High Performance Brillouin Microscopy. In: Possart W, editor. *Adhesion - Current Research and Applications*, Weinheim : WileyVerlag,: 125-142

- 9 Yaping Zheng, Ying Zheng, Rongchang Ning, *Effects of Nanoparticules SiO<sub>2</sub> on the Performance of Nanocomposites*, Materials Letters **57** (2003) 2940-2944
- 10 R.Walter, K.Friedrich V.Privalko, A.Salvatori On modulus and fracture toughness of rigid particle filled high density polyethylene J Adhesion **64** (1997) 87-109
- 11 I.Isik, U.Yilmazer, G.Bayram Impact Modified Epoxy/Montmorillonite Nanocomposites: Synthesis and Characterization Polymer **44** (2003) 6371-6377
- 12 B.Guo, D.Jia, C.Cai, Effects of Organo-Montmorillonite Dispersion on Thermal Stability of Epoxy Resin Nanocomposites, European Polymer Journal **40** (2004) 1743-1748
- 13 H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*. Dover, New York, 1981
- 14 R. Bactavatchalou *in thesis* "Nanokomposite: Wirkung der lokalen Störungen auf das Materialverhalten" Universität des Saarlandes (2007)
- 15 J.K. Krüger, R. Holtwick, A. le Coutre, J. Baller, Nanostruct. Mater. **12** (1) (1999) 519.
- 16 H van Damme, *in Les nanosciences*, T2 M. Lahmani, C. Bréchnignac, Ph. Houdy, Belin, 2006
- 17 D.S. Fryer, P.F. Nealey et J.J. de Pablo, *Dependence of the glass transition temperature of polymer films on interfacial energy and thickness* Macromol., (2000) **33** 6439-6447,
- 18 M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature (London)*, **381**, (1996), 678-680
- 19 B. Vigolo, V. Mamane, F.Valsaque, T.N.H. Le, J. Thabit, J. Ghanbaja, L. Aranda, Y. Fort and E. McRae, *Evidence of sidewall covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes and its advantages for composite processing* Carbon (2009) **47** 411-419
- 20 E. Gorga, K.K.S. Lau, K.K. Gleason, R.E. Cohen, Journal of Applied Polymer Science 2006, **102**, 1413-1418.
- 21 A. Selmi, C. Friebel, I. Doghri, H. Hassis. Composites Science and Technology 2007, **67**, 2071-2084.
- 22 L. Zhu, K. A. Narh. Polymer International 2004, **53**, 1461-1466

- 23** Marcoux P R., Schreiber J., Batail P., Lefrant S., Renouard J., Jacob G., Alvertini D., Mevellec J. Y., *"A spectroscopic study of the fluorination and defluorination reactions on single-walled carbon nanotubes "* Phys. Chem. Chem. Phys. (2002), **4**, 2278
- 24** Pehrsson P. E., Zhao W., Baldwin J. W., Song C. H., Liu J., Kooi S., Zheng B *"Thermal Fluorination and Annealing of Single-Wall Carbon Nanotubes",* J. Phys. Chem. B (2003) **107**, 5690.







## **Chapitre III:**

# **NANOPARTICLES PIEZOELECTRIQUES**



# CHAPITRE III: NANOPARTICULES PIEZOELECTRIQUES

## *Introduction*

L'objectif de ces travaux de thèse est le développement de nanocomposites hybrides à propriétés piézoélectriques. Dans la suite de la thèse, le savoir-faire et les connaissances acquises lors de la réalisation de nanocomposites présentés précédemment ont été utilisés dans cette optique. Comme nous l'avons vérifié par nos essais de simulation au chapitre I, les propriétés piézoélectriques d'un nanocomposite peuvent être apportées par des nanoparticules. Si la matrice polymère est elle-même piézoélectrique, on peut espérer renforcer cette propriété, en plus, comme nous l'avons étudié au chapitre II, du renfort mécanique que peuvent apporter les nanoparticules d'oxyde.

Nous avons donc recherché des nanoparticules aux propriétés piézoélectriques, afin de les disperser dans une matrice polymère. Au départ de nos travaux, ce type de nanoparticules n'était pas disponible commercialement (et à notre connaissance toujours pas aujourd'hui). Nous nous sommes donc mis en relation avec plusieurs laboratoires pour en obtenir. Une première collaboration avec le NanoMaterial Research Group de l'Université de Technologie Belfort-Montbéliard a abouti à la synthèse de nanoparticules de PZT. Une seconde avec le laboratoire SYMME de l'Université de Savoie à Annecy a porté sur la synthèse originale de nanoparticules de iodate de fer- $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ , et enfin, une dernière collaboration a été menée avec l'équipe SOR du SRSMC de l'Université Henri Poincaré à Nancy, portant sur la synthèse de nanoparticules de niobate de lithium- $\text{LiNbO}_3$ . C'est pour la préparation et à la caractérisation de ce dernier type de nanoparticules que la part de mon travail dédiée aux nanoparticules piézoélectriques a été la plus importante.

### **.1 PZT**

Nous nous sommes d'abord tournés vers la synthèse de nanoparticules de PZT pour les excellentes propriétés ferroélectriques de ce matériau. Comme nous l'avons évoqué au chapitre I, sous forme massive le PZT est, avec le LN notamment, l'un des matériaux piézoélectriques les plus performants et les plus utilisées dans les applications industrielles. L'appellation PZT regroupe des céramiques de type  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . Elles possèdent une

structure cristalline de type pérovskite. Elles possèdent en générale un très fort coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  pouvant dépasser  $500\text{pm.V}^{-1}$ , et un très fort coefficient de couplage  $k^2$  de 0,60 [1]. Ces propriétés exceptionnelles sont exploitées dans des applications de transducteurs, de capteurs et d'actionneurs, que ce soit sous forme massive ou en couche minces. C'est pour ces raisons que nous nous sommes tout d'abord intéressés à ce matériau, sous forme de nanoparticules. Il existe quelques méthodes de synthèse, comme les procédés sol-gel [2], hydrothermal [3] ou précurseur métallique [4], les méthodes par ablation laser, ou les procédés plasmas étant utilisés pour l'élaboration de films minces. Les propriétés mécaniques, diélectriques et piézoélectriques de ces nanoparticules, varient en fonction de la composition et de la taille des nanoparticules ainsi que des procédés de fabrication. Un autre procédé couramment utilisé pour produire des nanoparticules à partir de poudres plus grossières [5-9], la mécanosynthèse, est apparu au début de nos travaux comme une solution possible pour répondre à notre cahier des charges pour la production de nanoparticules en quantité suffisante.

Dans cette étude, des nanoparticules de PZT ont donc été produites à partir de poudres de PZT micrométriques disponibles commercialement (PI Ceramic). Ces poudres ont été broyées afin d'en réduire la taille par mécanosynthèse. Les nanoparticules ont ensuite été caractérisées par MET pour en contrôler la taille après le broyage, ainsi que par diffraction X pour déterminer la phase cristalline à la fin du procédé de fabrication.

### **.1.1 Mécanosynthèse**

La production de nanoparticules par mécanosynthèse a été choisie pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il existait un savoir-faire unique en France dans ce domaine dans l'équipe du NanoMaterial Research Group d'Eric Gaffet à l'Université de Technologie Belfort-Montbéliard. Cette technique permet ensuite *a priori* la production d'une quantité suffisante de nanoparticules nécessaire à nos études dans un délai bref. Elle peut surtout se faire en présence d'une matrice liquide, une phase oligomère DGEBA par exemple, ce qui permettait d'espérer obtenir directement une phase nanocomposite homogène. Cette collaboration a par ailleurs permis d'améliorer notre connaissance des risques et des moyens de protection à mettre en œuvre pour la manipulation de nanoparticules, Eric Gaffet présidant alors le comité d'experts sur les nanomatériaux de l'AFSSET — agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail — ce qui a conduit notamment à la mise en place dans notre laboratoire d'une boîte à gants dédiée aux nanoparticules.

L'étape de mécanosynthèse a donc été réalisée par E. Gaffet (NanoMaterial Research Group, Université de Technologie Belfort-Montbéliard) à partir de poudres commerciales (PI Ceramics) d'une taille comprise entre  $0,4\text{-}0,7\mu\text{m}$ , broyées dans un *Fritsch planetary mill*,

modèle vario-mill P4 Pulverisette. Ce broyeur planétaire permet de choisir les paramètres indépendants de la fréquence et de l'énergie de choc, respectivement  $\omega$  et  $W$ . Il est également possible de choisir la durée du broyage  $\Delta t$ .

Plusieurs séries de nanopoudres ont été produites, utilisant des paramètres expérimentaux différents, les poudres commerciales étant broyées directement ou préalablement incorporées au sein d'une matrice oligomère DGEBA et broyées au sein de la matrice.

## **.1.2 XRD**

Les diagrammes de diffraction X des poudres micrométriques et des nanoparticules sont comparés figures 1 et 2. Le diagramme des poudres commerciales (figure 1) présente un mélange de deux phases cristallines distinctes, correspondant à deux phases ferroélectriques du PZT: l'une quadratique (P4mm), la phase pérovskite et l'autre rhomboédrique (R3m). Le diagramme de diffraction des particules obtenues après mécanosynthèse présente une seule phase cristalline la phase quadratique. La phase rhomboédrique a donc été éliminée au cours de la mécanosynthèse. Les spectres effectués sur les deux séries d'échantillons ne présentent pas de différence significative. Un élargissement des pics indique la petite taille des particules analysées. Ces pics révèlent également probablement la présence de contraintes au sein des particules. En se basant sur l'équation de Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos\theta} ,$$

où  $t$  est la taille de la cristallite considérée comme sphérique

$\varepsilon$  est la largeur intégrale du pic

$\theta$  est l'angle de diffraction

le calcul de la taille des nanoparticules montre une taille d'environ 10nm.

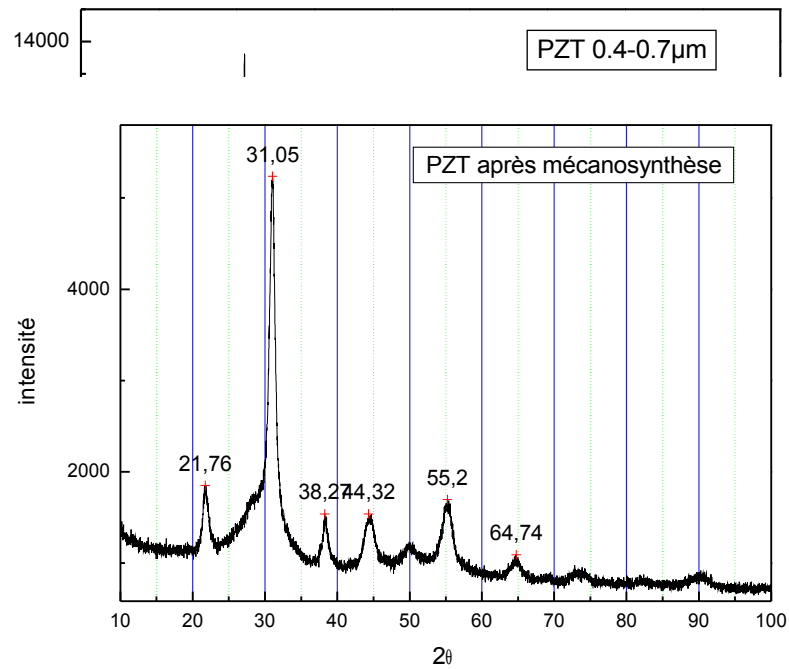


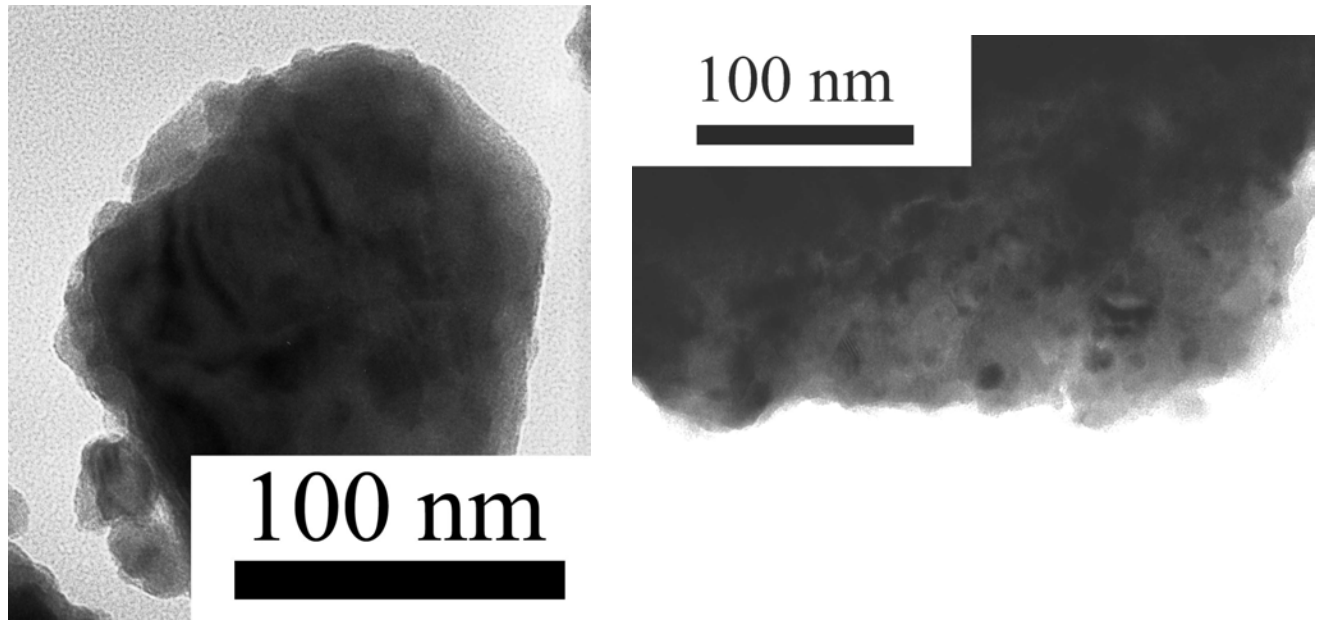
Figure 1 diagramme de diffraction X des poudres commerciales de PZT (PI Ceramics)

Figure 2: diagramme de diffraction X des poudres produites par mécanosynthèse.

### .1.3 MET

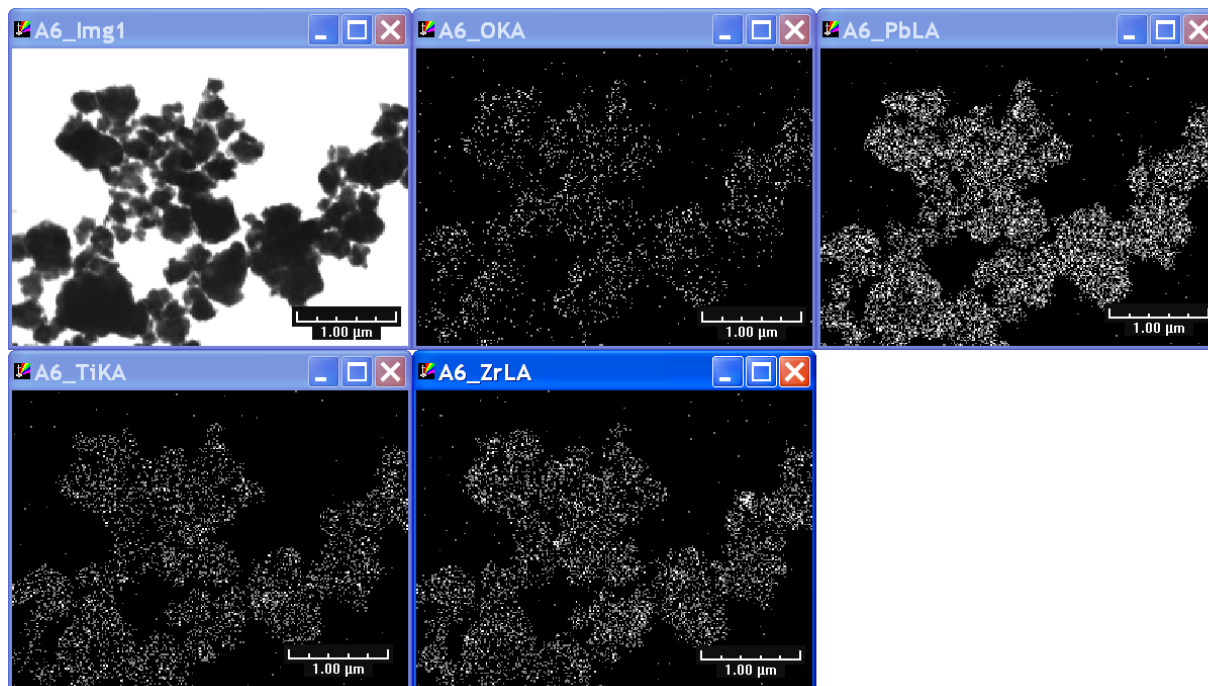
Les clichés MET ont été réalisés en parallèle sur les produits de la mécanosynthèse afin de confirmer la taille des nanocristaux. Les analyses ont été réalisées sur un appareil Philips CM20, avec un filament LaB<sub>6</sub>. La taille de ces nanoparticules observée est effectivement de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cependant, si les nanocristallites ont la taille recherchée

pour la réalisation de nanocomposites, elles apparaissent fortement soudées entre elles en des amas très compacts de quelques centaines de nanomètres (figure 3).



*Figure 3 cliché MET d'un agglomérat de nanoparticules de PZT produites par mécanosynthèse.*

L'analyse EDX (figure 4) montrant la répartition des différents éléments chimiques dans les nanoparticules ne permet d'observer aucun phénomène de ségrégation ou de concentration. La distribution quasi-homogène des éléments montre que les cristaux conservent une composition stœchiométrique homogène malgré le broyage.



*figure 4: cliché MET (en haut à d.) et imagerie réalisée par STEM montrant la répartition des différents éléments (O, Pb, Ti et Zr)*

Mais l'agglomération très forte des nanoparticules s'est avérée un obstacle insurmontable à la dispersion des nanoparticules dans la matrice. Des essais de dispersion dans la DGEBA ont été réalisés par le procédé mécanique utilisé pour obtenir avec succès des mélanges homogènes DGEBA/alumine (cf Annexe A). Par comparaison, dans le cas des nanoparticules d'alumine, le broyage des agglomérats par les micro-billes de zircon avait permis de réduire leur taille jusqu'à quelques dizaines de nanomètres, et d'obtenir un produit translucide. Dans le cas des nanoparticules obtenues par mécanosynthèse, les différents essais réalisés n'ont pas permis de séparer les nanoparticules ni même d'obtenir une réduction significative de la taille des agglomérats, qui semblent dans ce cas formés par soudage. On obtient malheureusement un résultat similaire, que les poudres commerciales soient broyées sèches ou en présence de la matrice de DGEBA.

Pour la suite de nos travaux, si les nanoparticules de PZT présentaient bien la bonne phase cristallographique liée aux propriétés piézoélectriques et même ferroélectriques, avec une taille de cristallites adaptée à la réalisation de matériaux nanocomposites, les liaisons très fortes constituant les agglomérats de nanoparticules rendaient la dispersion de ces dernières dans une matrice polymère quasi-impossible dans l'état de nos moyens. Cette problématique



de la dispersion des nanoparticules, essentielle pour la réalisation de nanocomposites, nous a amené à tenir compte de la nécessité de maîtriser la synthèse nos propres nanoparticules. Nos prospections dans ce domaine nous ont conduits à entrer en relation avec deux autres groupes de recherche possédant potentiellement le savoir-faire pour synthétiser des nanoparticules piézoélectriques.

## **.2 $Fe(IO_3)_3$**

Dans le cadre de la recherche de nanoparticules aux propriétés piézoélectriques, une collaboration a été développée avec une équipe du laboratoire SYMME, de l'institut Polytech' de l'Université de Savoie à Annecy (Dr. Y. Mugnier et R. Le Dantec, Pr C. Galez). Cette équipe maîtrisait la synthèse de  $Li(IO_3)_3$ , présentant des propriétés piézoélectriques et d'optique non linéaire, mais trop peu stable pour nos applications. Elle commençait alors l'étude de la synthèse de nanoparticules de iodate de fer,  $Fe(IO_3)_3$ . Ces nanoparticules, de part leur structure cristallographique, présenteraient aussi *a priori* des propriétés piézo- et ferroélectriques, ainsi que les propriétés d'optique non-linéaire, avec une stabilité bien supérieure. Cette combinaison de propriétés optiques et diélectriques font de ce matériau un bon candidat pour la réalisation de nanocomposites pour des applications dans les microsystèmes. Le protocole de synthèse des nanoparticules d'iodate de fer a été développé à Annecy en collaboration avec notre groupe à Nancy.

### **.2.1 Synthèse des nanoparticules d'iodate de fer**

Les nanoparticules sont synthétisées selon la méthode de base de co-précipitation décrite par Von Endrédy [11]. Du nitrate de fer ( $Fe(NO_3)_3$ ) est co-précipité avec de l'acide iodique  $HIO_3$  en solution aqueuse. Dans un premier temps, les deux réactifs sont dissouts dans de l'eau distillée et agités pendant 2h à température ambiante. Ensuite, la solution de nitrate de fer est ajoutée goutte à goutte dans la solution d'acide iodique, sous agitation forte. La réaction a lieu immédiatement pour former des agglomérats blancs qui, une fois dispersés, deviennent de couleur verte. Finalement, une suspension homogène est obtenue. Toute la réaction se déroule à température ambiante, à un pH de 1. Après chauffage à 80°C pendant 2 jours, la solution est filtrée et lavée 3 fois à l'eau distillée. La poudre jaune-verte obtenue est ensuite séchée sous flux d'air à température ambiante.

## **.2.2 Caractérisation**

Lors de la mise au point du protocole, une partie de la caractérisation des nanoparticules synthétisées au laboratoire SYMME d'Annecy a été réalisée à Nancy dans le cadre de notre travail de thèse, en particulier des analyses par microscopies électroniques, par diffraction des RX et spectrométrie Raman. L'imagerie AFM a été réalisée à Annecy.

### **.2.2.1 XRD**

La caractérisation par RX des poudres est effectuée par un appareil Phillips PW1050 en géométrie Bragg-Brentano avec une radiation  $\text{CuK}\alpha$ . Le diagramme montre que les poudres présentent une monophase cristalline (figure 5). La structure cristalline appartient au groupe  $P6_3$  [12]. Cette phase est attendue pour le iodate de fer. Elle est non-centrosymétrique, et implique la très probable piézoélectricité des nanoparticules. Un élargissement de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est néanmoins observé. Afin de déterminer la provenance de cet élargissement, la largeur à mi-hauteur a été tracée en fonction de la position des pics, après avoir été déconvoluée de la fonction de transfert de l'appareil, selon la formule de Williamson:

$$B\cos\theta = f(\sin\theta)$$

où B est la largeur corrigée à mi-hauteur, et  $\theta$  l'angle de diffraction, et f une fonction affine. La pente de cette droite représente les contraintes dans la maille cristalline. Le tracé de cette droite montre une pente quasi nulle, signe que les contraintes sont négligeables. L'origine de l'élargissement des pics provient donc de la réduction des dimensions des particules, et pas des contraintes internes des mailles dans les nanoparticules. Une estimation de la taille des particules donne une taille de l'ordre de 30-40nm. Le très bon accord entre les diagrammes de diffraction théorique et expérimental montre que les particules sont très bien cristallisées, et présentent clairement une seule phase.

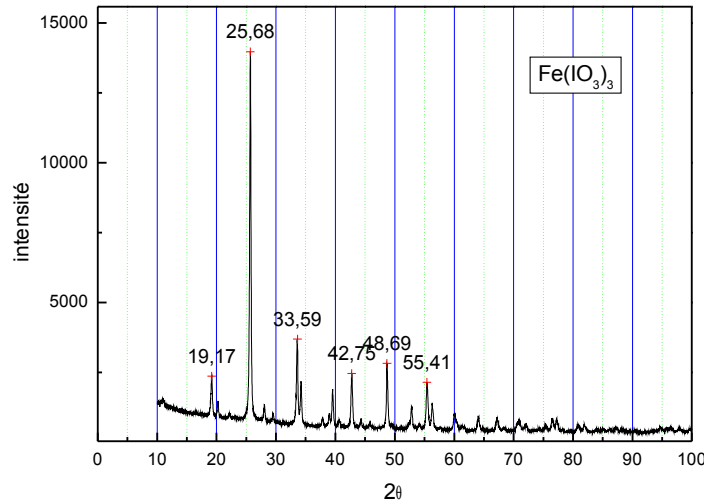


Figure 5: diagramme de diffraction X de nanoparticules d'iodate de fer.

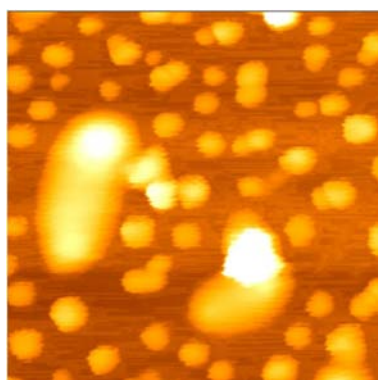
### .2.2.2 Spectrométrie Raman

Les mesures par spectrométrie Raman réalisées avec une diode laser de longueur d'onde 787nm, à une puissance de 30mW montrent un spectre en excellent accord avec le spectre théorique simulé. Dans la littérature, les quatre fréquences fondamentales de la pyramide des ions iodates ont été observées pour différents cristaux d'iodate en spectroscopie Raman. Les mesures permettent d'identifier les modes  $\nu_1$  à  $791\text{cm}^{-1}$  (étirement symétrique),  $\nu_2$  (torsion symétrique) à  $396\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$  (étirement asymétrique) à  $831\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_4$  (torsion asymétrique) à  $329\text{cm}^{-1}$ . Ces quatre vibrations fondamentales de l'ion iodate ont été observées dans d'autres travaux à des nombre d'ondes très proches ( $779\text{ cm}^{-1}$ ,  $395\text{ cm}^{-1}$ ,  $826\text{ cm}^{-1}$  et  $330\text{cm}^{-1}$ ) [13]. Une autre vibration est observée dans nos spectres à  $448\text{cm}^{-1}$ . Ce pic est identifié par Ristic *et al.* à  $451\text{cm}^{-1}$  comme une vibration Fe-O. Ces analyses démontrent que le iodate de fer synthétisé est d'une grande pureté.

### .2.2.3 AFM

Des images AFM ont été réalisées au SYMME sur les nanoparticules d'iodate de fer (figure 6). Ces mesures ont été réalisées en mode Intermittent-Contact sur un appareil Autoprobe CP research instrument (Veeco). Les images ont été effectuées après séchage à  $100^\circ\text{C}$  et filtrage à  $0.22\mu\text{m}$  des nanoparticules synthétisées déposées sur un substrat pyrolytique de graphite (HOPG). Les images montrent une faible distribution de la taille des particules, autour de 20nm. Cette taille est en accord avec les estimations de taille par diffraction de RX. Mais le

filtrage élimine la majeure partie des particules synthétisées, dont les images électroniques nous ont révélé la morphologie.



1 $\mu$ m\*1 $\mu$ m

*Figure 6: image AFM de nanoparticules de iodate de fer*

#### **.2.2.4 MET**

Les images de microscopie électronique à transmission ont été effectuées sur un appareil de type Philips CM20 avec filament de LaB<sub>6</sub>. Ces images montrent deux types de nanoparticules. Les premières sont de forme ronde, avec une taille de 20-30nm (figure 7), en bon accord avec les mesures RX et AFM. Les secondes nanoparticules présentent une forme d'aiguille, de 20-30nm de large, pour une longueur de 20 à quelques centaines de nanomètres. Ces nanoparticules ne sont pas visibles en AFM, puisqu'elles ont été éliminées par la filtration à 0,22 $\mu$ m. Une analyse complémentaire par EDX et STEM montre une bonne stœchiométrie et une distribution homogène de la composition des nanoparticules.

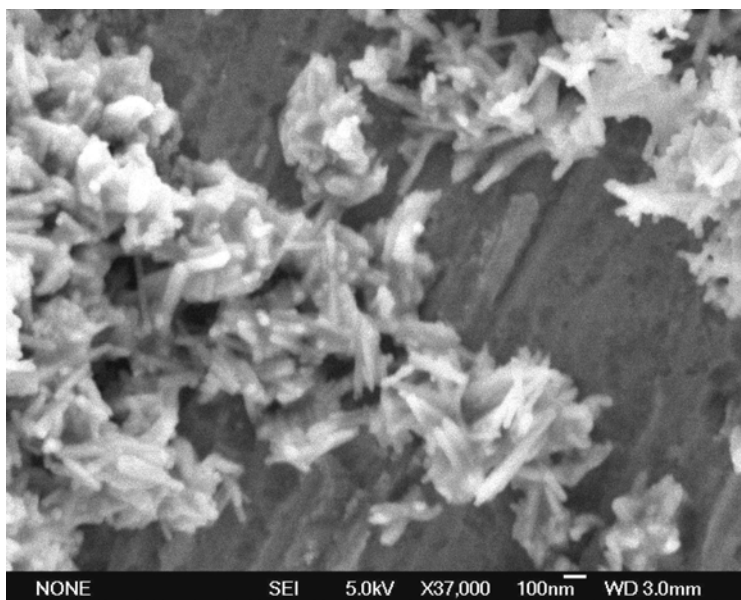


*Figure 7: cliché MET de nanoparticules de iodate de fer*

#### **.2.2.5 MEB**

Les images de microscopie électronique à balayage, effectuées sur un MEB à effet de champ Hitachi S-4800, des nanoparticules montrent aussi la prédominance des nanoparticules en forme d'aiguille. Ces nanoparticules sont fortement agglomérées (figure 8). La taille observée de ces particules est en accord avec les dimensions observées par MET. Suite à ces observations qui ont permis de mettre en évidence la forme d'aiguille inattendue des

nanoparticules, une amélioration du procédé de synthèse a été recherché afin de réduire le rapport d'aspect des nanoparticules de iodate de fer.



*Figure 8: cliché MEB d'un agglomérat de nanoparticules de iodate de fer*

Ces images MEB montrent de surcroît la forte agglomération des nanoparticules qui peut être, comme on l'a vu pour le PZT, un obstacle majeur à la réalisation de nanocomposites homogènes. C'est suite à ces informations qu'une approche par synthèse micellaire a été envisagée. La thèse de Latifa Houf, débutée en mai 2008 à Annecy s'est attachée à cette démarche. Des résultats récents et prometteurs, non présentés dans le cadre de cette thèse, ont montré la synthèse de nanocristallites beaucoup plus rondes avec des tailles de 10 à 20nm selon les conditions expérimentales, et obtenues dispersées dans des solutions micellaires.

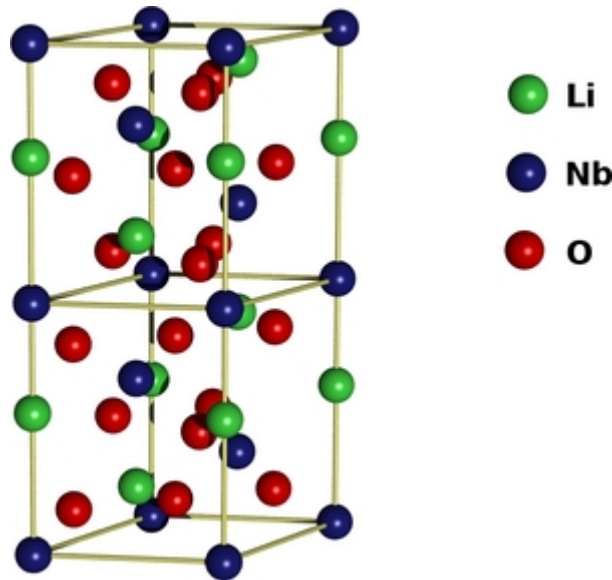
L'iodate de fer a ainsi constitué pour nos nanocomposites une première source de nanoparticules piézoélectriques, dont les propriétés d'optique non linéaire ont été confirmées à Annecy. Nos essais d'élaboration de nanocomposites ont été réalisés aux différents stades de mise au point du protocole de synthèse de ces nanoparticules.

### .3 $\text{LiNbO}_3$

Suite à l'expérience non-concluante d'élaboration de nanoparticules de PZT par mécanosynthèse, nous avons choisi d'aborder notre objectif d'élaboration de nanocomposites piézoélectriques avec deux types de nanoparticules en parallèle. Il s'agissait de prévenir les risques d'échec dans l'obtention de particules de caractéristiques adaptées, mais aussi de pouvoir envisager des approches différentes lors de leur incorporation dans la matrice, par exemple de façon covalente ou non.

Une collaboration a donc été initiée avec l'équipe SOR du Pr. Yves Fort dans le laboratoire voisin du SRSMC à l'Université Henri Poincaré – Nancy 1, en parallèle à la synthèse de nanoparticules de iodate de fer. Cette équipe de chimistes est spécialiste de la synthèse de nanoparticules métalliques et d'oxydes, même si elle n'avait encore jamais développé de matériaux piézo ou ferroélectriques.

Le type de nanoparticules que nous avons choisi de développer avec le Pr Fort est le niobate de lithium, matériau modèle sous forme massive, présentant de nombreuses propriétés et utilisé dans de nombreux domaines d'applications. La mise au point du protocole de synthèse ayant constitué une part importante de nos travaux, nous allons développer ce sujet un peu plus longuement.



*figure 9: structure du  $\text{LiNbO}_3$*

Le niobate de lithium,  $\text{LiNbO}_3$  (LN) présente une structure cristallographique trigonale (figure 9), de symétrie  $3m$ , appartenant au groupe d'espace ( $C_{3v}$ ). Son point de fusion est de  $1257^\circ\text{C}$ , et sa densité est de  $4.65\text{g.cm}^{-3}$ .

Sa structure cristallographique induit des propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Dans le cas du LN, les propriétés piézo- et ferroélectriques sont particulièrement importantes, avec une température de Curie de 1210°C. Si on ajoute à cela la vitesse élevée des ondes acoustiques de surface, le LN devient un matériau tout particulièrement indiqué pour les systèmes à ondes acoustiques de surface (SAW). A l'heure actuelle, des monocristaux orientés de LN sont utilisés comme substrat pour des systèmes SAW dans de nombreuses applications, dont :

- l'électronique avec notamment la réalisation de filtres haute-fréquence (GSM, WiFi...)
- les capteurs (pression, gaz...)
- les puces RFID
- la microfluidique

A ce premier groupe de propriétés viennent s'ajouter des propriétés optiques particulièrement intéressantes. Ce matériau est transparent pour des longueurs d'onde de 350 à 5200nm, c'est à dire du proche infrarouge aux UV, avec des indices de réfraction élevés. Le LN possède de plus de très bons coefficients d'optique non-linéaire et de couplage électro-optique et acousto-optique. C'est donc un matériau très utilisé pour les systèmes optiques, optoélectroniques, et acousto-optiques, et notamment dans les :

- doubleurs de fréquence laser ( $\lambda > 1\mu\text{m}$ )
- oscillateurs optiques paramétriques (OPO)
- systèmes QPM (Quasi Phase Matching)
- modulateurs électro-optiques
- Q-switch
- switch optiques pour lasers
- modulateur pour fibres optiques ou fibres optiques modulables
- guides d'ondes optiques
- cellules de Pockels
- filtres modulables
- ...

Par ailleurs, sa résistance aux dommages optiques peut être augmentée par dopage de MgO ou ZnO, sans que ses propriétés électro-optiques n'en soient sensiblement affectées. Il possède encore des propriétés de photoréfractivité, à laquelle le matériau est très sensible, ce qui en fait un bon candidat pour des applications de stockage optique. Ces très nombreuses propriétés, qui peuvent être combinées entre elles, offrent une très large variété d'applications, et en fait l'objet de très nombreux travaux de recherche.

Sa synthèse à l'état massif monocristallin se fait industriellement par le procédé de Czochralski, classiquement utilisé pour la synthèse de monocristaux semi-conducteurs et



notamment pour la réalisation de wafers de silicium. Il est ainsi possible de réaliser des wafers de LN. Cependant, les monocristaux de LN restent relativement fragiles et ne peuvent être utilisés facilement pour des micro/nanocapteurs.

L'intérêt scientifique et industriel que présente le LN et pour le développement de nouveaux matériaux ont généré l'intérêt de plusieurs laboratoires pour la synthèse de nanoparticules de LN. La production de nanoparticules de niobate de lithium est relativement récente, surtout dans des domaines de taille de particules inférieures à 100nm. Elle reste aujourd'hui encore cantonnée à une production de recherche. A notre connaissance, à l'issue de cette thèse aucune poudre de niobate de lithium ferroélectrique de taille inférieure à 100 nm n'est encore sur le marché.

Un enjeu de la production de nanoparticules de niobium de lithium est le contrôle de la composition, de la structure et de l'homogénéité des particules. Ceci suppose de produire nos propres nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$ , de les caractériser et de les adapter à nos besoins. Un procédé de fabrication a été développé au SOR pour la réalisation de particules de LN stœchiométriques, homogènes et nanométriques.

### **.3.1 Les différentes voies de synthèse de nanoparticules**

Selon les caractéristiques recherchées des nanoparticules synthétisées, telles que par exemple la taille désirée ou l'environnement (poudre sèche, en solution, produites *in situ* dans une matrice...), différentes méthodes de synthèse peuvent être utilisées. Le choix de cette méthode doit aussi prendre en compte d'autres critères, comme la nature du matériau (les méthodes ne sont pas adaptées à tous les types de matériau), la quantité de particules produites (l'ablation laser produit des quantités très faibles), la nécessité ou au contraire l'impossibilité d'effectuer un recuit... Ces différentes méthodes sont, de part ces nombreuses spécificités, difficilement classifiables, mais le paragraphe suivant donne une liste non exhaustive des approches aujourd'hui développées pour le niobate de lithium:

#### **.3.1.1 Voie aqueuse**

Une première voie est la synthèse par voie aqueuse [14,15]. Tous les précurseurs de départ sont des sels ( $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ,  $\text{Li}(\text{OEt})_5$ ,  $\text{LiNO}_3$ ...). L'acide malique est souvent utilisé dans ces procédés. Grâce à l'ammoniac, il est déprotoné pour être rendu soluble dans l'eau. Par la suite, un sel de lithium est introduit, comme le  $\text{LiCl}$ , puis un traitement en température, autour

de 350°C est appliqué pour former le LN. Une calcination à haute température (650°C) est cependant nécessaire pour éliminer les traces de carbone dans le composé obtenu.

### **.3.1.2 Voie sol-gel :**

Une autre voie, fréquemment utilisée pour la synthèse de nanoparticules est la voie sol-gel [16]. Des ethoxydes de lithium et niobium sont mélangés dans l'éthanol. Après hydrolyse partielle à l'eau, des hydroxy-alkoxydes se forment. Après condensation des hydroxy-alkoxydes, un gel polymérique se forme avec des liaisons métal-oxygène. Le gel est chauffé puis calciné à une température supérieure à 400°C pour produire des nanocristaux. Un traitement de surface par silanisation est parfois ajouté au cours du procédé de synthèse pour stabiliser les nanoparticules et limiter la croissance cristalline pendant la calcination. Ce silane ne contamine pas les cristaux, qui atteignent en fin de fabrication une taille de 40-100nm. Cependant, les alkoxydes de Nb sont chers, très sensibles à l'humidité, et inflammables.

### **.3.1.3 Voie hydrothermale :**

Une voie hydrothermale pour la synthèse de nanoparticules est également utilisée [17]. Le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est souvent utilisé comme source de Nb. Le LiOH ou le  $\text{LiNO}_3$  sont des sources de lithium utilisées pour ce procédé. Les réactifs sont introduits dans un autoclave, en solution aqueuse ou d'ammoniaque, puis la réaction a lieu à une température d'environ 250°C pendant 24h à 150h selon les réactifs introduits. A la fin de la réaction, les particules de  $\text{LiNbO}_3$  présentent une taille pouvant descendre jusqu'à 100nm.

### **.3.1.4 Ball milling :**

La synthèse par *ball milling* [16-18] est souvent utilisée pour la production de nanoparticules céramiques, et en particulier de  $\text{LiNbO}_3$ . Des cristaux micro ou millimétriques sont introduits dans une enceinte et broyés à grande vitesse par des billes de quelques centimètres de

diamètre en acier ou autres matériaux durs pour éviter la contamination des produits. Après plusieurs heures (jusqu'à 20h ou plus), la taille des grains est réduite selon les matériaux. Un broyage plus long ne diminue plus la taille des grains une fois que la taille minimale est atteinte. La taille de grains minimale atteinte est de l'ordre de 20nm pour des nanoparticules de LN. C'est le principe de la mécanosynthèse que nous avons essayé sur PZT, et qui laisse une grande proportion de nanostructures agglomérées par soudage.

### **.3.1.5 Synthèse directe dans une matrice**

Une autre voie de synthèse consiste à synthétiser in situ les nanoparticules dans une matrice [19-20]. On procède ainsi à une synthèse semblable à une synthèse sol-gel dans une matrice polymère, en un film mince, déposé par exemple sur une grille de MET. Les particules de  $\text{LiNbO}_3$  peuvent prendre différentes formes, selon les conditions de cristallisation, comme une forme de plaquettes de 1  $\mu\text{m}$  de large pour une épaisseur de quelques centaines de nanomètres. Il est également possible d'effectuer la synthèse des nanoparticules dans une matrice mésoporeuse, comme dans un sucre, ou une matrice mésoporeuse de charbon actif ou polystyrène. Une synthèse par voie aqueuse ou autre a alors lieu dans la matrice. Le chauffage est nécessaire (220°C pour la matrice sucre, 120°C pour les autres) pour que la réaction ait lieu. La matrice est ensuite dégradée par calcination (de 530 à 600°C), et les particules d'une taille de 30-70nm sont récupérées.

### **.3.1.6 Autres méthodes**

On peut noter qu'il existe également d'autres méthodes de production physique, comme l'ablation laser, qui consiste à irradier à l'aide d'un laser pulsé de forte puissance des cristaux de LN en poudre micrométriques pour les casser, et créer des nanoparticules. Il existe aussi des techniques de dépôt plasma, utilisées en particulier pour la réalisation de films minces.

## **.3.2 Choix de la méthode**

La méthode développée dans le cadre de notre travail de thèse dans le groupe Synthèse Organométallique et Réactivité (SOR) du SRS MC, pour la synthèse de nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$ , est une méthode par synthèse organométallique. Cette méthode a déjà été utilisée au

SOR pour la synthèse de nanoparticules métalliques et semi-métalliques (Ni, Pd, Sb, Sn, Bi, SnSb) [21,22], d'une taille inférieure au nanomètre. Elle consiste en la réduction induite par NaH ou LiH de sels métalliques commerciaux, en milieu organique. Une simple oxydation à l'air a montré la formation d'une suspension stable d'oxydes nanométriques. Le principal avantage de cette méthode est le contrôle de la taille (très petite) et des propriétés de surface des nanoparticules. Il est ensuite toujours possible de les faire croître jusqu'à la taille recherchée, selon les applications désirées (photoluminescence, ferroélectricité, catalyse, optique non-linéaire...). Cette méthode propose de synthétiser des nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$  par une approche bottom-up, là où d'autres méthodes, comme la mécanosynthèse, ont une approche top-down. Le diamètre des nanoparticules est généralement contrôlé par des interactions hydrophobes et des répulsions stériques à courte portée dues à la stabilisation induite par les alkoxydes ou le solvant. Ajuster le temps de réaction et la température peut permettre un contrôle de la taille des nanoparticules.

Un autre intérêt du procédé induit par NaH ou LiH est le contrôle de la composition d'espèces polymétalliques, comme l'a montré la synthèse de nanocomposites Al-Pd ou Ni-Al [16-19]. Cette méthode ne demande pas de température élevée pour la production de nanoparticules. De plus, la synthèse se passant en milieu organique, il est envisageable d'y introduire un surfactant, afin de limiter l'agglomération des nanoparticules. Enfin, cette méthode permet également la synthèse de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , utilisé en catalyse. Pour les applications catalytiques, la très faible taille des nanoparticules est un facteur déterminant pour leur efficacité.

En fait, par cette méthode, il est possible de créer une variété de nanoparticules de type  $\text{MNbO}_3$ , où M est un alcalin (Li, Na, K...). Tous ces composés présentent des structures piézoélectriques et ferroélectriques très intéressantes. Cependant, la réactivité des composés avec l'eau au cours de la réaction augmente dramatiquement lorsque l'on descend dans la classification périodique, jusqu'à devenir explosive. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes donc limités à  $\text{LiNbO}_3$ , matériau le plus répandu et le mieux connu de cette famille, pour nos applications piézoélectriques.

### **.3.3 Mise au point du protocole**

Au cours des premiers essais, un sel de  $\text{NbCl}_5$  a été réduit par adjonction de LiH dans du tetrahydrofurane (THF), porté à sa température de reflux ( $65^\circ\text{C}$ ), pendant 48h, le LiH en excès étant ensuite hydrolysé avec du méthanol. Par cette opération le THF, dont le cycle s'ouvre pour former un éther-couronne, vient constituer une couche organique protectrice autour des nanoparticules produites. Ces particules présentent comme attendu une taille nanométrique, et sont à ce stade composées majoritairement de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , avec cependant une quantité non négligeable de  $\text{NbCl}_5$  non réduit. Cependant, les nanoparticules ainsi formées ne

contiennent que peu ou pas de  $\text{LiNbO}_3$ . En changeant le solvant réactionnel par du toluène, avec une température de reflux plus importante ( $110^\circ\text{C}$ ), la réduction de Nb devient complète. Après oxydation à l'air, l'hydrolyse du LiH en excès par de l'eau au lieu du méthanol permet de produire des nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$ . Après recuit à  $550^\circ\text{C}$  pendant 3h, puis refroidissement lent, on obtient des nanocristallites présentant les clichés de diffraction X du niobate de lithium massif. L'imagerie MET permet de mesurer la taille de ces nanoparticules, autour de 50nm. Par la suite, la durée de recuit a pu être ramenée à 1h sans changements observables de la morphologie ou de la composition des nanoparticules.

### .3.4 Protocole retenu

Le protocole retenu présente plusieurs étapes résumées par le schéma suivant (figure 10). A l'étape de réduction des sels métalliques en métal 0 et l'oxydation spontanée et contrôlée du niobium succède l'hydrolyse du LiH en excès qui se lie avec le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  afin de former du  $\text{LiNbO}_3$ . Ce dernier composé est ensuite recuit afin de former des cristallites de dimensions nanométriques.

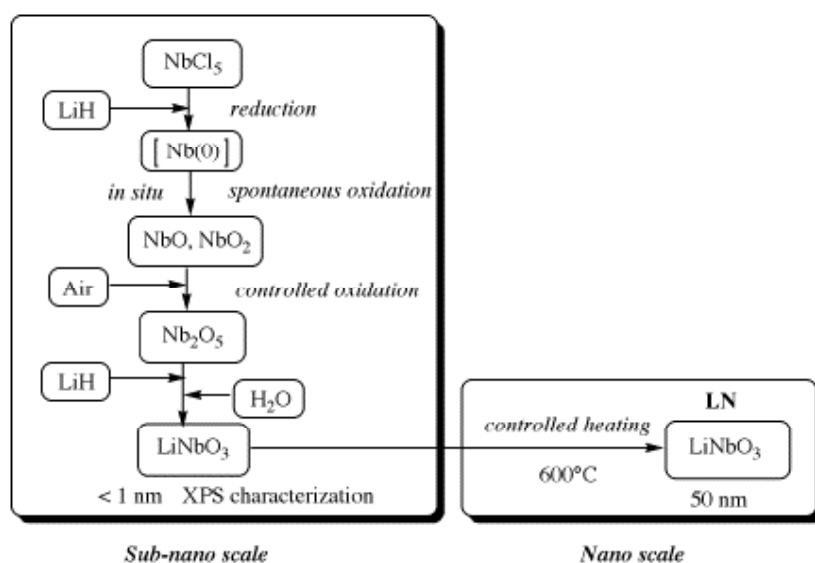
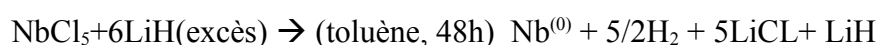


Figure 10: schéma des différentes étapes de production des nanoparticules de niobate de lithium.

#### .3.4.1 Réduction du Nb(V) en Nb(0)



Le montage se compose d'une colonne de refroidissement, d'une sortie vers une colonne d'eau permettant la mesure du volume de gaz dégagé lors de la réaction, et d'un système relié soit à

une pompe à palette, permettant la mise sous vide primaire, soit à un ballon d'argon, pour le travail en atmosphère inerte contrôlée. Le quadricol dans lequel a lieu la réaction est placé sous une colonne de refroidissement. Une atmosphère d'argon est introduite au dessus du quadricol pour limiter les réactions entre le  $\text{NbCl}_5$  et l'air (figure 11).

En pratique, on pèse la quantité de  $\text{NbCl}_5$  nécessaire (de l'ordre de quelques grammes) que l'on place dans le quadricol avec un barreau magnétique. Le quadricol est installé sous la colonne de refroidissement, puis on fait le vide dans le montage. Ensuite, on introduit de l'argon dans le montage, puis on répète l'opération deux fois. Le toluène anhydre est introduit à travers un septum. La quantité de solvant dépend de la quantité de réactif. La solution prend immédiatement une couleur rouge foncée. On refait le vide pour dégazer le toluène, puis on remet le montage sous atmosphère d'argon, comme précédemment.

La quantité de  $\text{LiH}$  est ensuite pesée, puis ajoutée grâce à une ampoule d'ajout solide. Le quadricol est enfin chauffé à température de reflux du toluène ( $110^\circ\text{C}$ ). Le contrôle du volume de gaz dans la colonne d'eau permet de suivre l'évolution de la réaction. Celle-ci commence dès que le mélange réactif est à température. Cependant, l'étanchéité imparfaite du montage vis-à-vis de  $\text{H}_2$  ne permet pas une étude quantitative de l'avancée de la réaction par mesure du dégagement d'hydrogène. La réaction s'opère pendant 48h.

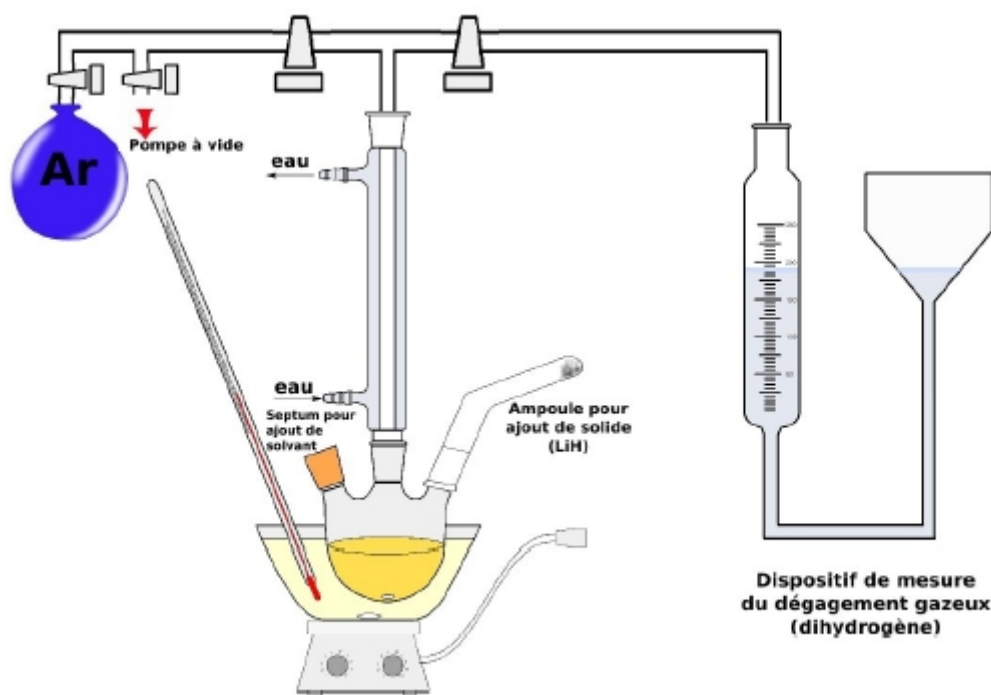
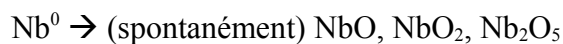


Figure 11: schéma du dispositif expérimental

### **.3.4.2 Hydrolyse du LiH en excès**

Après 48h de réaction, le contenu du quadricol est transvasé dans un ballon. Le toluène est retiré à l'évaporateur rotatif. Il reste une poudre de couleur grise. Après cette opération, la poudre restante contenant le LiH s'oxyde à l'air pendant 48h.



A la fin de ces 48h, le LiH restant est hydrolysé avec de l'eau. Le ballon est placé dans un bain de glace, cette réaction étant particulièrement exothermique.



Remarque : Si l'hydrolyse est réalisée avec du méthanol au lieu de l'eau (hydrolyse plus douce), on produit des nanoparticules de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### **.3.4.3 Lavage**

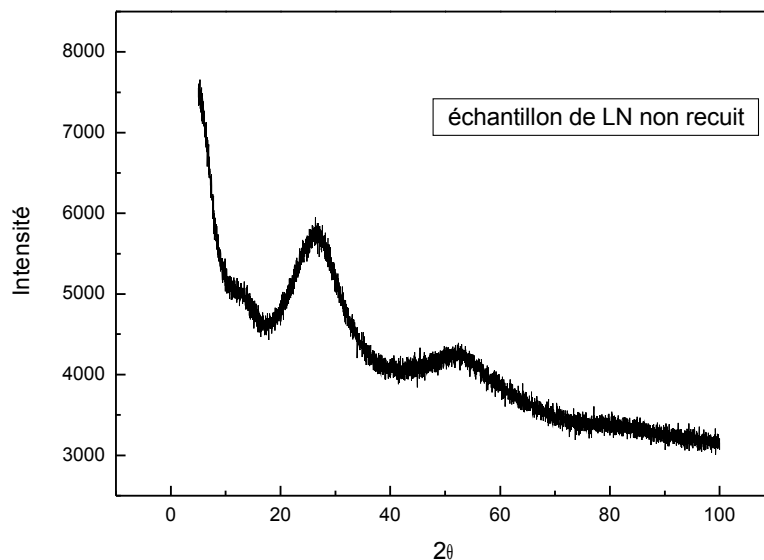
Il est ensuite nécessaire de laver les poudres pour éliminer le sel de LiCl présent. Pour cela, les poudres sont centrifugées dans des tubes remplis d'eau désionisée, à 3000tr/min, pendant 15 min. On retire le surnageant, on rajoute le volume d'eau, puis on répète l'opération plusieurs fois. Les poudres sont ensuite séchées dans une étuve à 75°C. Après lavage, la poudre présente une couleur brun clair.

### **.3.5 Caractérisation des poudres synthétisées**

Afin de contrôler le produit de chaque étape de synthèse, ainsi que le produit final, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre. La diffraction X permet d'identifier le produit obtenu à la fin du processus, et de caractériser sa pureté. L'imagerie à transmission et à balayage permet de connaître précisément la répartition en taille et la morphologie des particules produites. La spectrométrie de photoélectron (XPS) est utilisée à chaque étape de synthèse pour caractériser les produits de réaction. Les mesures ATD sont utilisées pour déterminer les températures de transition et de cristallisation.

### 3.5.1 XRD

Avant recuit, les poudres sont broyées dans un mortier avant d'être analysées par diffraction X. Le diagramme obtenu est comparé à une simulation (réalisée avec le logiciel FullProf) où la position et l'intensité des raies sont calculées à partir des paramètres de maille. La largeur à mi-hauteur des pic de diffraction est exploitée pour estimer la taille des particules par la formule de Scherrer, par le même logiciel. La validité de cette formule est cependant discutée pour des tailles de particules inférieures à 100-150nm, et elle ne fournit donc qu'une estimation de la taille des particules. Avant recuit, les diagrammes présentent deux larges bandes, dont il est difficile d'extraire une information sur les poudres obtenues (figure 12). Le matériau peut être amorphe, ou encore présenter une taille de cristallites extrêmement petite, inférieure au nanomètre.

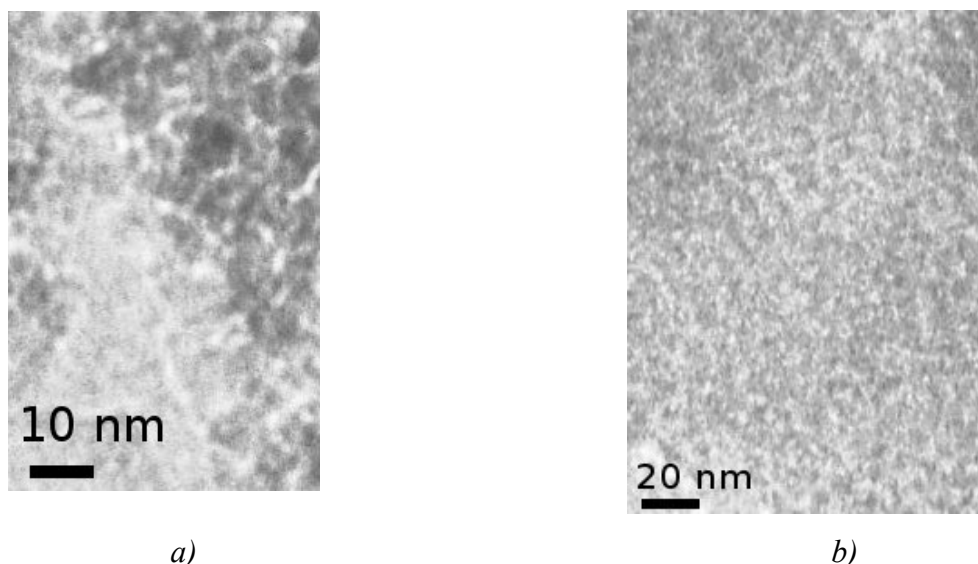


*Figure 12: diagramme de diffraction X des nanoparticules de niobium de lithium après synthèse*

### 3.5.2 MET

La microscopie électronique à transmission a été utilisée sur le mélange réactionnel (avant l'étape d'hydrolyse) et sur les poudres avant recuit (figure 13). Une goutte du mélange réactionnel après la première phase de la réaction est déposée, dans une goutte de toluène, sur une grille de cuivre avec membrane de carbone. L'appareil utilisé est un Phillips CM20 avec une cathode de  $\text{LaB}_6$ , fonctionnant à 200kV.

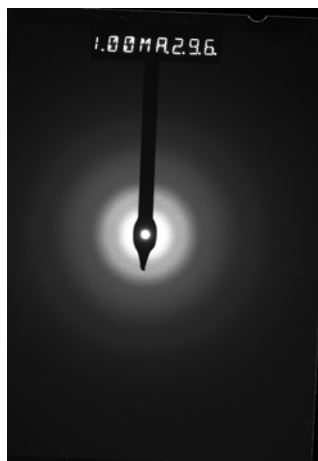




*Figure 13: Clichés MET de nanoparticules a) d'oxyde de niobium b) de niobate de lithium*

L'image présente une structure en « peau d'orange » caractéristique d'un gel ou d'une structure continue, apparemment amorphe, et exclue la présence de cristallites de dimensions nanométriques. D'autres images MET ont été réalisées à la fin de la réaction, après hydrolyse des oxydes de niobium, lorsque le composé  $\text{LiNbO}_3$  est formé. On observe le même type de structure et de texture qu'à la fin de la première étape.

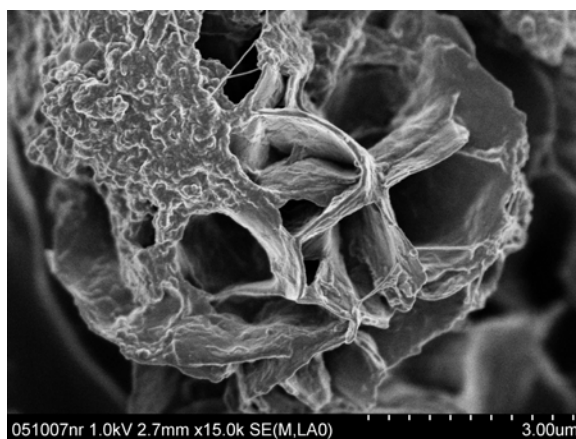
En laissant le faisceau sur les particules, il est possible de les chauffer, jusqu'à une température de  $150^\circ\text{C}$  environ. L'absence de réaction des nanoparticules, après 10 min sous le faisceau électronique semble indiquer qu'aucune gangue organique n'entourerait les particules minérales, empêchant leur visualisation. On pourrait également assister dans ces conditions à un phénomène de coalescence des grains sous le faisceau, qui pourraient ainsi devenir visible en imagerie électronique, en grossissant jusqu'à une taille de 1-2 nm [21-22]. Cependant, aucun changement de la structure de l'échantillon n'a été observé (figure 14).



*Figure 14: Diagramme de diffraction électronique sur  $\text{LiNbO}_3$  non recuit*

### **.3.5.3 MEB**

L'imagerie par microscopie à balayage a été réalisée sur un appareil de type MEB à effet de champ Hitachi S-4800. Les poudres sont écrasées sur un film collant de carbone. Les images ne montrent pas une structure granulaire mais une structure de gel. Les nanoparticules de LN n'apparaissent pas (figure 15). Si elles existent leur taille est trop petite pour être visible par microscopie électronique.



*Figure 15: cliché MEB de nanoparticules de niobium de lithium en fin de synthèse.*

### **.3.5.4 XPS**

L'XPS est une technique d'analyse de surface, et l'essentiel de la mesure porte sur les trois premières couches atomiques. Cette technique est donc adaptée pour caractériser des poudres de dimensions subnanométriques. Cette technique permet une analyse de la composition atomique, ainsi que de la nature des liaisons covalentes entre atomes.

Par l'analyse du degré d'oxydation du Niobium, il est possible de déterminer à quels atomes ou groupe atomique est lié le Nb. Pour tenter de démontrer la réduction complète du Nb au cours de la première phase de la synthèse, des mesures par XPS de la solution ont été réalisées en fin d'étape, en prenant des précautions particulières pour éviter tout contact entre la solution et le milieu extérieur. Il s'agissait de tenter d'éviter toute oxydation en particulier par l'air ambiant. Le toluène a ainsi été dégazé sur bain de glace, sous vide. La solution a été transportée jusqu'à l'appareil de XPS dans une boîte à gants transportable, sous vide.

Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK) avec un analyseur en énergie hémisphérique, avec une source monochromatique Al K $\alpha$  à 1486,6eV. Les particules analysées se trouvaient au départ dans une goutte de toluène qui s'est évaporée dans le sas sous vide de l'appareil. La pression dans la chambre d'analyse était de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar. Les spectres ont été enregistrés à un angle de 90°, la zone d'analyse étant d'environ 700 $\mu\text{m}^2$ . Un spectre général a été réalisé avec un pas de 1,0eV, avec une énergie de passage de l'analyseur de 160eV. En haute résolution les zones investiguées l'ont été avec un pas de 0.05eV, pour une énergie de passage de l'analyseur de 20eV, la résolution de l'appareil étant supérieure à 0,5eV. Dans les deux cas, le mode lentille hybride a été utilisé. L'instrument a été calibré pour donner une énergie de liaison de 284,6eV au carbone de contamination, et les spectres ont été analysés avec le logiciel Vision 2.2.0 de Kratos.

Malgré toutes les précautions prises, le Nb(0) n'a pas pu être observé. Ce métal réduit est très réactif avec l'oxygène, particulièrement sous forme nanométrique, et s'oxyde immédiatement en différents oxydes de niobium, NbO [23], NbO<sub>2</sub> [24] et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [25,26]. Au cours de son oxydation, le Nb(0) passe par différents stades d'oxydation, le plus stable des oxydes étant le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Pour suivre plus aisément l'évolution du pic XPS 3d du Nb, la figure 16 reprend les positions des pics 3d du Nb après chaque étape de synthèse. Le pic XPS du Nb 3d présente plusieurs contributions (figure 17a) : celle du NbO 3d 3/2 et 3d 5/2, respectivement à 207.5eV et 204.7eV, celle du NbO<sub>2</sub> 3d 3/2 et 3d 5/2, à 208.5eV et 205.7eV, et la contribution de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3d 3/2 et 3d 5/2 à 209.8eV et 207.2eV. Ces résultats confirment le caractère oxophile du Nb(0), particulièrement à l'échelle nanométrique et son oxydation partielle en monoxyde de basse valence, même en présence de traces d'oxygène dans le solvant. De telles oxydations spontanées ont souvent été observées sur d'autres métaux oxophile, comme l'Al(0). La présence de degré d'oxydations croissants, et en particulier la présence de basse oxydation (NbO) suggère que la réaction va jusqu'à la réduction complète du Nb comme prévu par les équations présentées pour la synthèse.

Après oxydation à l'air pendant 48h, l'espèce d'oxyde de niobium la moins stable, NbO, a disparu, et l'espèce la plus stable Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est largement majoritaire. Le pic 3d du Nb présente les contributions des pics 3d 3/2 et 3d 5/2 du Nb dans NbO<sub>2</sub> à 208.23eV et 205.67eV, et des mêmes pics du Nb dans Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 208.78 et 207.03eV (figure 17a). Le spectre XPS montre que les trois oxydes de Nb (NbO, NbO<sub>2</sub> et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) se sont presque intégralement transformés en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (93% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 7% NbO<sub>2</sub>). Conformément à ce qui était attendu, en tant que moins stable des oxydes, le NbO n'est plus présent (figure 17b).

A la fin du processus, lors de la phase finale, l'excès de LiH est hydrolysé par l'eau. Comme attendu, le LiOH formé réagit avec le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour former du LiNbO<sub>3</sub> pur. Sur le spectre XPS, le pic du Nb 3d présente deux contributions, qui viennent des pics 3d 3/2 et 5/2 du Nb dans LiNbO<sub>3</sub> [27] à 209.41eV et 206.43eV (figure 17c). L'intégralité du Nb est donc intégrée dans le LiNbO<sub>3</sub>. Si on décompose le pic du Li 1s, on trouve deux contributions à 54.82eV et 55.66eV, respectivement du LiNbO<sub>3</sub> d'une part, et du LiCl ou du LiOH d'autre part [28] (ces composés ne pouvant être discriminés).

Pic	Position BE (eV)	Echantillon	Conc atomique du Nb %	Type d'oxyde de Nb	Ref.
5/2	204.67	Produits de l'eq. 2 (caractérisation <i>in situ</i> )	17	NbO	23
3/2	207.47	Produits de l'eq. 2 (caractérisation <i>in situ</i> )	17	NbO	23
5/2	205.68	Produits de l'eq. 2 (caractérisation <i>in situ</i> )	68	NbO <sub>2</sub>	24
3/2	208.48	Produits de l'eq. 2 (caractérisation <i>in situ</i> )	68	NbO <sub>2</sub>	24
5/2	207.16	Produits de l'eq. 2 (caractérisation <i>in situ</i> )	15	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,26
3/2	209.84	Produits de l'eq. 2 (caractérisation <i>in situ</i> )	15	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,26
5/2	207.03	Produits de l'eq. 3, après 48h à l'air	93	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,26
3/2	209.78	Produits de l'eq. 3, après 48h à l'air	93	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,26
5/2	205.67	Produits de l'eq. 3, après 48h à l'air	7	NbO <sub>2</sub>	24
3/2	208.23	Product of the eq. 3, after 48 in air	7	NbO <sub>2</sub>	24

Pic	Position BE (eV)	Echantillon	Conc atomique du Nb %	Type d'oxyde de Nb	Ref.
5/2	204.67	Produits de l'eq. 2 (caractérisation <i>in situ</i> )	17	NbO	23
5/2	206.63	Produit de l'eq. 4	100	LiNbO <sub>3</sub>	27
3/2	209.41	Produit de l'eq. 4	100	LiNbO <sub>3</sub>	27
Li 1s	54.82	Produit de l'eq. 4	45	LiNbO <sub>3</sub>	27
Li 1s	55.68	Produit de l'eq. 4	55	LiCl, LiOH	28

Figure 16: composition atomique et énergie de liaisons des atomes constitutifs des espèces Nb et Li après chaque étape de synthèse.

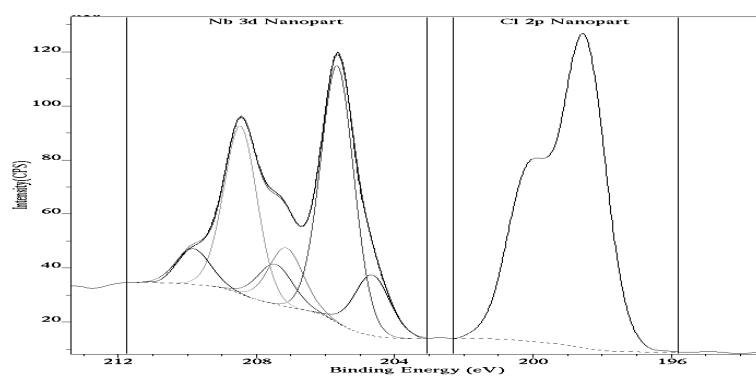


Figure 17a: pics déconvolués du Nb 3d et du Cl 2p après réduction du NbCl<sub>5</sub> par le LiH sous atmosphère d'Ar

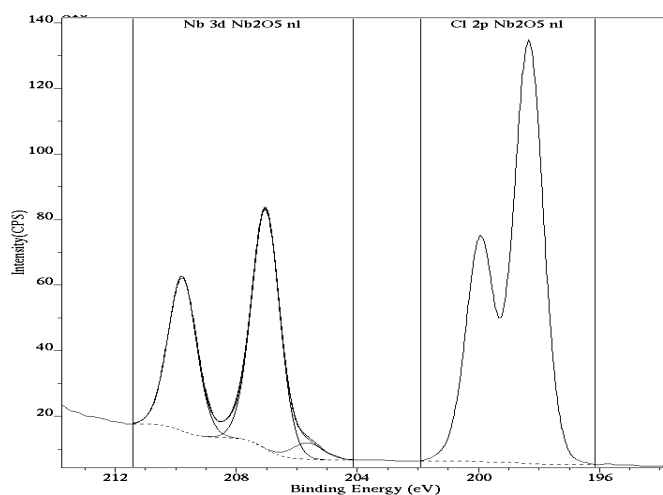


Figure 17b: pics déconvolués du Nb 3d et du Cl 2p après réduction du  $\text{NbCl}_5$  par le LiH puis oxydation à l'air pendant 48h.

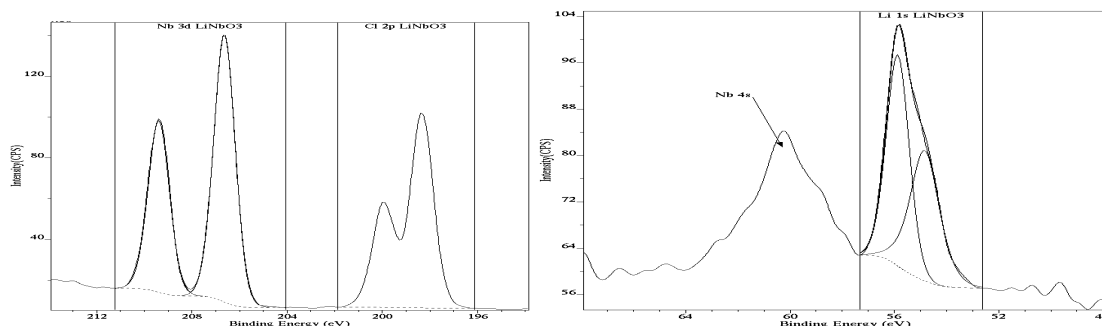
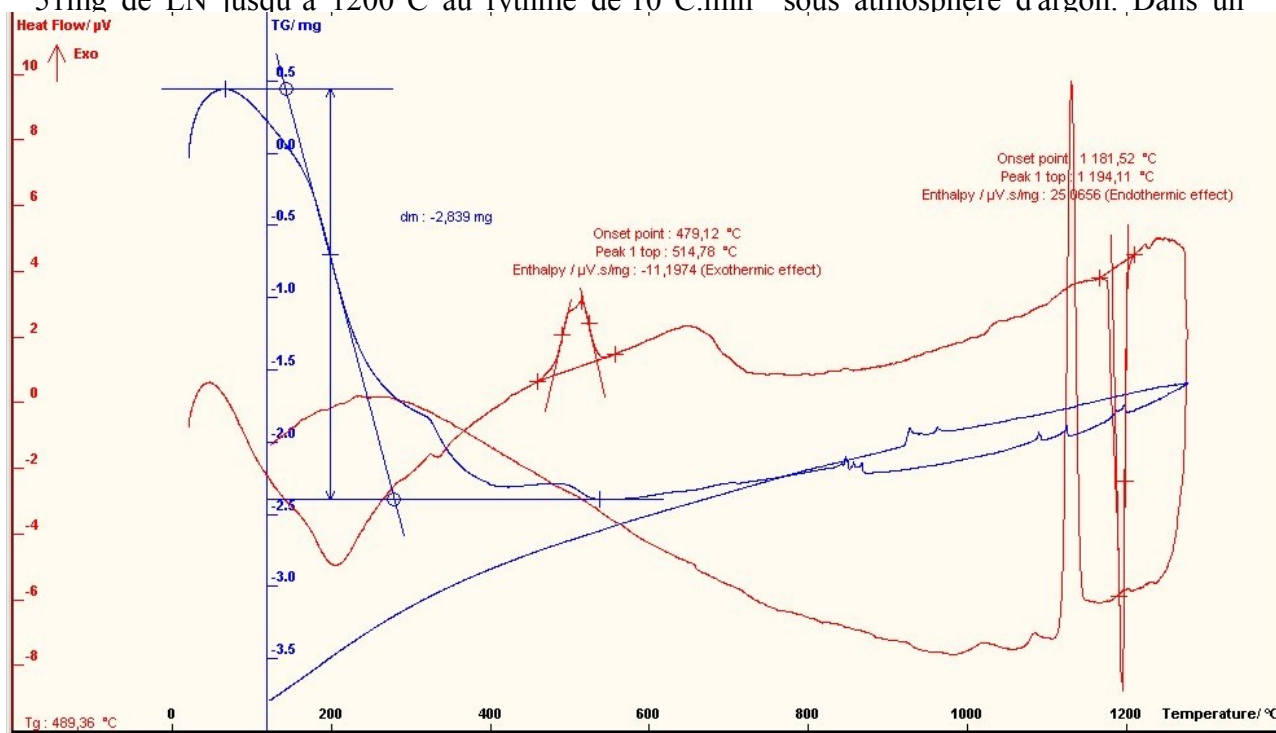


Figure 17c: pics déconvolués du Nb 3d, du Cl 2p et du Li 1s dans le produit de synthèse final

### 3.5.5 ATD

Pour obtenir des nanoparticules bien cristallisées, susceptibles de présenter des propriétés piézoélectriques, un recuit des poudres est envisagé. Pour cela, des mesures ATD et DRX en température ont été effectuées au SYMME, à Annecy, afin de déterminer la température de recuit nécessaire.

La calorimétrie différentielle permet de détecter entre autre les transitions de phase, et plus particulièrement, dans le cas des nanoparticules de LN, leur température de cristallisation et de fusion. Les mesures ATD couplent la calorimétrie différentielle et une détection de perte de masse. La mesure peut s'effectuer sous atmosphère contrôlée, jusqu'à une température de 1200°C. Il est possible de mesurer l'évolution de la masse de l'échantillon, suspendu dans une nacelle. Une première mesure a été effectuée en chauffant un échantillon de nanoparticules de 51mg de LN jusqu'à 1200°C au rythme de 10°C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'argon. Dans un



*Figure 18: perte de masse (en bleu) et flux de chaleur (en rouge) provenant d'un échantillon de niobate de lithium en fonction de la température sous atmosphère d'Ar.*

Lors de la première montée en température, la masse de l'échantillon décroît constamment jusqu'à une température de 350°C, avant de se stabiliser (figure 18).

A noter qu'au delà de 500°C, la masse semble de nouveau augmenter, mais cette augmentation de masse à haute température est un artefact de mesure. Ceci provient d'un changement de la poussée d'Archimède sur l'échantillon suspendu dans sa nacelle, induit par la température élevée de l'atmosphère d'argon. On retrouve le même phénomène lors de la seconde montée en température.

De manière générale, à basse température, les phénomènes peuvent correspondre à une perte d'eau ou de couches de pollution qui vient inévitablement s'adsorber au contact des nanoparticules. La diminution constante de la masse de l'échantillon peut donc avoir plusieurs origines. En premier lieu, il y a l'évaporation de l'eau contenue dans ou à la surface des nanoparticules. Ensuite, il est possible qu'une partie résiduelle des matières organiques utilisées pour la synthèse, captées par les agrégats de nanoparticules n'aient pas pu être éliminée au lavage, et se dégradent avec la chaleur.

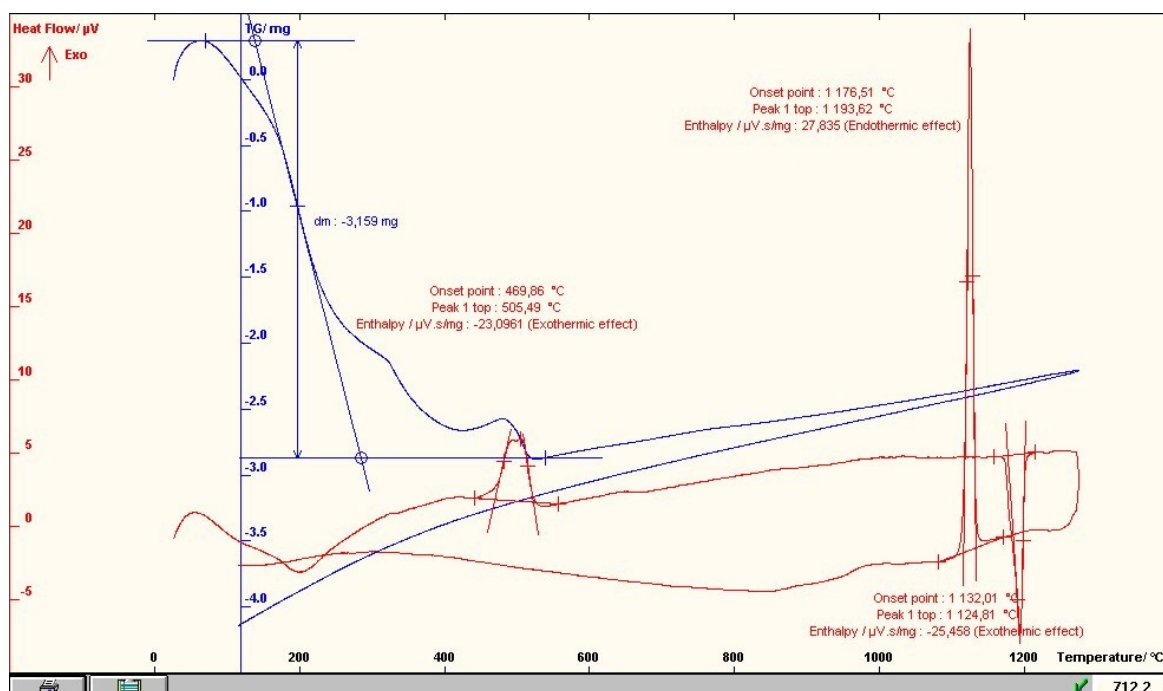
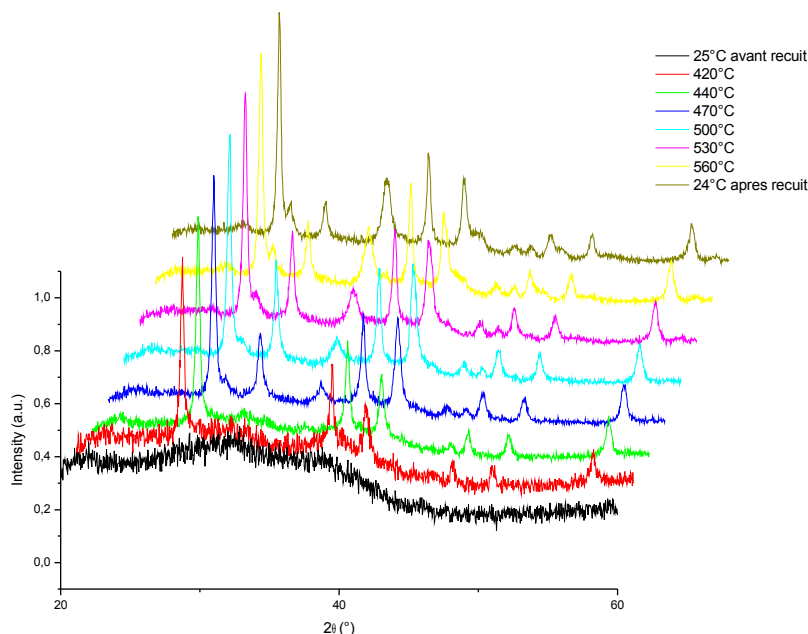


Figure 19: perte de masse (en bleu) et flux de chaleur (en rouge) provenant d'un échantillon de niobate de lithium préalablement chauffé à 1200°C sous atmosphère d'Ar et refroidi à la température ambiante en fonction de la température sous atmosphère d'O<sub>2</sub>

Lors de la seconde mesure (figure 19), on observe vers 470°C un premier pic exothermique, suivi d'un second pic. Le couplage de ces résultats avec une diffraction par rayons X en température contrôlée nous renseigne sur l'origine de ce phénomène exothermique (figure 20). Les diagrammes de diffraction X montrent en effet un début de cristallisation vers 420°C des poudres de niobate de lithium pérovskite. La cristallisation est complète aux alentours de 470°C. Vers cette dernière température une autre phase cristallise apparaît, caractérisée par l'apparition d'un second pic exothermique sur le graphe de DSC. A ce jour, cette phase n'a jamais pu être identifiée par nos bases de données. Les nanoparticules de LN sont donc sous une forme amorphe, ou peu cristalline, et prennent la structure de LN massif vers 420°C. Cette forme cristalline persiste après retour à température ambiante. A noter que l'augmentation de la masse de l'échantillon est due à l'artefact de mesure signalé précédemment. Aucune nouvelle perte de masse n'a lieu pendant la montée en température.





*Figure 20: diagramme de diffraction X des particules de niobium de lithium en fonction de la température*

Une estimation de la taille des nanoparticules par la formule de Scherrer donne une valeur dans la gamme 30-60nm. Cette taille est en accord avec les images de microscopie électronique.

Dans le domaine des hautes températures, vers 1180°C, apparaît un grand pic endothermique. Lors de la descente en température à partir de valeurs supérieures à 1180°C, on observe un pic exothermique d'intensité similaire. Nous sommes donc en présence d'un phénomène réversible, qui pourrait correspondre à la fusion du matériau. Pour le LN massif, la température de fusion se situe vers 1240°C. La température de fusion des nanoparticules serait donc inférieure de 60°C à celle du matériau massif. Il est également possible que ce pic corresponde à la température de Curie, qui est de 1140°C pour le matériau massif.

### **.3.6 Recuit des nanoparticules, et caractérisation des nanocristaux**

Après la première phase de synthèse, les nanoparticules produites sont de tailles très petites, et ne présentent pas une structure cristalline très définie. De plus, les propriétés piézoélectriques, intimement liées à la structure cristallographiques, n'apparaissent pas pour des tailles de particules trop petites. Il est donc nécessaire de faire grossir les nanoparticules, dans une démarche *bottom-up*, afin d'obtenir une taille de particule suffisante. Les mesures d'ATD et de diffraction X réalisées ont permis d'estimer la température nécessaire pour obtenir une croissance ou une coalescence des grains : cette température se situe aux alentours de 450°C.

### 3.6.1 Recuit de cristallisation

Le recuit des poudres produites se fait dans un creuset en quartz. L'échantillon est introduit à froid dans le four, puis est chauffé jusqu'à la température de consigne. Celle-ci est atteinte en environ 10min. La température de consigne est choisie supérieure à la température de cristallisation mesurée par ATD et diffraction X, afin d'obtenir une cristallisation complète des poudres. Cette température est de 550°C. Une fois la température de consigne atteinte, les poudres sont recuites pendant 1h. Ensuite, les poudres sont laissées à refroidir dans le four. Ce processus de refroidissement prend environ 3h. Enfin, les poudres sont retirées du four. Le processus de recuit se fait à l'atmosphère ambiante.

### 3.6.2 XRD

Après recuit, les poudres présentent une structure cristalline très visible en diffraction X, contrairement aux poudres n'ayant pas subi ce processus. Le diagramme obtenu pour les poudres recuites est comparé à une simulation du diagramme de diffraction X, réalisé avec le logiciel FullProf à partir des paramètres de maille du matériau massif (figure 21).

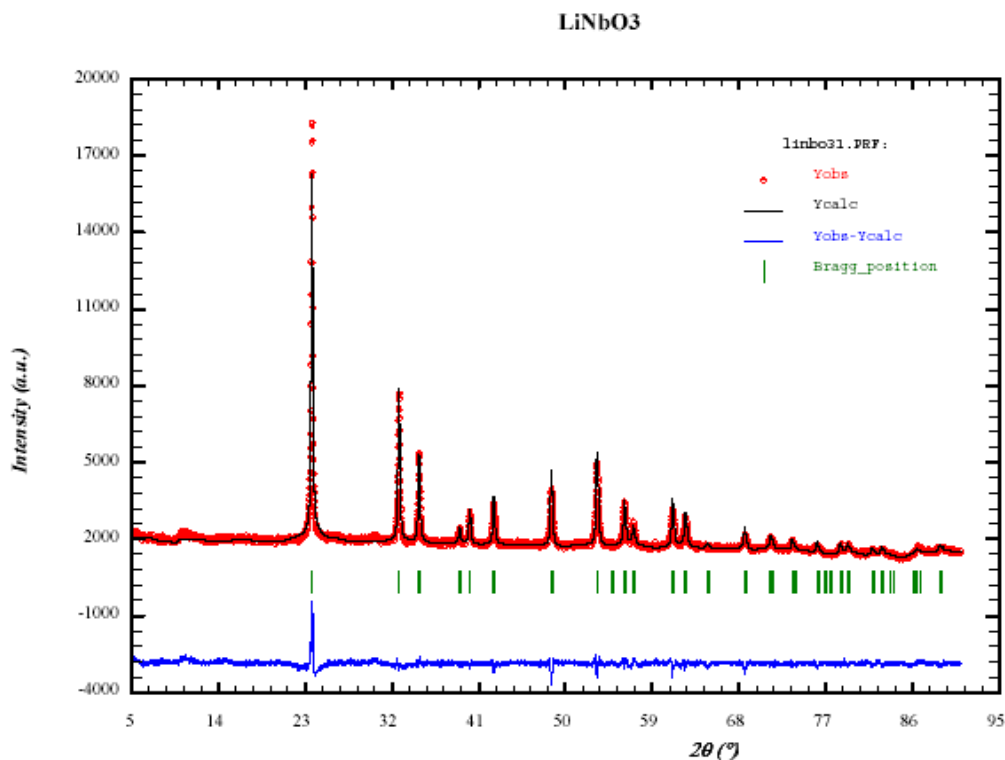


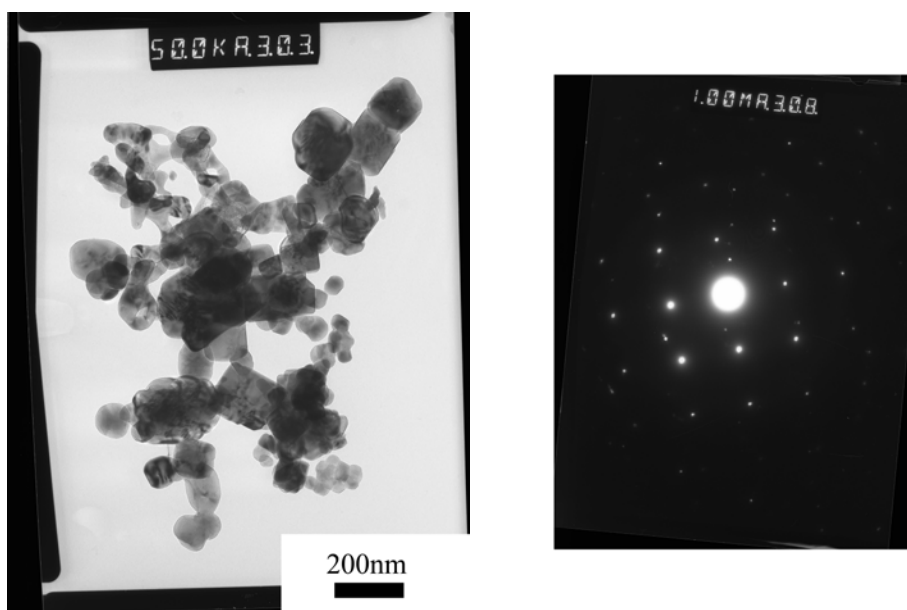
Figure 21: diagramme de diffraction X des nanoparticules recuites de niobate de lithium (en rouge), et diagramme théorique (en noir). Les résidus apparaissent en bleu.

La largeur à mi-hauteur est exploitée pour estimer la taille des particules par la formule de Scherrer, toujours par le même logiciel. Cette formule ne peut cependant, fournir qu'une estimation de la taille pour des particules de taille inférieure à 100nm. Le diagramme de diffraction alors réalisé montre un composé pur, monophasé de  $\text{LiNbO}_3$ , en très bon accord avec le diagramme théorique du matériau massif. L'estimation de la taille des grains par la formule de Scherrer montre une taille autour de 40nm.

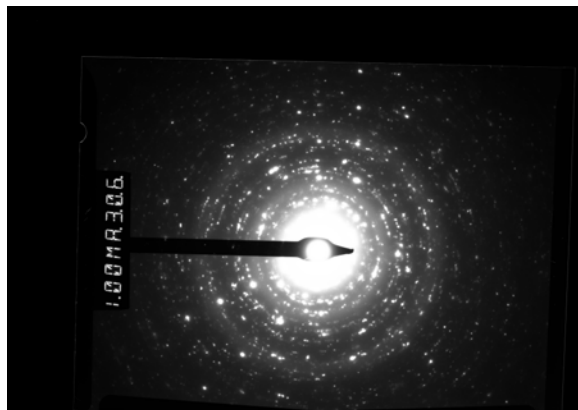
### 3.6.3 MET

La microscopie électronique à transmission a été utilisée sur les poudres recuites dispersées dans de l'éthanol, sur une grille de cuivre recouvert d'une membrane de carbone. L'appareil utilisé est un Phillips CM20 avec une cathode de  $\text{LaB}_6$ , fonctionnant à 200kV.

Les poudres recuites présentent une structure cristalline comme le montrent les clichés de diffraction électronique, avec des nanocristaux d'une taille de 40 à 100nm (figure 22), très fortement agglomérés. Le recuit des nanoparticules leur confère une structure cristalline visible en microscopie électronique, mais les agrégats ont fortement coalescés lors du processus de croissance des cristaux. La structure cristalline correspond à celle identifiée en DRX.



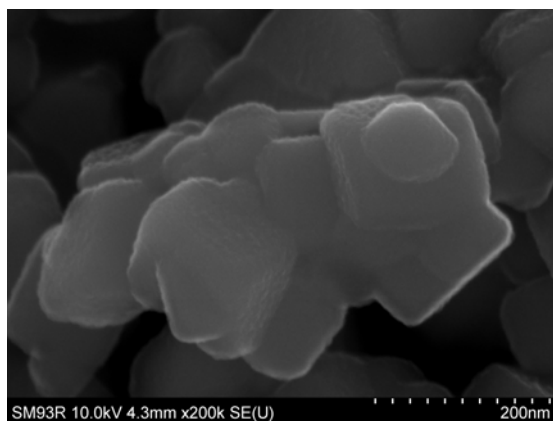
Figures 2: cliché MET a) poudres recuites b) diffraction électronique sur un cristal



*c) diffraction électronique sur plusieurs cristaux*

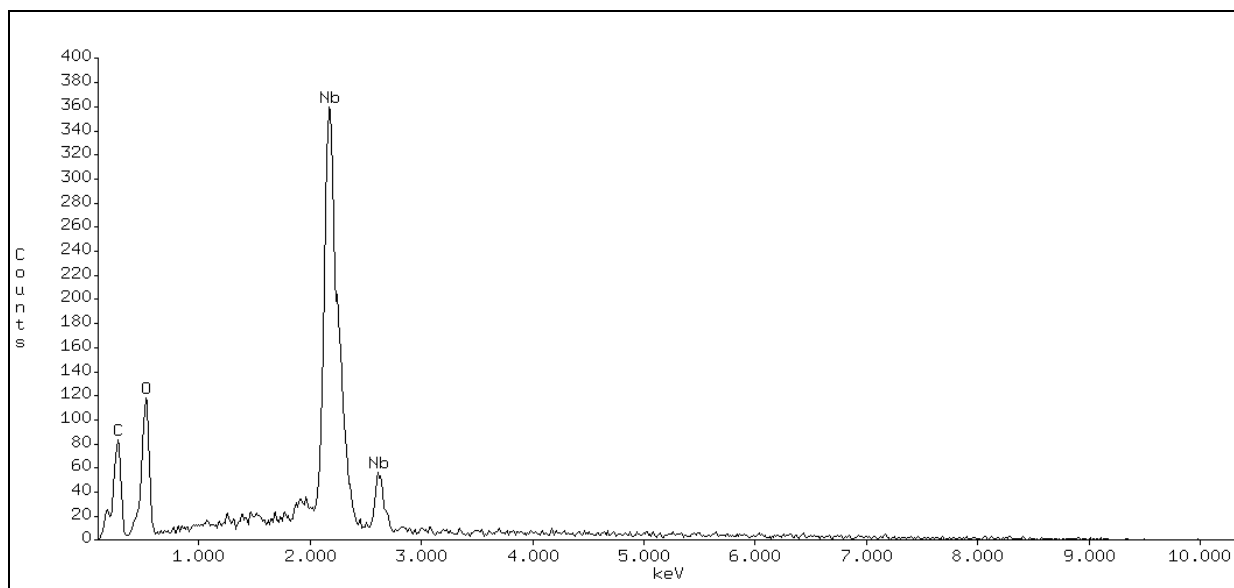
### **.3.6.4 MEB**

Les images de microscopie électronique à balayage haute-résolution ont également permis de montrer une répartition en taille assez resserrée, entre 40 et 100nm. Les grains présentent une forme globalement cubique mais semblent soudés entre eux par la suite du recuit à haute température (figure 23).



*Figure 23: cliché MEB de nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$  après recuit*

Les analyses EDX confirment la stœchiométrie du  $\text{LiNbO}_3$ , et le contraste chimique vérifie l'homogénéité de la composition des poudres, montrant la présence d'un atome de niobium pour 3 atomes d'oxygène (figure 24). Le lithium ne peut être détecté par cette technique. Ces analyses permettent également de constater l'efficacité du lavage, puisque toute trace de chlore a disparu dans le produit final.



### Quantitative Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 10 kV Take-off Angle=23.49 deg

Number of Iterations = 6

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
O -K	0.0887	3.678	73.75	32.61	+/- 1.02	---
Nb-L	0.5901	1.142	26.25	67.39	+/- 1.23	8.541
Total			100.00	100.00		8.541

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

*Figure 24: spectre EDX et composition atomique des nanoparticules de niobate de lithium.*

*Par cette technique, le lithium est invisible.*

Cette étude, menée conjointement par le LPMIA et le SRSMC, a mené à la synthèse de nanoparticules de niobium de lithium stœchiométrique. Les particules, après recuit, présente une structure cristalline conforme à celle du matériau massif, avec une taille de 80nm environ. Cependant, le recuit nécessaire à la croissance des cristaux de LN conduit à une agglomération des cristallites. En vue de disperser les nanoparticules dans une matrice polymère, une fonctionnalisation par voie chimique des nanoparticules est nécessaire.

## ***Conclusion:***

Afin de développer nos matériaux nanocomposites en vue d'applications à la piézoélectricité et à l'optique non-linéaire, nous avons eu besoin de synthétiser nos propres nanoparticules.

Dans un premier temps, nous avons élaboré des nanoparticules de PZT, qui présentent de très bonnes propriétés piézoélectriques. Le procédé d'élaboration physique par mécanosynthèse à partir de poudres commerciales de PZT, réalisé par le NMR Group de l'Université de Belfort-Montbéliard conduit à des nanoparticules présentant une taille de cristallite de moins de 10nm. Cependant, ces nanoparticules se sont révélées trop fortement agglomérées entre elles, sans doute même soudées entre elles, et par là même, quasiment impossibles avec nos moyens physiques et chimiques à disperser dans une matrice polymère.

Une synthèse par voie chimique s'est donc imposée, grâce à laquelle le procédé d'élaboration pourrait inclure une phase de fonctionnalisation des nanoparticules.

Nous avons donc développé deux collaborations afin de fabriquer nos propres nanoparticules. La synthèse de deux types de nanoparticules a été mise au point. Les premières, des nanoparticules d'iodate de fer, sont aujourd'hui réalisées par le laboratoire SYMME de l'Université de Savoie, à Annecy. L'imagerie électronique à balayage et à transmission effectuée à Nancy a notamment permis de caractériser l'état d'agrégation et de visualiser la forme initiale en aiguilles des nanoparticules, et ces résultats inattendus ont conduit à développer un procédé original de coprécipitation en synthèse micellaire des nanoparticules d'iodate de fer, afin d'en mieux contrôler la taille et la forme.

Les secondes, des nanoparticules de niobate de lithium, sont synthétisées à l'Université Henri Poincaré, dans le cadre d'une collaboration avec le SOR/SRSMC. Ces particules sont réalisées par une approche bottom-up, c'est-à-dire que l'on part de particules que l'on fait grossir pour arriver aux dimensions désirées. Le procédé d'élaboration des nanoparticules se fait donc en deux étapes: une première étape de synthèse de niobate de lithium amorphe ou sub-nanométrique, puis une étape de recuit qui voit les cristallites de niobate de lithium se former.

Dans les deux cas, les analyses des phases cristallographiques des nanoparticules nous indiquent que ces matériaux présentent des propriétés piézoélectriques, et les propriétés d'optique non-linéaire des deux types de nanoparticules ont été récemment mises en évidence à Annecy.

## Références bibliographiques

- 1 Royer, D. Dieulesaint, E., "Ondes élastiques dans les solides", Tome I, ed. Masson, Paris, (1996)
- 2 Schaëfer, J., Sigmund, W., Roy S. and Aldinger, F. *Low temperature synthesis of ultrafine Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> powder by sol-gel combustion* Journal of Materials Research (1997) **12** pp. 2518-2521
- 3 Kutty, T.R.N and Balachandran, R. *Direct precipitation of lead zirconate titanate by the hydrothermal method* Materials Research Bulletin (1984) **19** pp. 1479-1488
- 4 Hirashima, H., Onishi E. and Nakagawa, M. *Preparation of PZT powders from metal alkoxides* Journal of Non-Crystalline Solids (1990) **121** pp. 404-406
- 5 Weeber, A.W.; Bakker, H. 1988 *Physica B* **153** 93.
- 6 Gaffet, E; Harmelin, M J. 1990 *Less-Common Met.* **157** 201.
- 7 Hamzaoui, R.; Elkedim, O.; Gaffet, E. 2004 *Materials Science and Engineering A* **381** 363
- 8 Chan, H.L.W.; Lau, S.T.; Kwok, K.W.; Zhang, Q.Q.; Zhou, Q.F.; Choy C.L. 1999 *Sensors and Actuators* **75** 252
- 9 Larica, C.; Alves, K.M.B.; Baggio-Saitovitch, E.; Guimares A.P. 1995 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **145** 306
- 10 Guigue-Millot, N.; B!egin-Colin, S.; Champion, Y.; .H.ytch, M.J.; Le Caër, G.;. Perriate, P., 2003 *Journal of Solid State Chemistry* **170** 30
- 11 Von Endrédy, A.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1934 **217** 53.
- 12 M. Jansen, J. *Solid State Chem.* 1976 **17** 1
- 13 Ristic', M.; Music', S.; Ivanda, M. 1999 *Journal of Molecular Structure* **480** 637
- 14 Camargo, E. R.; Kakihana, M. 2001 *Chemistry of Materials*, **13**, 1905.
- 15 Camargo, E. R.; Kakihana, M. 2002 *Solid State Ionics*, **151**, 413.
- 16 Chadwick, A. V.; Pooley, M. J.; Savin, S. L. P. 2005 *physica status solidi (c)*, **2**, 302
- 17 Yu, J.; Liu, X. 2007 *Materials Letters* **61**, 355.
- 18 Kusumoto, K. 2006 *Jap. J. Appl. Phys.* **45** 7440.
- 19 Pitcher, M. W.; He, Y.; Bianconi, P. A. 2005 *Materials Chemistry and Physics*, **90**, 57.
- 20 Wohlrab, S.; Weiss, M.; Du, H.; Kaskel, S. **2006** *Chemistry of Materials*, **18**, 4227.
- 21 Balan, L.; Schneider, R. e. l.; Billaud, D.; Fort, Y.; Ghanbaja, J. 2004 *Nanotechnology*, **15**, 940.
- 22 Dailly, A.; Schneider, R.; Billaud, D.; Fort, Y.; Ghanbja, J. J. *Nanopart. Res.* 2003, **5**, 389
- 23 Fontaine, R.; Caillat, R.; Feve, L.; Guittet, M. J. 1977 *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **10**, 349.
- 24 Bahl, M. K. 1975 *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **36**, 485.

- 25** Gomes, M. A. B.; de S. Bulhões, L. O.; de Castro, S. C.; Damião, A. J. 1990 *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3067.
- 26** Simon, D.; Perrin, C.; Baillif, P. 1976 *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie de Sciences, Serie C (Sciences Chimiques)*, **283**, 241.
- 27** Steiner, P.; Höchst, H. 1979 *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **35**, 51.
- 28** An, C.; Tang, K.; Wang, C.; Shen, G.; Jin, Y.; Qian, Y. 2002 *Materials Research Bulletin*, **37**, 1791.





## **CHAPITRE IV:**

### **FILMS MINCES POLARISES**



## CHAPITRE IV: FILMS MINCES POLARISES

### *Introduction*

En 1969, la découverte par le professeur Kawai [1] de propriétés piézoélectriques dans un polymère orienté comme le PVDF, ouvrit un nouveau champ d'investigation dans le domaine de la piézoélectricité ainsi que de ses applications possibles. D'autres matériaux du même type furent élaborés tels les copolymères du PVDF comme le P(VDF-TrFE) en 1979 par Yagi *et al.* et Uchidoi *et al.* [2,3] et le P (VDF-TeFE) par Tasaka et Miyata [4]. Le marché étant très prometteur, cela fait plus de trente ans que la communauté scientifique s'intéresse toujours au PVDF ainsi qu'à son copolymère le P(VDF-TrFE).

Le PVDF est un polymère semi cristallin dont le brevet a été déposé par Ford et Handford, il est produit par la société Pennwalt Corporation (Philadelphie, PA) depuis 1948 [5]. Le PVDF avait une utilisation commerciale pour sa résistance aux produits chimiques, sa transparence aux ultraviolets à l'isolation de câbles électriques et comme émulsifiant pour les peintures. Près de vingt ans après le dépôt du brevet par Pennwalt, le professeur Kawai découvrit que ce polymère, une fois orienté, possédait une grande polarisation rémanente [1]. Comme cité plus haut, à cette époque d'autres personnes travaillaient sur la piézoélectricité dans les matériaux organiques comme Fukada, ancien collègue de Kawai [6,7]. Depuis plus de trente ans, les travaux réalisés par Kawai ont permis de mieux comprendre les différents mécanismes de la piézoélectricité dans les polymères. Ce type de matériau a un très grand intérêt aussi bien du point de vue théorique que des applications possibles car il possède de très bonnes propriétés mécaniques (résistance à la traction) ainsi que chimiques (résistance à la corrosion) tout en ayant des propriétés physiques comparables à un matériau ferroélectrique traditionnel. De plus, les films de PVDF peuvent être utilisés dans de nombreuses applications du fait de leur maniabilité (souplesse et légèreté des films), de leurs grandes dimensions (étirement possible d'un film jusqu'à six fois sa taille originale), de leur fine épaisseur, d'une faible impédance acoustique et de leur bonne sensibilité piézoélectrique sur une large gamme de fréquences.

On trouve ce polymère sous beaucoup de noms commerciaux pour différentes applications. On pourra ainsi trouver dans le commerce le Kynar® fabriqué par Elf Atochem qui fabrique le PVDF pour des applications de membranes, films, pompes à vide et pour l'industrie du

pétrole, le Solef® fabriqué par Solvay S.A. qui l'utilise pour des fils de pêche, flexible d'extraction off-shore, ou pour les batteries ions lithium. On trouve encore le PVDF sous la forme de Florafon®, Dyflor®...pour de nombreuses applications comme dans le revêtement de surface (protection contre les agressions chimiques ou physiques), cuve (industrie de la chimie), accessoires divers, tuyaux, isolation, éléments piézoélectriques. Les applications du PVDF sont diverses et variées, mais celui-ci a été surtout développé pour des dispositifs ultrasonores qui utilisent les propriétés piézoélectriques inhérentes au polymère. C'est ainsi que l'on retrouve du PVDF dans les hydrophones de calibration, les transducteurs à large bande passante et les transducteurs de contact spécialisés [8-11]. Le PVDF est aussi utilisé dans des applications piézoélectriques plus conventionnelles comme les transducteurs piézoélectriques en céramique [12-15] et bien d'autres applications encore.

Bien que, parmi les polymères ferroléctriques, le PVDF soit le polymère le plus vendu et qu'il soit le polymère qui reçoit le plus d'intérêt par la communauté scientifique depuis 1969, il fut découvert dans les années 80 que d'autres matériaux possédaient des polarisations rémanentes bien plus élevées que le PVDF [16-20]. Plus particulièrement, le poly (fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène), P(VDF-TrFE), qui contrairement au PVDF n'a pas besoin d'être étiré pour convertir sa structure moléculaire dans une forme polarisable. Cette phase cristalline (phase  $\beta$ ) peut être directement obtenue à partir de la phase fondue ou par évaporation de solvant approprié. Cet aspect technique (l'étirement) peut paraître insignifiant mais c'est en fait le principal intérêt des études faites sur ce copolymère. De plus, le copolymère P(VDF-TrFE) possède des propriétés mécaniques supérieures au PVDF comme le montre le tableau de la figure 1 ci-dessous [21]:

Paramètres	PVDF	P(VDF-TrFE)
Densité, $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	1780	1880
Vitesse longitudinale, $v$ (m/s)	2200	2400
Impédance acoustique, $Z$ (MPa.s.m <sup>-1</sup> )	3,92	4,32

*Figure 1: comparaison des propriétés du PVDF et du P(VDF-TrFE).*

Le P(VDF-TrFE) possède une vitesse acoustique longitudinal ainsi qu'une densité et une impédance acoustique plus importante que le PVDF. L'impédance acoustique caractérise la résistance qu'un milieu oppose à sa mise en mouvement lorsqu'il est traversé par une onde acoustique. Elle est définie comme le rapport de la pression acoustique sur la vitesse de déplacement locale dans un milieu, elle est généralement notée  $Z$ .

Aujourd'hui, la technologie des transducteurs demande l'utilisation de matériaux fonctionnels. Ces matériaux fonctionnels sont tenus de s'acquitter de plusieurs tâches en même temps. Plus précisément, dans le cas des matériaux piézoélectriques, les principales fonctions recherchées pour un transducteur sont d'exploiter et de détecter une action simultanément. Un capteur piézoélectrique convertit une variable mécanique (déplacement ou force) en une variable électrique mesurable par le biais d'effets piézoélectriques. Au contraire, un actionneur, par exemple, convertit les signaux électriques en déplacements mécaniques.

Les capteurs et les actionneurs basés sur des éléments actifs piézoélectriques ou électrostrictifs constituent une part importante du marché des transducteurs avec des applications dans des domaines très divers comme l'automobile, l'amortissement actif de vibrations ou l'imagerie médicale. Au vue des multiples applications et du marché prometteur des transducteurs piézoélectriques, il est intéressant de pouvoir réaliser et caractériser des matériaux composites qui se composent de deux composés piézoélectriques (comme le P(VDF-TrFE) et le niobate de lithium). Dans cette optique, la communauté scientifique est en pleine effervescence sur la possibilité, comme pour la technologie des semi-conducteurs, de doper les matrices polymères de nanocristaux ferroélectriques (i.e. des nanoparticules). Ces matériaux ont un potentiel grandissant dans les domaines des transducteurs intégrés (les hydrophones, capteurs d'émission acoustique...), dans le domaine des polymères optiques (optique non-linéaire, filtres, communication, dispositifs électro-optiques...). La principale motivation de l'emploi de matériaux composites est la facilité de mise en forme grâce à la flexibilité du polymère et d'autre part, le choix du polymère et le taux de nanocristaux qui permettent de contrôler et d'ajuster au mieux les propriétés physiques (mécaniques, piézoélectriques...) du composite.

Dans le cadre de l'élaboration de nanocomposites hybrides en vue d'applications piézoélectriques, le choix d'une matrice adaptée est un élément primordial. Notre choix s'est naturellement porté sur une matrice polymère elle-même piézoélectrique, et même ferroélectrique. De tels polymères ne sont pas nombreux, et seul le PVDF et ses dérivés offrent des propriétés satisfaisantes. De nombreux travaux ont déjà été réalisés sur des films composites et nanocomposites à matrice PVDF ou PVDF-Tr, utilisant des particules ou des nanoparticules dispersées de manière isotropes dans la matrice polymère. Les nanoparticules utilisées dans les composites peuvent être de différentes natures selon les applications visées. Par exemple, les *nanoclay*, des feuillets d'argile de quelques nanomètres d'épaisseur pour quelques microns de larges [22,23], comme la montmorillonite, sont utilisées pour leurs propriétés de renfort mécanique. Les nanotubes de carbone [33] ainsi que les nanoparticules

pérovskites (PZT, BaTiO<sub>3</sub>...)[32] sont insérés pour des applications de films à haute permittivité diélectrique. Les particules ferroélectriques, comme le PZT ou le BaTiO<sub>3</sub> dans sa phase cristalline quadratique ferroélectrique, sont utilisées pour les applications piézoélectriques, pour hydrophone par exemple [26,27], ou encore pour des applications pyroélectriques [28,29]. Un large domaine d'applications serait le domaine médical. La possible compatibilité entre le polymère et les tissus vivants permettraient de nombreuses applications. De plus, l'impédance acoustique, produit de la densité par la célérité du son dans le milieu, des tissus organiques est beaucoup plus proche de celle des polymères que de celle de matériaux céramiques type PZT. L'écart entre l'impédance acoustique d'un polymère type PVDF et une céramique type PZT est d'un ordre de grandeur, alors qu'elle n'est qu'environ 2 à 3 fois supérieure que celle de l'eau et des tissus vivants. On retrouve ici les applications d'hydrophones, ou de transducteurs et capteurs acoustiques [30], avec des applications sur le vivant, comme l'échographie, mais aussi dans le domaine des capteurs [31,32], intra- ou extra-corporels.

Mais pour que le matériau composite exploite pleinement les propriétés piézoélectrique des deux matériaux qui le composent, c'est-à-dire de la matrice PVDF et des nanoparticules insérées, il convient d'orienter les dipôles dans une même direction. Les coefficients piézo électriques peuvent parfois se trouver de signes opposés, comme dans le cas des nanoparticules de PZT et du PVDF ou du PVDF-TrFE. Les propriétés résultantes dépendront des matériaux utilisés ainsi que de la polarisation des constituants du composites [33]. Chan *et al.* et Lau *et al.* ont élaboré des nanocomposites PVDF/PZT afin d'améliorer les propriétés piézoélectriques du polymère [34,35]. Dans leurs travaux ils montrent une augmentation de la sensibilité du film nanocomposite, après polarisation du polymère et des céramiques de PZT. Cette sensibilité n'est améliorée que si la polarisation de la matrice et des nanoparticules se fait dans des directions opposées, en accord avec leurs coefficients piézoélectriques de signes opposés. Patil *et al.* ont mélangé par voie mécanique des particules de BaTiO<sub>3</sub> dans une matrice de PVDF et de Polyaniline (PANI). Dans ces travaux, l'introduction du polymère conducteur PANI a pour objectif de diminuer la résistance, ainsi que les hauts champs électriques nécessaires à la polarisation de la matrice PVDF [36].

Nous avons donc choisi un copolymère du PVDF, le PVDF-TrFE comme matrice. Il présente les propriétés de ferroélectricité, ainsi qu'une bonne transparence dans le domaine visible. Pour améliorer les propriétés ferroélectriques, il est nécessaire de polariser sous champ électrique les chaînes polymères. Après m'être familiarisé avec les techniques de préparation de la matrice PVDF-TrFE, des nanocomposites ont été élaborés, mis en forme, et polarisés. Nous avons élaboré nos propres films nanocomposites par spin-coating, mais la difficulté de

la polarisation des films nous a amené à développer une collaboration avec une PME, Piezotech S.A. basée à Hesingue (68), spécialisée dans l'élaboration, la mise en forme et la polarisation du PVDF et de ces dérivés, notamment le PVDF-TrFE et le PVDF-TrFE-CFE. Trois types de nanoparticules ont été utilisés pour la réalisation de nanocomposites à matrice de PVDF-TrFE: des nanoparticules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainsi que de niobate de lithium et de iodate de fer présentées précédemment. Enfin, la réponse piézoélectrique des films à travers la constante  $d_{33}$  a été testée avec un piézomètre.

## **.1 Films nanocomposites à matrice PVDF-TrFE réalisés par spin-coating**

Le choix d'une matrice polymère piézoélectrique s'est imposé pendant ces travaux pour la réalisation de nanocomposites piézoélectriques. Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler sur une matrice de PVDF et de PVDF-TrFE. Les premières expériences ont été réalisées en utilisant le PVDF comme matrice. Par la suite, c'est le PVDF-TrFE qui a été utilisé, notamment pour sa polarisation plus aisée, ne nécessitant pas de polarisation sous traction.

### **.1.1 PVDF-TrFE**

Le copolymère (figure 2) se compose d'un assemblage statistique du polymère de fluorure de vinylidène, PVDF, avec des motifs  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)$  et du polymère de trifluoroéthylène, TrFE, qui est formé de motifs  $(-\text{CHF}-\text{CF}_2-)$ . Les premières études sur le copolymère ont débuté en 1979 au Japon pour ses propriétés pyro- et piézoélectriques exceptionnelles pour un polymère par Yagi *et al* [2] et Uchidoi *et al.* [3]. Comme beaucoup de polymères, la mise en œuvre et les conditions de fabrication jouent un rôle important dans les propriétés physiques du matériaux, et en particulier celles liées à la ferroélectricité. A cause de la variation du taux de cristallinité, les propriétés comme la polarisation rémanente ou la sensibilité du matériau sont dépendantes des conditions d'élaboration. Le PVDF-TrFE est un copolymère semi-cristallin dont le taux de cristallinité dépend de la composition mais aussi de la mise en œuvre : il peut varier de 40 à 90%.



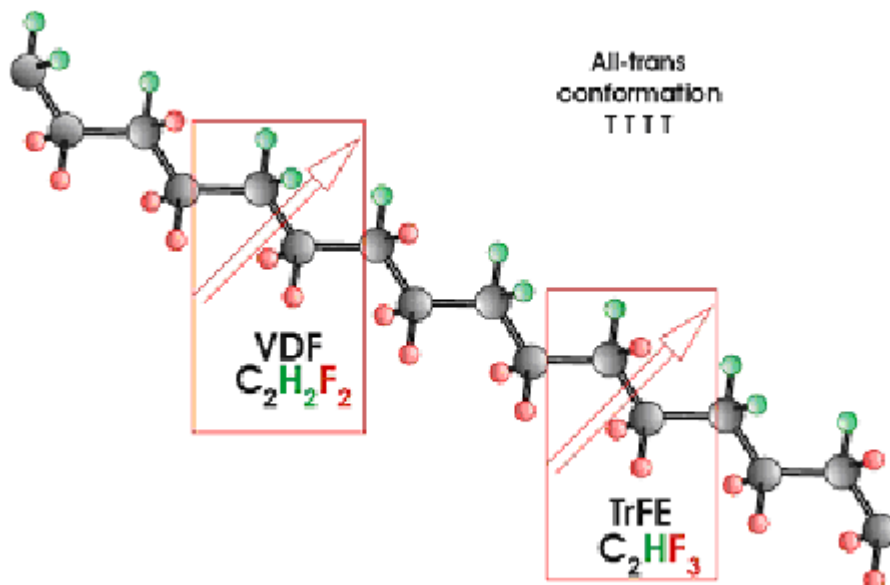


figure 2: Chaînes moléculaires du P(VDF-TrFE) en conformation all-trans.

Les flèches indiquant la direction des dipôles résultants de la différence d'électronégativité entre les atomes de fluor et d'hydrogène.

La densité du copolymère varie elle aussi de 1,80 à 1,90. Il existe de nombreuses applications actuellement ainsi qu'une forte volonté de la communauté scientifique d'obtenir le meilleur matériau piézoélectrique à partir de ce copolymère. On trouve ce copolymère dans des applications telles que l'acoustique sous-marine (hydrophone, sonar), capteur de force, accéléromètre, transducteur, dans le domaine médical...

Du point de vue morphologique, le copolymère se compose d'une phase amorphe difficile à observer en raison du fort taux de cristallinité. Le comportement de cette phase est analogue, en fréquence et en température à la phase amorphe du PVDF. Il a été montré par Yagi et al [2] qu'il existe trois transitions distinctes dans cette phase: une transition secondaire dans la même zone de température que le PVDF (-50°C et -70°C) possédant une énergie d'activation de 15 kcal/mol, une transition vitreuse entre -40 et -20°C correspondant à la transition vitreuse du PVDF et une transition vers +40°C attribuée à la transition vitreuse du TrFE.

Pour la partie cristalline, celle-ci se décompose en quatre phases distinctes. De nombreuses études [35-40] en décrivent les caractéristiques. On pourra toutefois s'attacher uniquement à celles Tashiro qui sont plus récentes et plus précises que les autres [40]. Pour le copolymère, on distingue deux domaines de cristallisations distinctes en fonction de la composition :

\*85 à 100% de VDF : le copolymère cristallise en phase  $\alpha$  comme le PVDF

\*0 à 85% de VDF : le copolymère cristallise en phase  $\beta$ , phase ferroélectrique

Les différentes phases du copolymère sont les suivantes:

- La phase  $\alpha$  (conformation TGTG') : comme dans le PVDF pur, la phase  $\alpha$  peut se transformer en phase  $\beta$  par étirement mécanique. La variation des paramètres cristallins est fonction de la composition mais la structure et la conformation restent les mêmes. Le comportement en température est identique à celui du PVDF. Les transitions secondaires, vitreuse et fusion ont lieu à des températures légèrement différentes mais voisines de celle de l'homopolymère.
- La phase  $\beta$  (conformation zigzag planaire *all-trans*, TT) : entre 60 et 82% de VDF, on obtient par refroidissement depuis la phase fondue la phase  $\beta$  du PVDF. On a alors une structure orthorhombique (groupe Cm2m). La conformation des chaînes est dite *all-trans* (T-T). La distance inter-chaînes augmente quand le pourcentage de VDF diminue, à cause de l'encombrement stérique de l'atome de fluor ( $b=5.24 \text{ \AA}$  à 65% de VDF et  $b=5.12 \text{ \AA}$  pour 78% VDF) [41]. Les chaînes sont distordues de  $3^\circ$  par rapport au plan de symétrie à droite et à gauche.
- Pseudo-phase  $\beta$  : entre 0 et 60% de VDF, cette phase est obtenue à partir de la phase fondue (phase appelée "cooled phase" par Tashiro). Les chaînes moléculaires sont de longues séquences *trans* séparées des liaisons gauches "skew bonds" qui induisent une rotation de  $60^\circ$  de l'axe dipolaire  $br$  autour de l'axe de chaîne (structure pseudo-cr hexagonale de phase  $\beta$ ). Cette phase cristalline est constituée de micro-domaines (empilement pseudo-hexagonal des longues séquences *trans*). Entre 50 et 60% de VDF, cette structure se transforme en phase  $\beta$  sous fort champ électrique ou étirement mécanique.
- Phase haute-température : entre 0 et 50% VDF, il n'y a pas de transition cristalline franche entre la température ambiante et la température de fusion ( $200^\circ$  pour TrFE et  $160^\circ$  pour 50% de VDF). Entre 50 et 80% de VDF, il existe une transition de Curie entre phase  $\beta$  qui est ferroélectrique et la phase haute température qui est paraélectrique. La phase haute température a été caractérisée par diffraction de rayons X [41]. Dans cette phase on assiste à un empilement hexagonal des chaînes moléculaires. Les paramètres de mailles sont:  $a = 9.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.63 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.60 \text{ \AA}$  et  $a/b=3$ . Cette conformation a été

étudiée par spectroscopies infrarouge et Raman. On trouve ainsi des chaînes du type : T3G, T3G', TG, TG' (Fragment de chaînes TGTG' et TT des phases cristallisées. Dans cette phase, l'orientation aléatoire des dipôles élémentaires a pour conséquence de rendre la polarisation spontanée nulle : cette phase est donc paraélectrique (ou phase désordonnée).

Afin de comprendre le principe de la cristallisation dans un polymère, voici une description des différentes étapes de ce mécanisme complexe qui reste à l'heure actuel encore mal compris.

La première étape consiste en la germination, c'est-à-dire en l'apparition de microcristaux élémentaires à partir desquels les lamelles cristallines vont se développer. Au début, les germes ont des aspects sphériques. La croissance de ces germes est plus rapide dans une direction et elle se transforme alors en ellipsoïde.

La deuxième étape est la croissance, c'est à dire le développement des lamelles cristallines à partir des germes formés. En fin de cristallisation, les cristallites sont en forme d'aiguilles. Ce sont des objets allongés, noyés dans la phase amorphe. Contrairement au PVDF pur, leur morphologie n'a pas l'aspect de sphérolites comme dans la plupart des polymères semi-cristallins. La taille des cristallites augmentant avec la température de cristallisation, celle-ci a une influence sur la morphologie du matériau.

La température de Curie est la température de transition à laquelle le polymère passe de la phase ferroélectrique, à basse température, à la phase paraélectrique, au delà de la température de Curie. Cette transition se produit entre la phase  $\beta$  et la phase haute température pour une composition de 50 à 80% de VDF. Cette température de transition augmente avec le pourcentage de VDF et se confond avec la température de fusion au-delà de 80%. C'est pour cette raison d'ailleurs que l'on n'observe pas cette transition pour le PVDF.

## **.1.2 Réalisation de films minces**

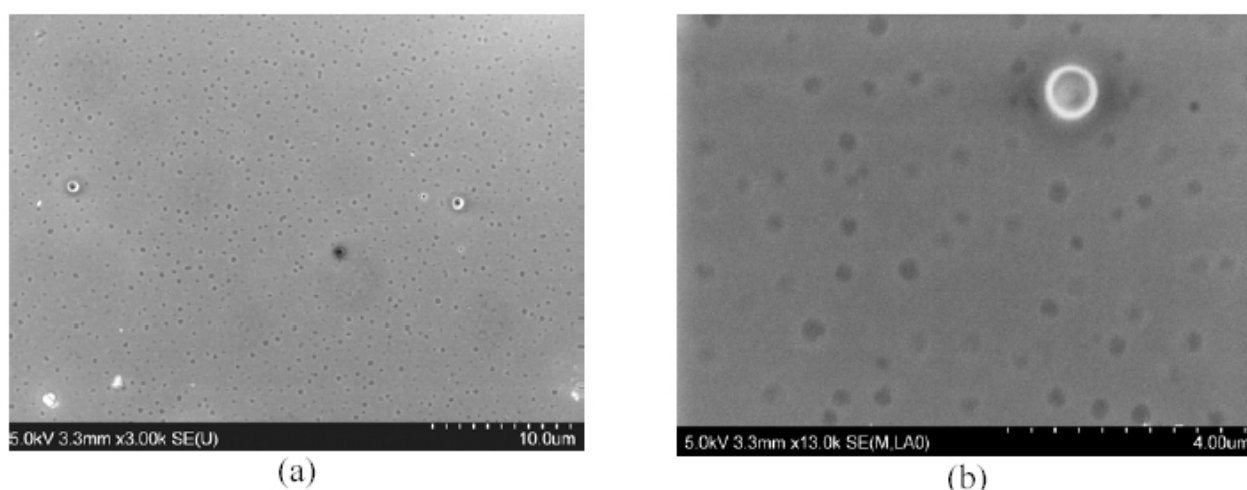
Afin de réaliser des films minces nanocomposites, qu'il sera par la suite nécessaire de polariser, différentes techniques ont été mises en œuvre. La première, par spin-coating, permet la réalisation de films minces étalés sur un substrat à partir d'une solution diluée du nanocomposite. Cette technique à été mise en œuvre au LPMIA, et à notamment été l'objet du stage de master2 de Matthieu Thomassey. Une seconde technique, l'enduction, a aussi été utilisée à partir d'une solution de nanocomposite. Cette technique utilisée dans l'industrie des polymères, a été développée pour des applications spécifiques au PVDF et à ses composés

dérivés chez Piezotech. Concernant cette dernière, les spécifications sont soumises à un accord de confidentialité.

### **.1.2.1 Réalisation de films minces de nanocomposites par spin coating**

Cette technique est utilisée au laboratoire pour le dépôt de couches minces de matériaux polymères ou de résines, par exemple dans le cas de préparations de substrat pour la lithographie. Le principe est le suivant: une platine en rotation rapide étale une couche de polymère ou de résine en solution sur un substrat. Sous l'effet de la rotation, le solvant s'évapore, laissant une couche homogène sur le substrat. Pour obtenir une couche de bonne qualité, c'est à dire plane, homogène et régulière, à partir d'une solution donnée, il est possible de faire varier plusieurs paramètres. Les plus pertinents sont la vitesse de rotation, l'accélération, le temps de rotation, le nombre d'étapes pour arriver à la couche finale, ou encore la pression. L'optimisation de ces paramètres expérimentaux dépend de la quantité de solution déposée, de sa viscosité, du solvant et du substrat utilisé, du polymère, mais aussi de l'épaisseur de la couche désirée. Ces paramètres sont trouvés par une méthode purement empirique.

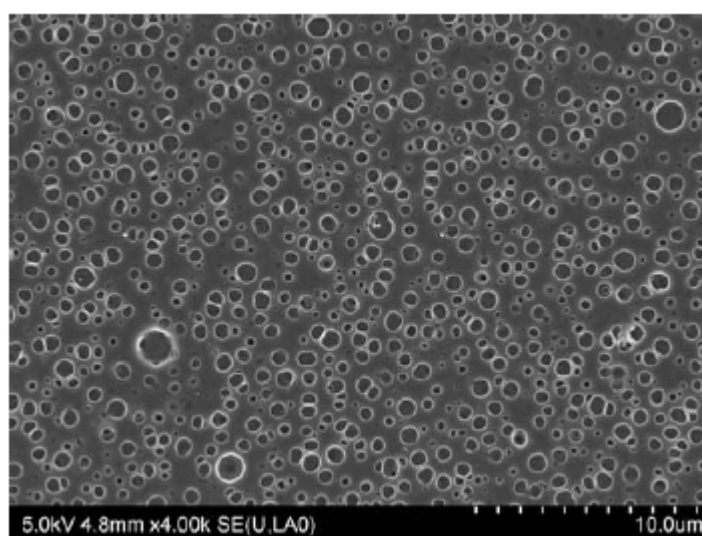
Les premières expériences ont montré que des trous se formaient dans le film, comme on peut le voir sur les clichés MEB si dessous (figure 3).



*Figure 3: photographie MEB de la surface d'un échantillon de P(VDF-TrFE) pur en électrons secondaires à différents grossissements.*

Ces trous résultent d'un mauvais mouillage. Le mouillage étant un problème de contact entre deux surfaces de deux matériaux différents, l'un des moyens les plus efficaces pour remédier à ce problème consiste à réaliser un traitement chimique sur une des deux surfaces pour améliorer le contact entre les deux éléments. Les propriétés très hydrophobes du PVDF-TrFE conduisaient à une mauvaise accroche des films sur le substrat de silicium, ainsi que sur une couche d'aluminium déposée sur ce substrat (le but de la couche d'aluminium est de servir d'électrode pour la polarisation de l'échantillon).

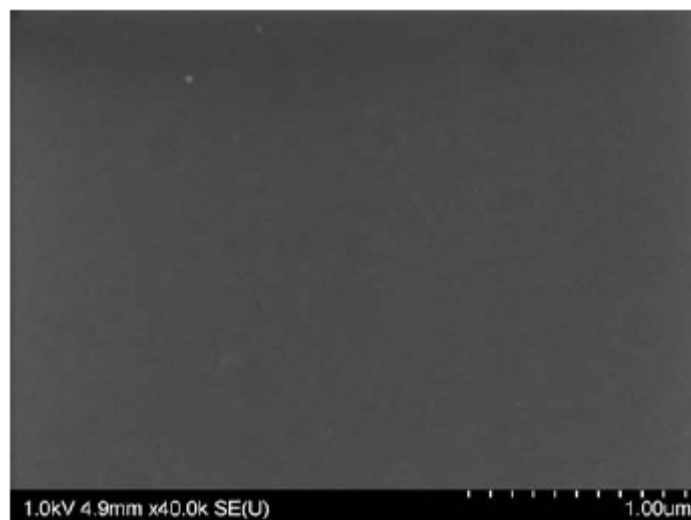
Un traitement de surface n'étant pas possible sur le film de PVDF-TrFE, c'est la face d'aluminium qui sera traitée. Pour illustrer l'influence du traitement de surface, deux possibilités ont été explorées. Dans la première, la surface d'aluminium a été rendue hydrophile, par un traitement couramment utilisé, le traitement piranha. Ce traitement consiste en une succession de bains d'acétone, d'isopropyl d'éthanol, puis d'eau de 15min chacun, puis d'un bain d'attaque de 30 min dans une solution Piranha de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  à  $150^\circ\text{C}$ . Ensuite, l'échantillon est rincé à l'eau, puis séché sous argon, avant d'être chauffé à  $120^\circ\text{C}$  pendant 5min. On observe une multiplication des défauts du film, comme le montre le cliché MEB ci-dessous. (figure 4)



*figure 4: photographie MEB de la surface avec un pré traitement au Piranha.*

Le second traitement a pour but, au contraire, de rendre hydrophobe la surface d'aluminium et d'améliorer la qualité des films de PVDF-TrFE [42]. On réalise pour cela un traitement à l'HDMS (hexaméthylidisilazane) sur la couche, par dépôt par spin-coating, avant de déposer la couche de copolymère. Les clichés MEB, même à un grossissement 10 fois supérieur à celui

utilisé pour détecter les défauts dans les précédents films ne montrent aucun trou ni bulle sur le film, et une surface extrêmement homogène (figure 5).



*figure 5: photographie MEB de la surface avec un pré traitement à l'HMDS.*

A partir de ce procédé de dépôt par spin-coating, des films de nanocomposites PVDF-TrFE/LiNbO<sub>3</sub> ont été réalisés. Les nanoparticules ont été fonctionnalisées après synthèse. Cette fonctionnalisation par un acide phosponique (ODPA), doit permettre une meilleure dispersion des nanoparticules de LN dans la matrice polymère, et limiter leur agrégation [43]. Les nanoparticules ont été ensuite mélangées avec le polymère sous forme de poudre, avant qu'il ne soit dissout dans le THF. C'est cette solution qui sera déposée par spin-coating sur deux types de substrats, une plaque de verre, et une plaque époxy-cuivre. Différents films avec différentes concentrations en nanoparticules ont été élaborés. Ces concentrations varient de 0,5 à 20% en LiNbO<sub>3</sub> dans la matrice.

### **.1.2.2 Contrôle de l'épaisseur des films**

Le contrôle de l'épaisseur des films nanocomposites a deux buts précis: le premier est de mettre au point un protocole reproductible de dépôt de films d'épaisseur constante. Le second est de permettre une caractérisation des propriétés piézoélectriques par un résonateur. Ce procédé nécessite de connaître l'épaisseur de la couche mince piézoélectrique. Dans un premier temps, une mesure par profilométrie a été envisagée, mais l'inhomogénéité des résultats, dus à la présence d'un bourrelet aux bords du substrat, et de défauts générés par la découpe d'une marche nous ont dirigé vers l'imagerie électronique avec des échantillons préparés par microtomie.

Pour cela, les films réalisés ont été décollées de leurs substrats, puis rigidifié dans une résine, avant d'être microtomés. Ces échantillons ainsi préparé sont ensuite analysés en coupe par MET. Sur ces clichés, les nanoparticules apparaissent en noir. On constate tout d'abord une épaisseur constante de films, autour de  $4\mu\text{m}$ . Pour de faibles concentrations en LN, les films sont très homogènes, avec une surface très régulière. A forte concentration, le film devient irrégulier, surtout au niveau de sa surface, et le film perd sa cohésion (figure 6).

Des images en MEB permettent une caractérisation de la surface du film. Pour de faibles concentrations, la surface est homogène, comme pour un film de PVDF-TrFE pur. A mesure que la concentration augmente, la qualité de la surface se dégrade, et présente de nombreux trous. La présence des nanoparticules dans le film nanocomposite introduit des tensions dans le film, conduisant à la formation de trous à la surface du film. Afin de relâcher les contraintes dans le film, et donc d'éviter un déchirement de sa surface, il est possible d'effectuer un recuit à  $130^{\circ}\text{C}$ , au delà de la transition vitreuse du polymère.

La taille des agrégats visibles sur les images MET est assez irrégulière, et dépend de la qualité inhomogène de la dispersion. Les plus petits, regroupant quelques nanoparticules font autour de  $100\text{nm}$ . Les plus gros sont de l'ordre du micron. De manière générale, sur toutes les coupes observées, on notera une tendance des nanoparticules à se regrouper vers le centre de la couche, et pas à sa surface.

Les images MEB de nanocomposites ont été prises successivement dans les deux modes de détection du MEB figure 7) : électrons secondaires (SE) et électrons rétrodiffusés (BSE). Ces observations sont complémentaires. Les électrons secondaires sont réémis en surface du matériau, on observe alors la topographie de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés proviennent de couches plus profondes. Ce mode d'observation est sensible à la composition chimique de l'échantillon. Le fort contraste chimique entre le polymère et le Nb présent dans les nanoparticules (en clair) rends facilement observable la répartition des nanoparticules au centre de la couche, que l'on voit clairement apparaître sur les images BSE.

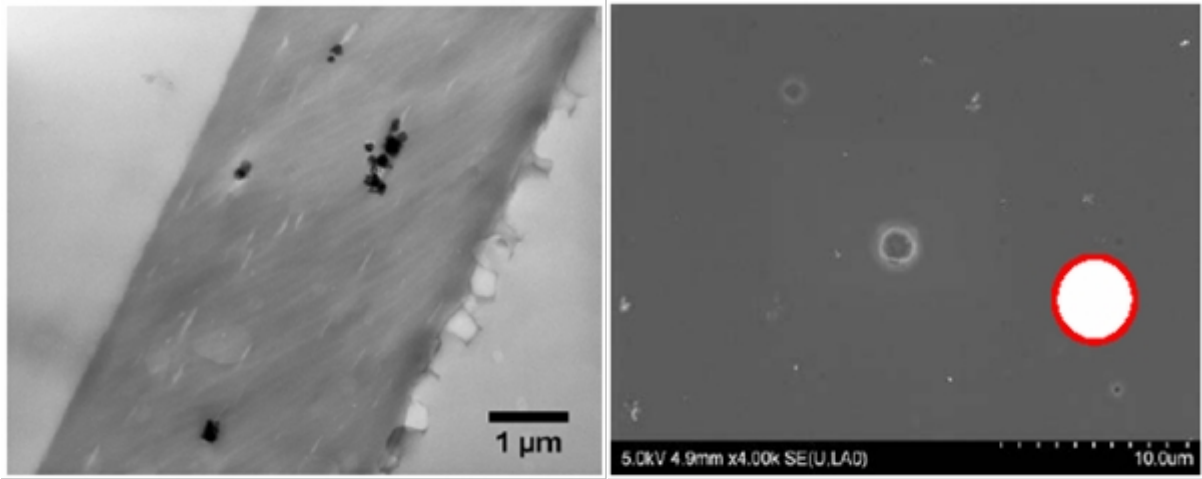


Figure 6a: vue en coupe par MET et en surface par MEB PVDF-TrFE/LN 0,5%

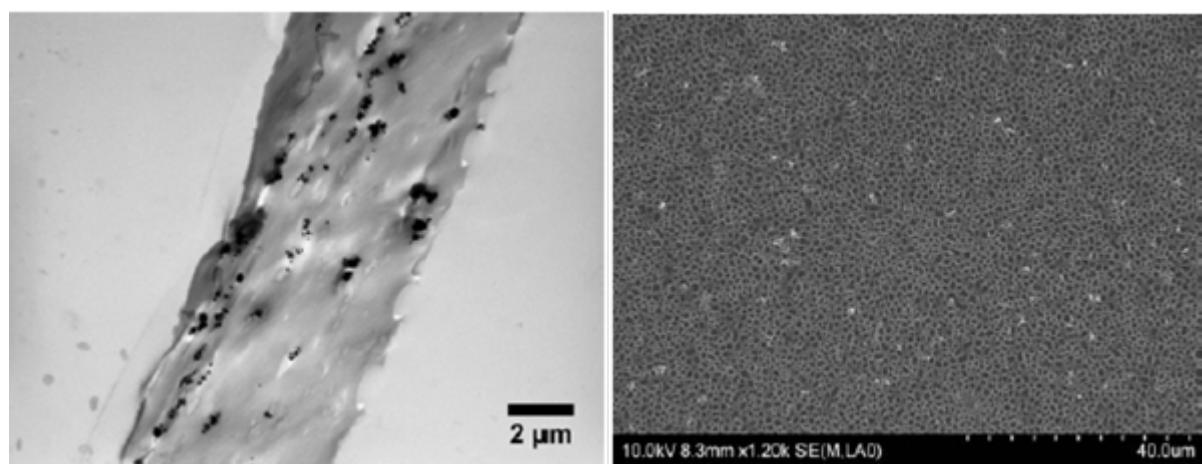


Figure 6b: vue en coupe par MET et en surface par MEB PVDF-TrFE/LN 5%

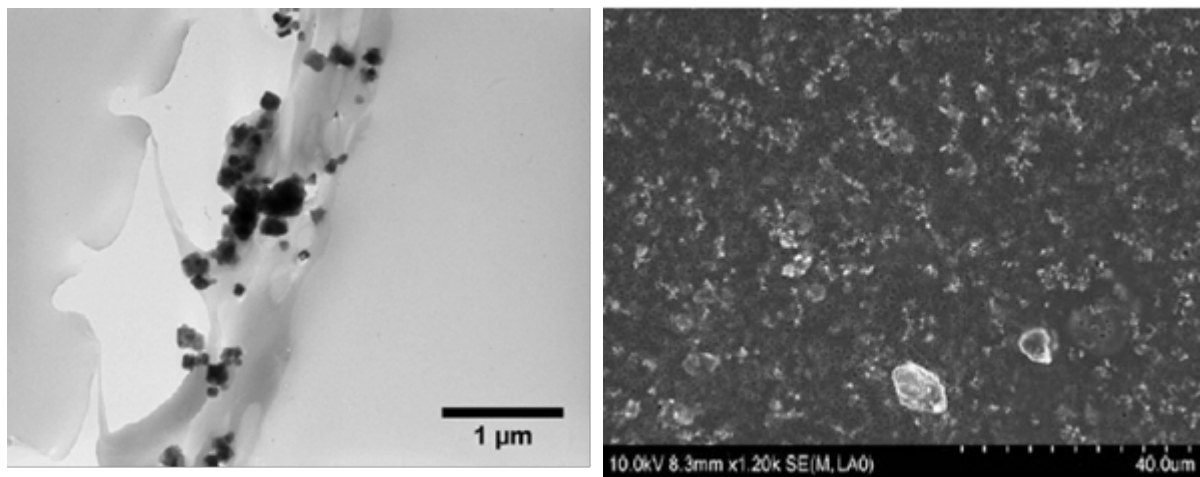


Figure 6c: vue en coupe par MET et en surface par MEB PVDF-TrFE/LN 20%



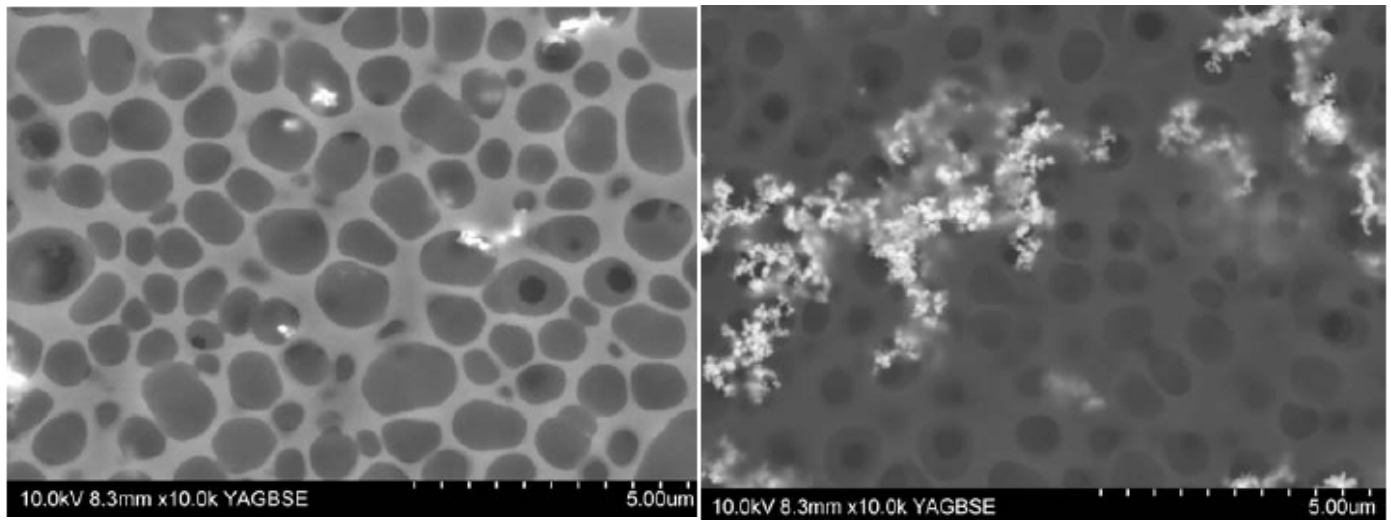


Figure 7: images MEB en BSE a) PVDF-TrFE/LN 5%

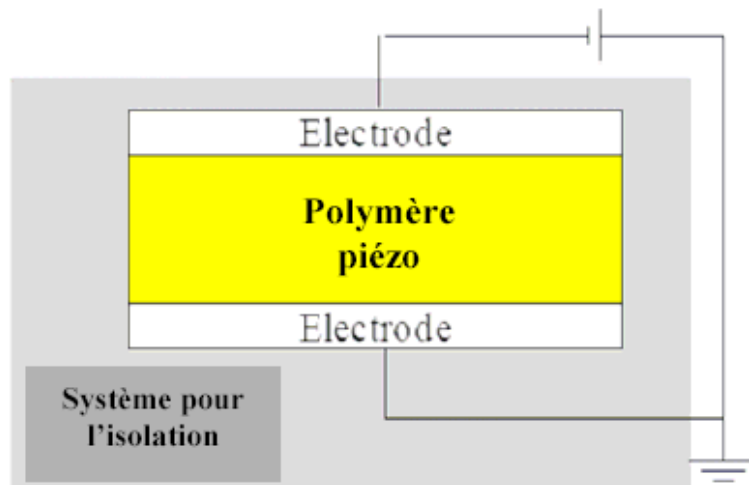
b) PVDF-TrFE/LN 20%

### **.1.2.3 Polarisation des films réalisés par spin-coating**

Afin d'orienter les chaînes polymères selon le même axe, il est nécessaire de polariser les films réalisés. Deux méthodes ont ainsi été envisagées pour la polarisation et la caractérisation des propriétés piézoélectrique au laboratoire. La première est la méthode des électrodes métalliques. La réalisation d'un dispositif intégré permet la polarisation puis la caractérisation d'un film nanocomposite par résonance. La seconde, utilisée dans la littérature [44-46], est la méthode par décharge Corona. Un dépôt métallique est ensuite réalisé pour la caractérisation par résonance. Différents essais par décharge Corona et par électrodes métalliques ont été effectués. Pour ces deux méthodes, nous disposons d'une alimentation haute-tension composée d'un générateur primaire basse tension commandant un amplificateur haute-tension (Trek) pouvant délivrer une tension continue positive de 30kV, et un courant maximal de 10mA.

#### **.1.2.3.1 Méthode des électrodes métalliques**

Le principe de cette méthode est le suivant: la couche piézoélectrique est placée en contact avec une électrode métallique sur chaque face du film (figure 8).



*Figure 8: schéma de principe d'une cellule de polarisation*

Ensuite, une forte tension est appliquée entre les deux électrodes, générant un fort champ électrique à travers la couche mince diélectrique. Sous l'effet du champ, les dipôles des chaînes polymère du PVDF-TrFE vont s'orienter selon les lignes de champ. Cette technique de contact peut néanmoins poser des problèmes de mouillage ou de porosité du film. C'est pourquoi ces points ont fait l'objet d'attentions particulières lors de la réalisation des films.

Pour éviter que des arcs électriques n'endommagent de façon permanente le matériel, l'échantillon peut être placé sous vide ou encore, comme dans notre cas, immergé dans un liquide isolant tel que l'huile de silicone. Cette méthode permet de délivrer une forte tension et d'optimiser le contact film/électrode. Dans ce but, nous avons réalisé une cellule de polarisation à électrodes liquides. (figure 9). Cette technique permet de réaliser rapidement des contacts électriques fiables entre le générateur haute tension et l'échantillon à polariser. Le polymère est déposé par spin-coating sur un substrat Si provenant d'un *wafer* recouvert d'une couche d'Al de 50-100nm déposée par évaporation. De l'huile de silicone est utilisée comme isolant. L'électrode liquide est constituée d'une solution aqueuse de LiCl.

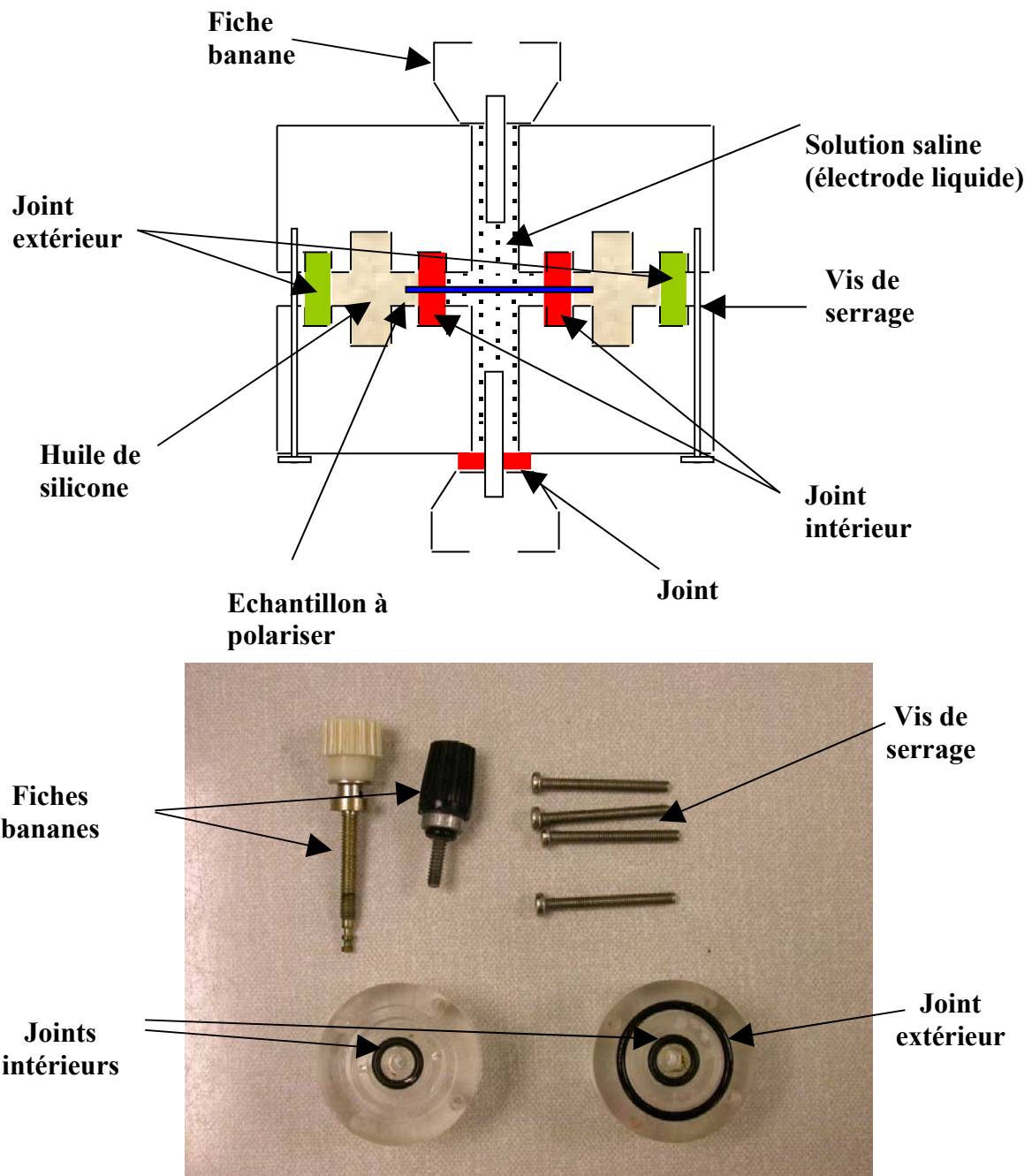


Figure 9: schéma et clichés des éléments de la cellule de polarisation

L'utilisation d'un isolant liquide pose cependant le problème de la contamination et du nettoyage de la surface après polarisation en vue d'une éventuelle caractérisation.

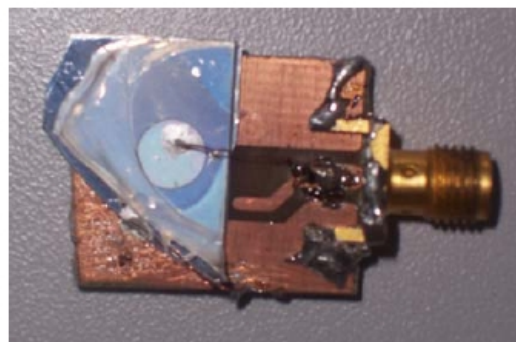
Deux autres dispositifs pour la polarisation par électrodes solides ont été développés. Le premier dispositif consistait en une plaque époxy-cuivre sur laquelle était posé le substrat de Si/Al utilisé pour la réalisation de la couche mince par spin-coating (figure 10). Afin de minimiser les effets inductifs et capacitifs liés au dispositif de caractérisation, toutes les connectiques ont été réduites au minimum. Une connexion SMA est soudée à la plaque epoxy-cuivre, et relié au substrat Si/Al par les fils de cuivre collés à la laque d'argent, pour la

caractérisation et la polarisation. Un dépôt d'Al est réalisé à la surface libre du film. Un second fil de cuivre y est relié, ainsi qu'à la connexion SMA. Le dépôt d'Al et le substrat servent alors d'électrodes pour polariser le film, ainsi que pour la caractérisation par résonateur libre.

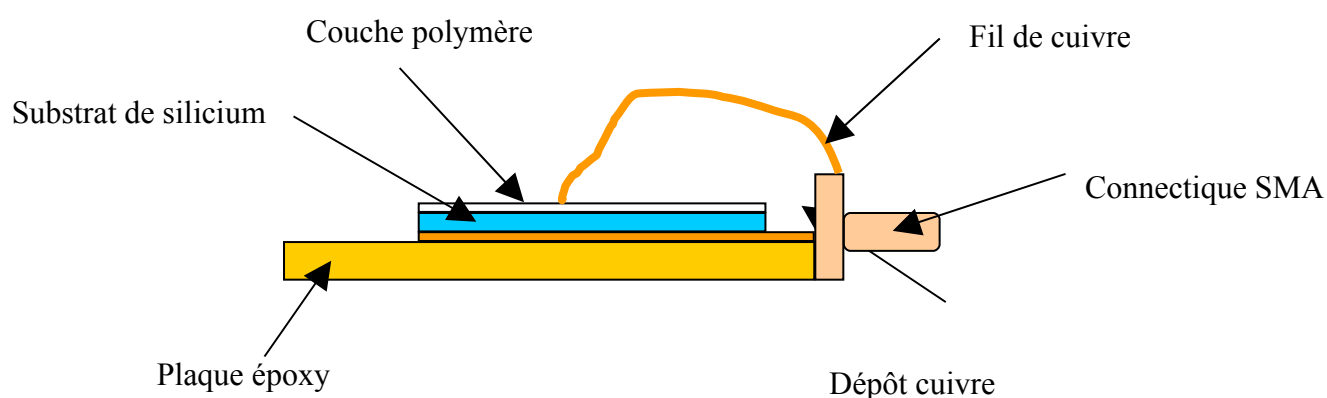
Cependant, la très fine épaisseur du film rend élevée la fréquence de résonance, attendue autour de 350MHz pour un film de 3,5 $\mu$ m d'épaisseur. Le spectre de résonance peut alors être perturbé par la connectique ou d'autres sources extérieures proches de ce domaine de fréquence.



(a)



(b)

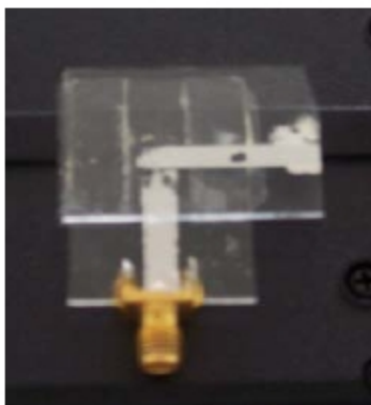


c) schéma du dispositif

Figure 10: dispositif de polarisation de film de PVDF sur substrat de Si.

Pour palier à ces éventuelles difficultés liés à la caractérisation, un second dispositif a été développé. Afin de limiter les parasites lors de la caractérisation par résonateur, il convient de baisser la fréquence de résonance attendu. Pour cela, un dispositif permettant la réalisation de films épais polarisés a été développé, la fréquence de résonance étant inversement proportionnelle à l'épaisseur du film.

Ce troisième consistait en deux électrodes d'Al déposées sur deux lames de verre (figure 11), espacée de 100 $\mu$ m. Une goutte de solution était déposée entre les deux lames, réalisant un film. Les électrodes sont disposées à 90° l'une de l'autre afin d'éviter un arc électrique. Ce dispositif peut être relié au montage de polarisation ou de caractérisation par des contacts réalisés avec de la laque d'argent. La plus grande épaisseur du film prévoit une fréquence de résonance autour de 13MHz. A cette fréquence, on s'affranchit alors des phénomènes capacitifs et inductifs des câbles, des perturbations extérieures et aux autres sources perturbatrices du signal.



*Figure 11: dispositif de polarisation de film de PVDF entre deux lames de verre.*

#### **.1.2.3.2      Méthode par décharge Corona**

Une autre des techniques couramment utilisées est la polarisation Corona (figure 12) [45,46]. Cette méthode consiste en une décharge auto-entretenue ayant lieu si une tension suffisamment importante est appliquée à des électrodes asymétriques, comme entre une pointe et une plaque. L'air est ionisé près de la pointe (là où le champ électrique est très intense). Les ions formés bombardent l'échantillon, qui est placé en contact avec l'électrode plane. Les ions ne pénètrent pas le matériau, mais créent à sa surface une charge électrique. La charge peut être positive ou négative. Si le matériau n'est pas conducteur, ces charges restent en surface, et créent un champ électrique intense dans ce matériau, comparable au champ existant si la pointe est en contact direct avec l'échantillon. Cette technique permet donc d'assurer un contact électrique simple à mettre en place entre une électrode et l'échantillon à polariser.

La distance entre la pointe et la surface de l'échantillon ne semble pas être un paramètre critique. Celle-ci est de 3mm pour Hendal *et al.*, 30 mm pour Liu *et al.* et 70mm pour Bowen *et al.* Cette méthode de polarisation nous a amené à développer un dispositif à décharge Corona adapté à nos échantillons. Nous disposons pour cela d'une alimentation en courant continu, et d'un amplificateur permettant de délivrer une tension maximale de 30kV, pour un courant maximal de 10mA. Un fil de cuivre, porté à un potentiel d'environ 6 à 12kV, afin d'éviter une décharge dans l'air, est placé à la verticale du film polymère avant recuit. Le substrat est mis à la masse. Pour une meilleure isolation, le substrat et le film peuvent être plongés dans un bain d'huile de silicone. L'échantillon est laissé une heure sous le champ électrique.

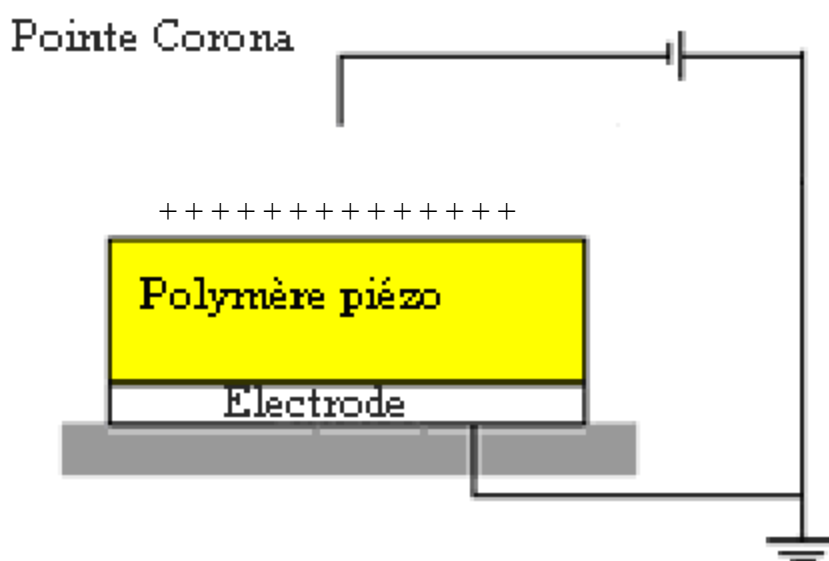


Figure 12: schéma de principe de la polarisation Corona

### .1.3 Contrôle de la polarisation

Afin de contrôler la l'efficacité des dispositifs de polarisation des films minces de PVDF-TrFE et des nanocomposites, une caractérisation des propriétés piézoélectriques par la méthode du résonateur a été entreprise. Cette méthode est couramment utilisée au sein du laboratoire pour déterminer les fréquences de résonance de matériaux piézoélectriques massifs.

#### .1.3.1 Méthode du résonateur

Le principe de cette méthode est le suivant: un matériau piézoélectrique est placé entre deux électrodes conductrices. On applique entre ces électrodes une tension périodique (figure 13).

Si le matériau est piézoélectrique, la tension périodique va engendrer une onde de volume, périodique également. Il y a résonance, après double réflexion sur les faces externes, l'onde incidente est en phase avec l'onde réfléchiée. Pour cela, la fréquence de résonance doit vérifier:

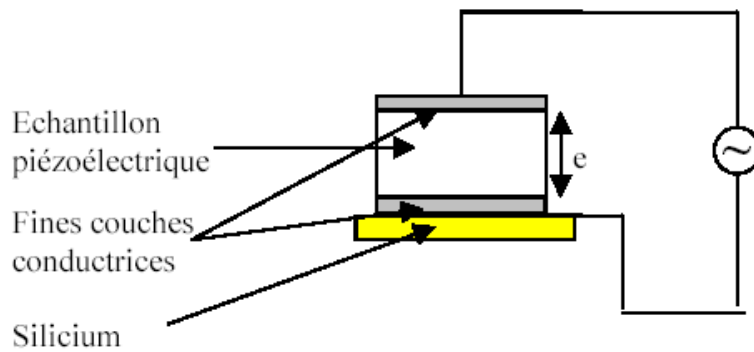


figure 13: schéma de principe du résonateur libre.

$$2e = n\lambda \Rightarrow 2e = n \frac{v}{f}$$

où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon,  
 $\lambda$  la longueur d'onde de l'onde de volume générée  
 $v$  la vitesse de l'onde de volume  
 $f$  sa fréquence  
 $n$  un nombre entier impair

$$\Rightarrow f = n \cdot \frac{v}{2e}$$

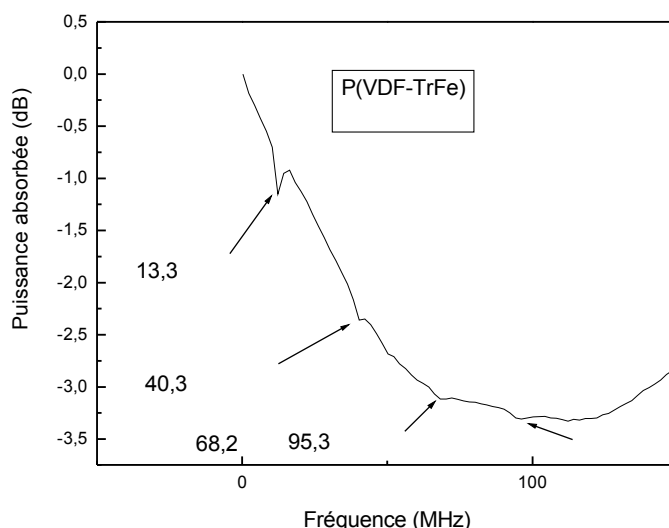
Avec  $n=1$  décrivant le mode fondamental de résonance.

Il faut, expérimentalement, une réflexion parfaite de l'onde de volume, et une épaisseur de couche constante pour mesurer correctement ce phénomène de résonance.

Les électrodes sont constituées d'un côté par le dépôt d'aluminium déposé sur le substrat de silicium, et de l'autre par un autre dépôt d'aluminium, réalisé sur la couche mince. Nous avons utilisé un analyseur de réseaux (modèle HP 8752 A, Hewlett Packard) pour faire cette caractérisation.

Cet appareil mesure la puissance électrique absorbée par le dispositif en fonction de la fréquence. Lorsque l'échantillon piézoélectrique est à la résonance une partie de l'énergie électrique fournie par le générateur est transformée en énergie mécanique. La puissance électrique absorbée par la couche de polymère augmente alors, ce qui rend cette dernière détectable. En pratique, la détection des pics de résonance peut être délicate car les pics de

résonance cherchés se superposent au spectre du dispositif sur lequel est fixé l'échantillon ou peuvent également être noyés dans le bruit de fond. Nous avons, dans un premier temps, mesuré la réponse de films industriels (réalisés par Piezotech S.A.) de PVDF-TrFE de  $100\mu\text{m}$  d'épaisseur, afin de valider notre dispositif de mesure. (figure 14)



*figure 14: puissance absorbée en fonction de la fréquence par un film PVDF-TrFE (Piérotech) monté en résonateur libre.*

La figure 14 représente la puissance absorbée en fonction de la fréquence. On remarque plusieurs pics d'absorption assez faibles, à des fréquences multiples de 13,3 MHz. D'après les calculs de fréquence de résonance, la vitesse de l'onde acoustique devrait être de  $2660\text{m.s}^{-1}$ , ce qui est en bon accord avec la valeur donnée par la littérature de  $2400\text{m.s}^{-1}$ [21].

Cependant, cette méthode s'est avérée peu efficace pour montrer la polarisation de nos propres films, réalisés avec les deux types de support. En effet, la réponse fréquentielle des échantillons s'est avérée très faible. Quelques mesures ont montré la présence de pics d'absorption d'énergie, mais la forte absorption du milieu polymère rends délicate leur interprétation. Il existe de nombreuses sources d'erreurs, difficiles à dissocier les unes des autres. Les pics de résonance obtenus peuvent en effet venir de la polarisation, d'une réflexion d'onde sur le silicium, de l'absorption par le milieu mou de l'onde émise...



## **.2 Films nanocomposites à matrice PVDF-TrFE réalisés par enduction**

Il s'est donc avéré que la polarisation des films de PVDF-TrFE réclame un savoir faire très particulier, ainsi que des dispositifs et un équipement adaptés. Nous avons alors pris contact avec Piézotech SA, PME basée à Héringue (68), dont nous avons utilisé les films de P(VDF-TrFE) pour nos tests. Cette PME a breveté plusieurs procédés aussi bien de mise en forme que de polarisation du PVDF, ainsi que de plusieurs de ses dérivés [47,48]. Dans le cadre de notre collaboration avec Piezotech S.A., nous avons réalisé des nanocomposites à matrice piézoélectrique de PVDF-TrFE, dans laquelle nous avons inséré différents types de nanoparticules. Les dispositifs, ainsi que les protocoles utilisés tombent sous le sceau du secret industriel. Afin de pouvoir collaborer en toute confiance, un accord de confidentialité a d'ailleurs été signé. Nous ne décrivons donc que succinctement ces expériences.

### **.2.1 Préparation des films**

Les films ont été préparés selon un procédé d'enduction mis au point chez Piezotech. Le copolymère PVDF-TrFE sous forme de granulés est dissout dans un solvant organique, la méthylethylcétone (MEK). Ce mélange est ensuite étalé pour former des films minces d'épaisseur variables. Pour la réalisation de nanocomposites, des nanoparticules sont dispersées dans le mélange MEK+PVDF-TrFE. Les nanoparticules utilisées dans cette étude sont de trois sortes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  et  $\text{LiNbO}_3$ . Après séchage, les films sont recuits à une température supérieure à la transition vitreuse pour libérer les contraintes et augmenter la cristallinité du film. L'épaisseur des films est ensuite contrôlée, et enfin, les films sont polarisés.

### **.2.2 Principe du dispositif de polarisation**

La méthode et le dispositif de polarisation des films PVDF-TrFE utilisée est une méthode brevetée, utilisée chez Piezotech. Elle consiste en l'application d'une forte tension électrique oscillant de faible fréquence (entre 0,001Hz et 1HZ) et d'intensité croissante dans le film polymère entre deux électrodes métalliques. La surface du film affectée par la polarisation est la surface qui se trouve en contact avec les deux électrodes, une sur chaque face du film. Pour que le champ électrique soit le plus uniforme possible, le film doit présenter une bonne régularité de son épaisseur, ainsi qu'une grande planéité. Pour cela, le film est polarisé sous presse, à des pressions de l'ordre de 50 à 200ktonnes. La valeur de cette tension, proportionnelle au champ électrique, est croissante afin d'éviter un claquage du film. La

valeur maximale prise par le champ au cours de la polarisation est choisie supérieure à la valeur du champ coercitif dans le film ferroélectrique, après quoi elle reste constante pour le reste du processus de polarisation.

Le suivi de la polarisation, également protégée par ce même brevet, fait intervenir la mesure du courant de polarisation en fonction de la tension appliqué aux bornes du film (figure 15). La mesure du courant de polarisation  $i_p$  est effectuée en retranchant à la mesure du courant  $i$  les courants d'origine résistive  $i_R$  et capacitive  $i_C$ . Par intégration temporelle, il est donc possible de remonter à l'hystérésis de la polarisation en fonction du champ appliqué. Au fur et à mesure des cycles, la polarisation dans le matériau augmente, jusqu'à se stabiliser (figure 16).

$$i = i_R + i_C + i_p$$

$$i = \varepsilon \frac{dE}{dt} + \frac{E}{R} + \frac{dP}{dt}$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité diélectrique du film

$E$  le champ électrique appliqué

$R$  la résistance du film

$P$  la polarisation

$t$  le temps

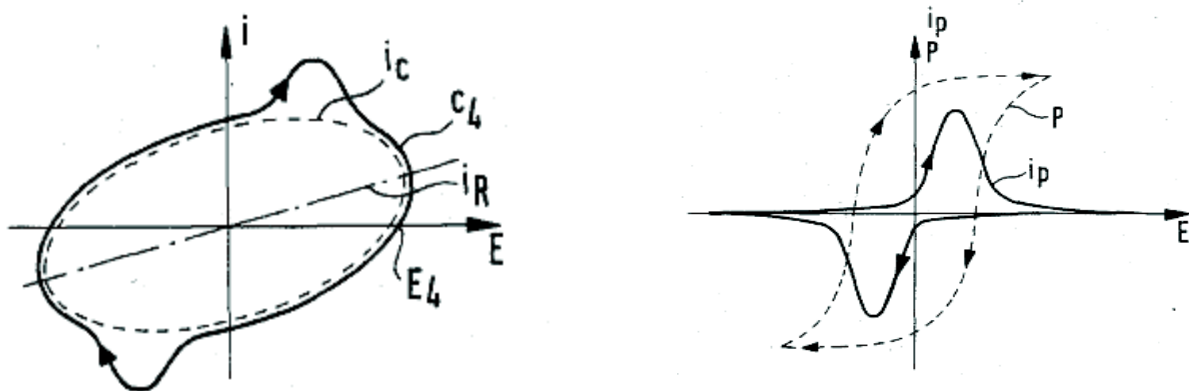


Figure 15:

a) courant électrique total en fonction du champ    b) courant de polarisation et polarisation  
(en pointillés) en fonction du champ

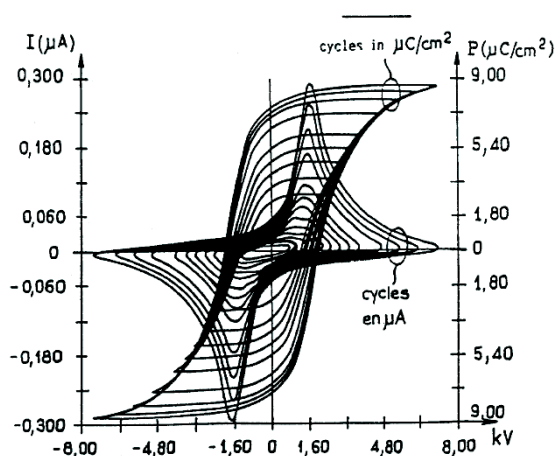


Figure 16: évolution de la polarisation et du courant de polarisation en fonction de la tension appliquée au cours du temps [Erreur : source de la référence non trouvée, Erreur : source de la référence non trouvée]

### .2.3 Propriétés des films

Plusieurs nanocomposites à matrice copolymère PVDF-TrFE ont été réalisés, et comparés avec des films de copolymère pur. Dans un premier temps, des films de copolymère pur et nanocomposites contenant différentes concentrations d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de 0,1 à 2,25% en masse), de  $\text{LiNbO}_3$  (0,9%) et de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  (0,9%) d'épaisseur comparable, comprise entre 30 et 50  $\mu\text{m}$  ont été réalisés. Cependant, seul le film de copolymère pur et les nanocomposites d'alumine ont pu être polarisés. Les nanocomposites à base de nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$  et de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  ayant claqué sous l'effet du champ électrique dès les premiers cycles de polarisation.

Le claquage diélectrique des films nanocomposites peut avoir deux raisons principales: la première est la dispersion imparfaite des nanoparticules dans la matrice, résultant en un film inhomogène et poreux. Ces films de mauvaise qualité ne peuvent alors supporter le champ électrique généré par une tension de quelques centaines de volts appliqués entre deux électrodes distantes de 50  $\mu\text{m}$  (soit un champ d'environ  $10\text{MV.m}^{-1}$ ). Le champ électrique nécessaire pour polariser le PVDF-TrFE est de l'ordre de  $100\text{MV.m}^{-1}$ .

La seconde raison est la modification de la constante diélectrique du matériau. Comme les nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$  et  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  ont une constante diélectrique plus élevée que la matrice (bien que nettement inférieure à celle du PZT comme on l'a vu au chapitre I) le champ

électrique est plus fort dans le polymère que dans les nanoparticules. Cet effet amplifie le phénomène de claquage dans les films présentant un grand nombre de défauts induits par la présence de nanoparticules imparfaitement dispersées.

On peut modéliser la constante diélectrique du nanocomposite par un modèle type:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{(1-x)}{\epsilon_1} + \frac{x}{\epsilon_2}$$

avec  $\epsilon$  la permittivité diélectrique du nanocomposite,  
 $\epsilon_1$  la permittivité de la matrice,  
 $\epsilon_2$  la permittivité diélectrique des nanoparticules,  
 $x$  la fraction de nanoparticules dans le nanocomposite.

La polarisation s'effectuant à basse fréquence, dans ce modèle, on négligera la composante imaginaire de la permittivité diélectrique en la supposant purement réelle. La constante diélectrique relative du PVDF-TrFE est autour de 7. Pour l'alumine, elle se situe également de 7 à 10, pour le niobate de lithium, elle est de 29 pour la configuration parallèle, et de 44 pour la configuration orthogonale. Celle de l'iodate de fer reste inconnue.

Pour les nanocomposites PVDF-TrFE/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la bonne dispersion et les permittivités diélectriques sensiblement égales de l'alumine par rapport à celle du PVDF-TrFE permettent une polarisation aisée du nanocomposite.

Pour les autres matériaux, et en dehors de la dispersion, la constante diélectrique élevée du matériau est problématique: pour une même différence de potentiel  $V$  aux bornes des électrodes d'une même surface  $S$ , le champ électrique créé sera moins élevé dans le nanocomposite que dans la matrice pure, si la constante diélectrique des nanoparticules est plus élevée que celle du PVDF-TrFE. Au niveau local, le champ électrique dans les nanoparticules est plus faible. Au contraire, il est plus élevé dans la matrice. Cependant, même si la permittivité diélectrique du niobate de lithium est supérieure à celle du PVDF-TrFE, elle reste du même ordre de grandeur. Le champ de claquage dans le copolymère est de  $200\text{MV.m}^{-1}$ , alors que le champ maximal obtenu dans ces composites est autour de  $10\text{MV.m}^{-1}$  si le film claque au cours de la polarisation, ce n'est donc pas à cause d'un champ électrique trop intense dans la matrice, mais bien à cause des défauts introduits par la dispersion des nanoparticules dans la matrice.

### **.3 Mesure de piézoélectricité**

La caractérisation des propriétés piézoélectriques des films nanocomposites réalisés par enduction a été réalisée avec un piézomètre. Cet appareil permet une mesure de la constante diélectrique  $d_{33}$  en appliquant une force variable  $F$ , et en mesurant la charge  $Q$  entre deux électrodes.

La constante piézoélectrique  $d_{33} = \frac{dQ}{dF}$  s'exprime en pC.N<sup>-1</sup>, ou encore en pm.V<sup>-1</sup>. Ces deux unités étant équivalentes.

Les films réalisés avec les nanoparticules de LiNbO<sub>3</sub> et Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ont claqué avant d'être polarisés, avec ou sans compatibilisant. Comme nous l'avons dit, parmi ces premières mesures, les seules avec des résultats significatifs ont été obtenues pour les films PVDF-TrFE/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Deux séries de films nanocomposites PVDF-TrFE/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été testées. La première est un film mince réalisé uniquement avec des nanoparticules d'alumines dispersées dans une matrice PVDF-TrFE. La seconde, un film dans lequel les nanoparticules ont été dispersées dans la matrice avec l'ajout d'un composé organique, le 2-phénoxyéthanol. Ce composé est utilisé pour faciliter la dispersion des nanoparticules. Sa compatibilité avec le PVDF-TrFE sous forme dissoute est très bonne, mais pose problème lors de la réalisation de films minces. En effet, les films réalisés sont alors plus épais, ce qui induit probablement une différence de taux de cristallinité entre les deux séries de films lors du recuit, influençant ainsi le champ coercitif du matériau. Pour ces matériaux, une zone polarisée et une zone non-polarisée a été testée.

Échantillon	Polarisation	Concentration en NP (%massique)	Épaisseur (μm)	d <sub>33</sub> (pm.V <sup>-1</sup> )	Champ coercitif (V)
PVDF-TrFE+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Non	2,26	30-50	0	/
PVDF-TrFE+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oui	2,26	30-50	11.5	2400V
PVDF-TrFE+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2-phénoxyéthanol	Non	5	200μ	0	/
PVDF-TrFE+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2-phénoxyéthanol	Oui	5	200	14.0	1750V

Les deux séries de films nanocomposites copolymère/alumine, réalisés avec ou sans compatibilisant, présentent une constante piézoélectrique d<sub>33</sub> significative et satisfaisante, bien que inférieure à celle de la matrice pure donnée à 38pm.V<sup>-1</sup>. Cependant, cette valeur de référence pour le film de PVDF-TrFE est obtenue pour un film de qualité industrielle destiné à la fabrication de jauges de choc. Cette valeur représente un objectif à dépasser, en optimisant le procédé.

## **Conclusions**

Après la synthèse de cristaux qui soient encore piézoélectriques à l'échelle nanométrique, et la dispersion dans une matrice polymère (ou dans un solvant du polymère) de nanoparticules formant initialement des agrégats, la polarisation de films minces de polymère chargés en nanoparticules était le troisième verrou technologique identifié au départ de la thèse et du projet plus large sur les nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques.

Le chapitre précédent a présenté les résultats obtenus concernant les deux premiers verrous. Après avoir introduit le polymère fonctionnel retenu à cette étape pour nos visées applicatives, le co-polymère P(VDF-TrFE), ce chapitre a présenté les efforts réalisés pour l'ouverture du troisième verrou et plus généralement le travail réalisé pour la mise en forme de films minces de nanocomposites et les essais de polarisation de ces films.

Dans le cas des nanocomposites P(VDF-TrFE)/nanoparticules piézoélectriques, la polarisation est nécessaire à la fois pour orienter les nanoparticules et pour orienter les chaînes polymère et rendre ainsi la matrice piézoélectrique. Dans nos différents essais de mise en forme/polarisation le test le plus simple a donc consisté à mesurer la réponse piézoélectrique éventuelle du matériau final, c'est-à-dire essentiellement celui de la matrice.

De fait, dans cette partie de nos travaux nous nous sommes heurtés à une double difficulté : la difficulté de la polarisation d'un film nanocomposite sous haut champ électrique (de l'ordre de 100kV/mm), de tels films étant excessivement sujets au claquage, et la difficulté de la polarisation d'un polymère potentiellement piézoélectrique (en l'occurrence ferroélectrique) permettant de lui conférer cette propriété.

Plusieurs pistes ont été explorées pour obtenir des films nanocomposites polarisés, en particulier différents montages entre électrodes métalliques ou liquides, supports de la tension de polarisation, et la méthode par décharge Corona. Parallèlement, plusieurs techniques de contrôle de la polarisation ont été identifiées et mises en œuvre, notamment la méthode du résonateur, le montage en dispositif à ondes acoustiques de surface ou la mesure par piézomètre.

Sur les films d'épaisseur inférieure à 5µm réalisés par spin-coating, les essais de polarisation se sont avérés globalement infructueux. La finesse de ces films, permettant la manipulation de

différences de potentiel relativement peu élevées, confère en revanche une importance considérable au moindre défaut de taille micronique présent dans le film, qu'il s'agisse d'agrégats résiduels de nanoparticules, ou simplement de bulles d'air résiduelles conduisant à une porosité. Ces défauts conduisent à un claquage du film à faible tension, suite auquel plus aucune tension de polarisation ne peut être appliquée.

Le fait que ces difficultés de polarisation aient été observées pour les films très fins même avec le co-polymère non chargé en nanoparticules, nous a conduit à envisager la polarisation de films nettement plus épais (de 10 à 100  $\mu\text{m}$ ), réalisés entre deux lames de verre ou par enduction. Mais pour de tels films nos capacités de polarisation se sont vite révélées insuffisantes et à ce stade nous avons fait appel à Piézotech S.A., un spécialiste industriel de la polarisation des films polymères ferroélectriques.

Dans le cadre de cette collaboration dont les principaux aspects techniques sont soumis à la confidentialité industrielle, nos travaux de thèse ont permis d'obtenir *in fine* de premiers résultats intéressants de polarisation de nanocomposite, présentant des propriétés piézoélectriques. Preuve de l'importance prépondérante de la qualité de la dispersion des nanoparticules, c'est avec les nanoparticules d'alumine dont, comme nous l'avons montré au chapitre II, nous maîtrisons le mieux la dispersion, que les meilleurs résultats ont été obtenus. Dans ce cas le renfort mécanique du film conservant sa piézoélectricité permet d'envisager à terme de nouveaux créneaux d'application.

En perspective, l'amélioration des techniques de dispersion des nanoparticules de niobate de lithium et d'iodate de fer, en particulier par les approches chimiques évoquées au chapitre III et qui seront développées au-delà de cette thèse, devraient permettre à terme l'utilisation de ces particules comme renfort des polymères piézoélectriques tout en leur conférant leurs propriétés d'optique non linéaire et en préservant, voire augmentant, leurs propriétés piézoélectriques. Les progrès attendus de la dispersion et une étude plus poussée des conditions d'élaboration de films très minces devraient également permettre de réaliser des films nanocomposites piézoélectriques ou pyroélectriques d'épaisseur  $< 5\mu\text{m}$ , ouvrant ainsi d'autres champs d'applications.

## **Références bibliographiques**

- 1 H. Kawai, *The piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride)*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 8, pp. 975–976, 1969
- 2 T.Yagi, M.Tatemoto, J.Sako- Polymer Journal, vol.12 n°4,1980.
- 3 M. Uchidoi, T. Iwamoto, K. Iwama, M. Tamura, Reports on process in polymer physics in Japon, vol XXII, 1979.
- 4 S. Tasaka et S. Miyata, J. Appl. Phys., vol 57, issue 3, p.906, 1985.
- 5 T. A. Ford and W. E. Hanford, *Polyvinylidene fluoride and process for obtaining the same*, U.S. Patent 2435537, 3 Feb. 1948.
- 6 E. Fukada, *History and recent progress of piézo electric polymer research*, in Proc. 1998 IEEE Ultrason. Symp., Sendai, Japan, pp. 597–605.
- 7 E. Fukada, *History and recent progress in piezoelectric polymers*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., vol. 47, no. 6, pp. 1277–1290, 2000.
- 8 L.F. Brown, *Ferroelectric polymers: Current and future ultrasound applications*, in Proc. 1992 IEEE Ultrason. Symp., Tucson, AZ, vol. 1, pp. 539–550.
- 9 L.F. Brown, *New developments in piezoelectric polymer ultrasound transducers and transducer systems*, in Proc. 1992 SPIE Int. Symp. Opt. Appl. Sci. Eng., San Diego, CA, vol. 1733, pp. 27– 36.
- 10 H. Ohigashi, *Ultrasonic transducers in the megahertz range*, in The Applications of Ferroelectric Polymers. T. T. Wang, J.M. Herbert, et A.M. Glass, Eds. New York: Routledge, Chapman, and Hall, 1988, pp. 237–273.
- 11 L.F. Brown, *Ultrasonic transducers*, in Medical Applications of Piezoelectric Polymers.
- 12 P.M. Galetti, D. De Rossi, and A.S. DeReggi, Eds. New York, Gordon and Breach, 1988, ch. 4, pp. 169–258.
- 13 R.N. Thurston, A.D. Pierce, and E. Papadakis, Eds. Physical Acoustics Vol. XXIV: Ultrasonic Instruments and Devices. San Diego: Academic Press, 1999.
- 14 G.S. Kino, *Acoustic Waves: Devices, Imaging, and Analog Signal Processing*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1987, pp. 41–47.
- 15 J.M. Herbert, *Ferroelectric Transducers and Sensors*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1982.



- 16 P.N.T.Wells, *Physical Principles of Ultrasonic Diagnosis*. New York: Academic Press, 1969.
- 17 K. Koga and H. Ohigashi, *Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers*, J. Appl. Phys., vol. 56, pp. 2142–2150, 1986.
- 18 T. Furukawa, J. X. Wen, K. Suzuki, T. Takashina, et M. Date, *Piezoelectricity and pyroelectricity in vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers*, J. Appl. Phys., vol. 25, pp.1178–1182, 1986.
- 19 T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu, et A. Chiba, *Ferroelectric behavior in the copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 19, pp. 109–112, 1980.
- 20 T. Yagi, M. Tatemoto, et J. Sako, *Transition behavior and dielectric properties in trifluoroethylene and vinylidene fluoride copolymer*, Polymer J., vol. 12, pp. 209–223, 1980.
- 21 L.F. Brown, J.L. Mason, M.L. Klinkenborg, J.I. Scheinbeim, et B. A. Newman, *Ferroelectric nylon materials and their feasibility for ultrasound transducers*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., vol. 44, no. 5, pp. 1049–1059, 1997.
- 22 L. Priya, J. P. Jog *Intercalated Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites:*
- 29 *Structure and Properties* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, (2002) **41** 1 pp 31-38
- 23 D. Shah, P. Maiti, D.D. Jiang, C.A. Batt, E.P. Giannelis *Effect of nanoparticle mobility on toughness on polymer nanocomposites* Advanced Materials **17** (5) 2005 pp525-528
- 24 Z.M. Dang, L. Wang, Y. Ying, Q. Zang, Q-Q. Lei *Giant Dielectric Permittivities in Functionalized Carbon-Nanotube/Electroactive-Polymer Nanocomposites* Advanced Materials **19** (6) 2007 pp1572-1577
- 25 Z.M. Dang, H-Y. Wang, Y-H. Zhang, J-Q. Qi *Morphology and Dielectric Property of Homogenous BaTiO<sub>3</sub>/PVDF Nanocomposites Prepared via the Natural Adsorption Action of Nanosized BaTiO<sub>3</sub>* Macromol. Rapid Commun. (2005) **26**, 1185–1189
- 26 Lau, S.T., Li, K., Chan, H.L.W. 2004 *PZT/P(VDF-TrFE) nanocomposites for ultrasonic hydrophone application* Proceedings - International Symposium on Electrets, pp. 755-758
- 27 H.L.W. Chan , S.T. Lau, K.W. Kwok, Q.Q. Zhang, Q.F. Zhou, C.L. Choy *Nanocomposite ultrasonic hydrophones* Sensors and Actuators **75** (1999) 252–256
- 28 Y.Wang, W. Zhong, and P. Zhang *Pyroelectric properties of ferroelectric-polymer~composite* Journal of Applied Physics (1993) **74** 1 pp. 521-524
- 29 B. Hilczer, J. Kułek, E. Markiewicz, M. Kosec *Pyroelectric response of PZT-PVDF nanocomposites of (0-3) connectivity* (2002) Ferroelectrics **267**, pp. 277-284

- 30 T.E. Gomez , F. Montero de Espinosa, F. Levassort ,M. Lethiecq, A. James, E. Ringgard, C.E. Millar, P. Hawkins *Ceramic powder-polymer piezocomposites for electroacoustic transduction: modeling and design* Ultrasonics 36 (1998) 907–923
- 31 E. K. Akdogan, M. Allahverdi, and A. Safari, *Piezoelectric Composites for Sensor and Actuator Applications* IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control (2005) **52** 5
- 32 D. M. G. Preethichandra and Keiichi Kaneto *SAW Sensor Network Fabricated on a Polyvinylidene Difluoride (PVDF) Substrate for Dynamic Surface Profile Sensing* IEEE Sensors Journal, (2007) **7** 5 MAY
- 33 R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross *Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites* Materials Research Bulletin (1978) **13** 5 pp. 525-536.
- 34 Patil, A. Ashwin et S. Radhakrishnan, *Novel polyaniline/PVDF/BaTiO<sub>3</sub> hybrid composites with high piezo-sensitivity* Sensors and Actuators A **138** (2007) 361–365.
- 35 J. Lovinger, G.T. Davis, T. Furukawa et M.G. Broamurst, *Macromolecules*, 1982, **15**, pp323-333.
- 36 A.J. Lovinger et al, *Polymer*, (1983), **24** 1225-1239.
- 37 A.J. Lovinger et al, *Macromolecules*, (1983), **16**, 1885-1890.
- 38 A.J. Lovinger et al, *ferroelectrics*, (1983), **50**, 227-236.
- 39 K.Tashiro et al, *Polymer*, (1984) **25**
- 40 K. Tashiro et al, *Macromolecules*, (1984) **57**.
- 41 Thèse universitaire d'Alain de Chalumeau, *Contribution à l'étude de la transition de Curie et des propriétés physiques et piézoélectriques des copolymères du poly fluorure de vinylidène et du poly trifluoroéthylène* , 5 juillet 1988
- 42 D Setiadi et al *Sensors, Act A*, 42, p.585-592, 1994.
- 43 P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder, J. W. Perry, *Phosphonic Acid-Modified Barium Titanate Polymer Nanocomposites with High Permittivity and Dielectric Strength* , *Advanced Materials*, (2007), **19**, 1001-1005.
- 44 J.S. Hundal and R. Nath, *J. Phys. Appl. Phys.* **31** (1998) 482-487
- 45 W.C. Liu, A.D. Li, J. Tan, D. Wu, H. Ye and N.B. Ming, *Apply. Phys. A* **81** (2005) 543-547
- 46 C.R. Bowen, J. Gittings, I.G. Turner, F. Baxter et J.B. Chaudhuri, *J. Apply. Phys.* **89** (2006)
- 47 F. Bauer USPatent 4611260 (1986)
- 48 F. Bauer USPatent 5486320 (1996)





# **CONCLUSION**



## CONCLUSION

Il faut d'abord souligner que cette thèse effectuée au LPMIA (aujourd'hui l'Institut Jean Lamour) dans l'équipe micro et nanosystèmes était une première locale sur de nombreux aspects. En effet, il s'agit de la première thèse mettant en application le dispositif de spectrométrie Brillouin au LPMIA, mais il s'agit également de la première thèse portant sur des nanocomposites ou sur les polymères, et plus généralement avec une sensibilité aussi proche de la chimie, pour une équipe principalement axée sur les matériaux piézoélectriques et leurs applications dans les microsystèmes. Mais cette nécessité de collaborer avec de nombreux partenaires industriels aussi bien qu'universitaires dans ce travail pluridisciplinaire a donné l'impulsion pour la création d'un consortium aujourd'hui au centre d'un projet ANR fortement soutenu notamment par des instances régionales et nationales.

L'objectif de cette thèse était la réalisation et la caractérisation de matériaux nanocomposites pour, à plus long terme, viser des applications dans le domaine des microsystèmes. Les propriétés plus particulièrement visées pour ces nanocomposites étaient les propriétés piézoélectriques et d'optique non linéaire, conjuguées à un renfort mécanique de la matrice.

Nous avons choisi dans notre cas un matériau nanocomposite dit hybride, c'est-à-dire basé sur la combinaison de matériaux polymères avec des particules inorganiques aux propriétés piézoélectriques ou d'optique non linéaire. La matrice polymère pouvant elle-même être piézoélectrique ou non mais se devant en tout cas d'apporter la souplesse de mise en forme propre aux polymères.

Les premières études, théoriques, ont montré la possibilité pour un matériau nanocomposite hybride à matrice non piézoélectrique de se déformer de façon mesurable, sous l'action d'un champ électrique sur les nanoparticules piézoélectriques incorporées. Cette propriété pourrait conférer à de tels matériaux un intérêt non négligeable pour les microsystèmes notamment en termes de capteurs ou d'actionneurs. Un point inattendu est également apparu lors de ces étapes de simulation : les coefficients piézoélectriques, s'ils sont importants pour définir la qualité d'un matériau dans nos domaines d'applications, doivent être pris en compte en relation avec la susceptibilité diélectrique. En effet, dans un matériau nanocomposite hybride, le champ électrique varie fortement dans le nanocomposite à l'interface nanoparticules/polymère et à l'intérieur de la nanoparticule.

Le choix du matériau effectué, nanocomposite de particules dures, dispersées dans des matrices de PMMA et P(VDF-TrFE), nous avons mis en place une stratégie consistant à réaliser ce matériau, à le caractériser par un grand nombre de techniques présentées dans ce

manuscrit et enfin à essayer de comprendre les mécanismes physiques qui entrent en jeu à la fois dans sa fabrication et sur le comportement de ses propriétés.

Il nous a fallu dans un premier temps développer des compétences de caractérisation sur ces matériaux spécifiques. Cela a été possible très rapidement au début de cette thèse en utilisant des échantillons fournis par d'autres groupes de recherche, publique ou privée : des échantillons de PMMA/n-SiO<sub>2</sub> fournis par la société DGTec, et de PMMA/NTC réalisés au LCSM (Nancy Université).

Sur ces matériaux nanocomposites hybrides nous avons ainsi pu valider notre mesure des constantes élastiques par spectroscopie Brillouin. Nous avons également pu comprendre l'influence des charges en nanoparticules sur une matrice polymère et en saisir les limitations. Notamment le comportement non monotone des propriétés élastiques mais également tribologiques avec la charge en nanoparticules a notamment pu être mis en évidence. La dispersion nous est vite apparue comme essentielle à la réalisation de n'importe quel matériau hybride. En effet, nous avons pu observer que la mauvaise affinité entre la matrice et les particules peut réduire à néant l'intérêt de l'hybridation des matériaux au sein d'un même composite.

Pour les nanoparticules piézoélectriques nous avons rapidement constaté qu'aucune source commerciale de nanoparticules n'existait au départ de la thèse, et que les possibilités de se procurer ces particules auprès de laboratoires de recherche étaient réduites en termes de nature de particules et en termes de quantité. Il nous a également semblé crucial de contrôler nous même la synthèse de ces particules pour en maîtriser l'origine mais également les propriétés. Nous avons eu la chance de pouvoir collaborer très tôt dans la thèse avec le SYMME (Université de Savoie) qui commençait à développer un procédé de fabrication de nanoparticules de iodate de fer, et avec le SOR/SRSMC (Nancy Université) qui avait potentiellement le savoir-faire pour synthétiser des nanoparticules de niobate de lithium. Ces deux composés présentaient *a priori* des propriétés à la fois piézoélectriques ou même ferroélectriques et d'optique non linéaire.

Le niobate de lithium a été choisi pour ces propriétés nombreuses et ses applications en tant que cristaux massifs pour l'optique non linéaire aussi bien que pour la piézoélectricité. Nous avons présenté dans ce manuscrit le procédé qui a été développé et qui nous permet à l'heure actuelle de fabriquer des nanoparticules de niobate de lithium de taille nanométrique dans la bonne phase cristalline. Cette étape est une étape essentielle, car la difficulté d'obtenir des particules de petites tailles qui soit dans une phase cristalline convenable augmente lorsque la taille diminue. En effet, en dessous de 100nm, de nombreuses particules changent de symétrie cristalline perdant ainsi toutes leurs propriétés. La caractérisation de ces particules nous a



conduit à développer un savoir faire important dans un certains nombre de domaines adaptés à la mesure des propriétés de nanoparticules. La spectrométrie Raman, le microscope électronique à balayage et en transmission couplé à l'analyse d'éléments chimiques EDX, la diffraction de rayons X. L'ensemble de ces techniques nous permet d'affirmer que les nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$  sont dans la bonne phase (avec une stoechiométrie correcte) avec une taille de 100nm. Mais il reste la difficulté de dispersion de ces particules à cause de l'agglomération de celles-ci lors du recuit.

Enfin la valorisation de ces particules au sein d'un nanocomposite a pu être engagée en utilisant une matrice aux propriétés exceptionnelles en termes de piézoélectricité, le P(VDF-TrFE). Cette matrice polymère possède déjà des propriétés piézoélectriques, il s'agit donc pour nous, à terme, de pouvoir combiner les propriétés des nanoparticules avec cette matrice. Les premières polarisations de films de nanocomposites ont ainsi été réalisées montrant la faisabilité de fabrication du composite. Ce résultat est central dans le cadre de ce travail car il constituait l'un des objectifs principaux de cette thèse.

Les résultats de cette thèse ont conduit à la création d'un consortium avec plusieurs des collaborations développées dans le cadre de cette thèse, notamment le SYMME à Annecy, le SOR/SRSMC à Nancy, et Piézotech S.A. à Hézingue. Le projet, intitulé NANO-POP pour « nanocomposites à propriétés optiques et piézoélectriques », a été retenu par l'ANR fin 2008 pour prolonger ce travail jusqu'aux applications industrielles, avec notamment l'implication du groupe Schneider Electric.

Le projet ANR NANOPOP va dès à présent pouvoir démarrer en s'attachant à résoudre les problèmes technologiques liés à la réalisation d'un tel matériau, et notamment la dispersion, avec l'assurance de la réalisabilité de ce nanocomposite. Les voies à explorer sont maintenant bien cadrées, avec notamment la fonctionnalisation des particules, les différents procédés à étudier afin d'obtenir cette fonctionnalisation. La mise en forme du nanocomposite a également été définie selon un procédé reproductible et fiable. Les méthodes de caractérisation des particules aussi bien que du composite ont été étudiées de manière à en connaître les limitations et à définir des procédures précises d'utilisation. Enfin les mesures diverses opérées sur le nanocomposite ont permis de mieux comprendre certains phénomènes physiques prenant place au sein d'un nanocomposite.





## **ANNEXES**



## **Annexe A**

### **Elaboration par "pearl- milling"**

#### ***Introduction***

Ce procédé d'élaboration est basé sur la mécanique de dispersion et de réduction des agglomérats de nanoparticules. Lors d'une première collaboration avec l'Universität des Saarlandes    Sarrebruck, l'Université du Luxembourg et l'IVW de Kaiserslautern portant sur des composites à base de résine époxy DGEBA, les matériaux étaient déjà élaborés par pearl-milling. Désirant réaliser nous mêmes nos matériaux composites, ce premier procédé s'est imposé à nous au début du projet "nanocomposite" au LPMIA. En dehors de l'appareil de dispersion, ce procédé ne nécessite pas de composants chimiques, et permet, selon les spécifications de l'appareil, de réaliser des quantités de nanocomposites allant de quelques mL à des quantités industrielles de l'ordre de la centaine de litres. Cet atout permet donc un transfert rapide de l'étude au sein d'un laboratoire vers le milieu industriel. Notre choix s'est porté sur un appareil Torus Mill de chez Dispersmat.

#### ***.1 Principe de fonctionnement***

##### ***.1.1 Mélangeur***

L'appareil est constitué d'un arbre rotatif vertical au bout duquel peut-être associé des disques dent  s en acier de différents diamètres. Un moteur électrique d'une puissance maximale de 500W assure la rotation de l'arbre. La vitesse de rotation maximale est de 20000 tr/min. Le disque denté est vissé à l'extrémité de l'arbre, et plonge dans la matrice liquide. Il est possible de régler le positionnement vertical et le centrage de l'arbre dans le récipient contenant la matrice. Les dents sur le pourtour du disque introduisent des forces de cisaillement, assurant le mélange homogène des particules dans la matrice. La vitesse de rotation est ajustée en fonction du diamètre du disque et de la viscosité du liquide. Cette première étape dans l'élaboration du nanocomposite permet une dispersion homogène des agrégats de nanoparticules, et permet également de réduire sommairement la taille des plus gros. La qualité de la dispersion dépend du type de particules utilisées. Les plus petits (de diamètre inférieur à la centaine de microns) ne peuvent être néanmoins être réduits par ce dispositif. Il

est alors nécessaire d'utiliser une seconde fonction de l'appareil, le broyeur à bille. Comme le volume occupé par les nanoparticules sous forme de poudre est très grand, à cause de l'air qu'elle renferme, il est parfois nécessaire d'effectuer l'étape de dispersion en plusieurs fois. Selon la concentration en nanoparticules recherchée pour le nanocomposite, l'appareil ayant un volume limité, on chargera la matrice en plusieurs étapes de dispersion. Il faut prendre garde de démarrer lentement le disque, afin d'éviter de répandre dans l'air les nanoparticules qui ne seraient pas bien intégrées dans le liquide hôte.

## **.1.2 Broyeur à billes**

On utilise pour cela le même appareil que pour la dispersion simple. Le disque denté est remplacé par un disque non denté en polyamide. On ajoute au mélange des perles en  $ZrO_2$  d'un diamètre de l'ordre d'un millimètre qui ont pour but de détruire et de réduire les agrégats les plus petits. Le disque en polyamide entraîne par rotation le mélange préalablement dispersé avec les billes. Par circulation des billes dans le liquide, les agrégats sont réduits petit à petit (la durée est très variable suivant les matériaux utilisés). A la fin de la période de broyage, de l'ordre de quelques heures, le nanocomposite est récupéré grâce à un tamis en acier au fond du pot spécialement conçu à cet effet. Le liquide s'écoule à travers le tamis, retenant les billes de céramique.

## **.2 *Elaboration des composites***

Ce procédé est utilisé pour la réalisation de nanocomposites à matrice polymère et plus particulièrement dans la fabrication de nanocomposites à matrice époxy.

L'élaboration des nanocomposites se fait en deux étapes. La première étape est une étape de dispersion, où les poudres sont introduites, puis mélangée à la DGEBA, une résine liquide et visqueuse. Du fait de leur grand volume, la quantité de poudres doit parfois être introduite en plusieurs fois, jusqu'à la concentration désirée. Une fois le mélange homogène obtenu, les billes sont ajoutées, et la fonction broyeur de l'appareil est utilisée. Le pot permet la fabrication d'un petit volume de nanocomposite de 12mL.

### **.3 Optimisation des paramètres expérimentaux**

#### **.3.1 Vitesse de rotation de l'arbre**

La vitesse de rotation du disperseur est définie principalement par le diamètre du disque. Plus le diamètre du disque est petit, plus la vitesse de rotation doit être élevée, pour garder une vitesse linéaire du bord du disque constante. A cause de la taille réduite de notre dispositif, seul un disque de 20mm peut être utilisé. La vitesse de rotation utilisée est de 20000tr/min.

Lors du broyage, le disque en polyamide est soumis à une forte usure des billes de céramique, particulièrement si la vitesse d'entraînement est élevée. La vitesse maximale est donc limitée à 6000tr/min.

#### **.3.2 Temps de broyage**

Il est possible de modifier le temps de broyage pour obtenir une dispersion maximale. Les temps caractéristiques pour obtenir un mélange homogène sont de l'ordre de 15 min. Dans notre cas, un temps de dispersion plus long ne réduit pas d'avantage la taille des agrégats. Le broyeur demande un temps d'utilisation plus long, pour obtenir une efficacité maximale. Les temps recommandés sont de l'ordre de l'heure.

#### **.3.3 Autres paramètres**

L'efficacité du broyage dépendra également de la viscosité de la matrice. Pour faire varier celle-ci, il est possible d'ajuster sa température, sans toutefois qu'elle ne soit trop élevée pour la dégrader. Pour des résines de type DGEBA, la température maximale à ne pas dépasser est de 110°C. Ce paramètre permet d'optimiser l'efficacité du broyeur. Une viscosité trop élevée va diminuer l'efficacité du broyeur, alors qu'une viscosité trop faible ne permettra pas une vitesse de rotation élevée du disque, à cause du vortex créé, et donc une vitesse de rotation des billes très élevée. Il faut donc trouver un compromis lors de l'élaboration du composite. De plus, la viscosité augmente fortement avec la concentration en nanoparticules. A température ambiante, il est presque impossible de disperser des nanoparticules dans la matrice pour une concentration en masse de l'ordre de 10% dans la DGEBA. Chauffer le mélange permet de faire chuter cette viscosité, et ainsi d'améliorer la qualité du composite en optimisant l'efficacité du broyage. Par un système de circulation d'eau chaude dans la double paroi du récipient, la matrice est chauffée à 90°C. Sa température de dégradation est autour de



110-120°C. De plus, lors du mélange, des microbulles se retrouvent dans la matrice. Une viscosité plus faible permet de diminuer leur nombre au cours de l'élaboration.

A la fin du processus de broyage, le mélange est placé à l'étuve, sous vide primaire, afin d'extraire les microbulles présentes dans le liquide visqueux. Il est également possible, avec l'équipement adéquat, d'effectuer la phase de broyage sous vide primaire, afin de limiter l'incorporation de bulles dans le mélange composite.

#### **.4 Conclusions**

Cet appareil de dispersion a été utilisé avec succès dans l'élaboration de nanocomposites DGEBA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , présenté dans le chapitre I. La dispersion des nanoparticules d'alumine est relativement aisée. La DGEBA se prête bien à ce type de préparation, avec une viscosité importante à température ambiante. Si cette viscosité chute avec la montée en température, par exemple, à 90°C, elle reste néanmoins bien supérieure à celle de l'eau. Ce matériau ayant déjà été largement étudié dans la thèse de R. Bactavachalou, les nanocomposites DGEBA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'ont pas été étudiés plus en détails lors de cette thèse. Cependant, lors d'un séjour à l'Université du Luxembourg, j'ai réalisé, avec ce type d'appareillage, des nanocomposites DGEBA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenant jusqu'à une concentration de 33% en masse, soit environ 13% en volume. Ces concentrations correspondent sensiblement à ce qui a été réalisé de plus élevé par les spécialistes du domaine de la dispersion mécanique pour ce type de nanocomposites. Les échantillons ainsi réalisés présentaient une viscosité extrêmement élevée, avec cependant une bonne transparence. Le processus d'élaboration présente une difficulté importante pour de tels composites, qui concerne l'étape de récupération du nanocomposite. Les pertes sont en effet très importantes, et pour une masse initiale d'une quinzaine de grammes de DGEBA et quelques grammes de nanoparticules, seuls quelques grammes peuvent être récupérés. Plus le matériau est concentré en nanoparticules, plus le rendement est faible.

Un second point important est la manipulation des nanoparticules. Les opérations de manipulation de nanoparticules devraient être limitées au strict nécessaire. Pour obtenir des nanocomposites chargés, les nanoparticules doivent être intégrées en plusieurs étapes, ce qui multiplie l'exposition aux nanoparticules.

Il convient d'être particulièrement prudent lors de la mise en rotation de l'appareil. Si les nanoparticules ne sont pas bien incorporées dans la résine, la rotation de celle-ci peut répandre des nanoparticules. De par son mode de fonctionnement et son design, l'appareil de dispersion mécanique peut facilement disperser dans l'air des nanoparticules, en particulier lors de la mise en route de la rotation de l'arbre dans l'étape de dispersion. On trouvera

toujours des paquets de particules collées sur le récipient. A cause de leur faible densité sous forme de poudres, les particules d'alumine peuvent se révéler délicates à manipuler lorsqu'il s'agit d'élaborer des nanocomposites fortement chargés. Si la résine est collante, il est parfois difficile de mélanger délicatement de manière manuelle les particules dans la matrice, pour s'assurer qu'elles soient bien figées dans la résine avant de les disperser.

Enfin, si les résultats obtenus pour l'élaboration des nanocomposites DGEBA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont très satisfaisants, il nous a été impossible de disperser d'autres types de poudres et plus particulièrement celles qui nous intéressent pour cette étude. Les agrégats des poudres de PZT ou de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  par exemple n'ont pas pu être réduits par ce procédé de dispersion mécanique. Le composite obtenu n'est absolument pas transparent, mais résolument opaque. Nous avons alors fait appel à l'IVW de Kaiserslautern, un spécialiste dans cette méthode de dispersion, qui n'a pu obtenir de meilleurs résultats que les nôtres.

Pour toutes ces raisons, nous avons donc dû abandonner ce type de méthode d'élaboration, ainsi que les nanocomposites à base de DGEBA, qui ne sont pas adaptés à nos nanoparticules. Afin de mieux disperser ces nanoparticules, il a été nécessaire d'avoir recours à la chimie afin de fonctionnaliser les nanoparticules de LN, et de fabriquer par synthèse micellaire les nanoparticules de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ . Ces compétences ne se trouvant pas dans notre laboratoire, c'est par le biais de collaboration avec le SOR-SRSMC et le SYMME de l'Université de Savoie que nous avons progressé dans cette voie.

## Annexe B

### Spectrométrie Brillouin

#### .1 Principe

La spectrométrie Brillouin est une technique optique de caractérisation mécanique. Son principe est basé sur la diffusion inélastique de la lumière issue de l'interaction entre les phonons du matériau et les photons de la lumière incidente. Les phonons sont des phonons acoustiques, qui dans notre cas ont une origine thermique. Cette technique permet de caractériser mécaniquement un matériau sans nécessité de contact matériel. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de matériaux transparents, solides ou liquides.

Le principe de la diffusion Brillouin est le suivant:

Un photon incident, porté par le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , d'énergie  $\hbar\omega_i$ , interagit avec un phonon, porté par le vecteur d'onde  $\vec{q}$ , d'énergie  $\hbar\Omega$ . A la suite de cette interaction, un photon porté par le vecteur d'onde  $\vec{k}_s$ , et d'énergie  $\hbar\omega_s$  est émis.

On distingue deux processus: Stokes et Anti-Stokes. Dans le premier cas, un phonon est détruit, dans le second, il est créé.

La géométrie du dispositif expérimental permet de définir la direction de  $q$ , et l'analyse spectrale de la lumière diffusée, permet de remonter à l'énergie du phonon d'après les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement.

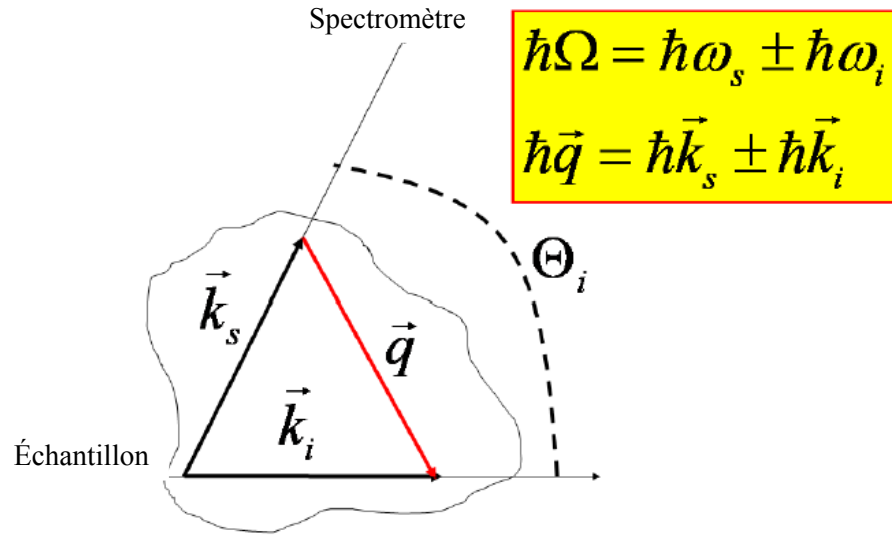


Figure 1: conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement dans le processus de diffusion Brillouin

La norme du vecteur  $\vec{q}$  est alors:

$$|\vec{q}| = q = \sqrt{k_s^2 + k_i^2 - 2\vec{k}_s \cdot \vec{k}_i \cos\theta_i}$$

Comme l'énergie du phonon est très faible devant celle du photon incident, on peut considérer que:

$$|\vec{k}_s| = |\vec{k}_i|$$

Il vient alors:

$$q = 2k_i \sin \frac{\theta_i}{2} = \frac{2\pi}{\lambda_i} \sin \frac{\theta_i}{2} = \frac{2\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta_i}{2}, \text{ où } n \text{ est l'indice optique du matériau, } \lambda_i \text{ la longueur d'onde}$$

du photon incident et  $\lambda_0$  la longueur d'onde du photon émis par le laser source.

Dans nos expériences, nous avons utilisé une géométrie particulière, appelée configuration 90A. Dans cette configuration particulière, nous pouvons nous affranchir de l'indice optique du matériau pour remonter aux propriétés du phonon acoustique.

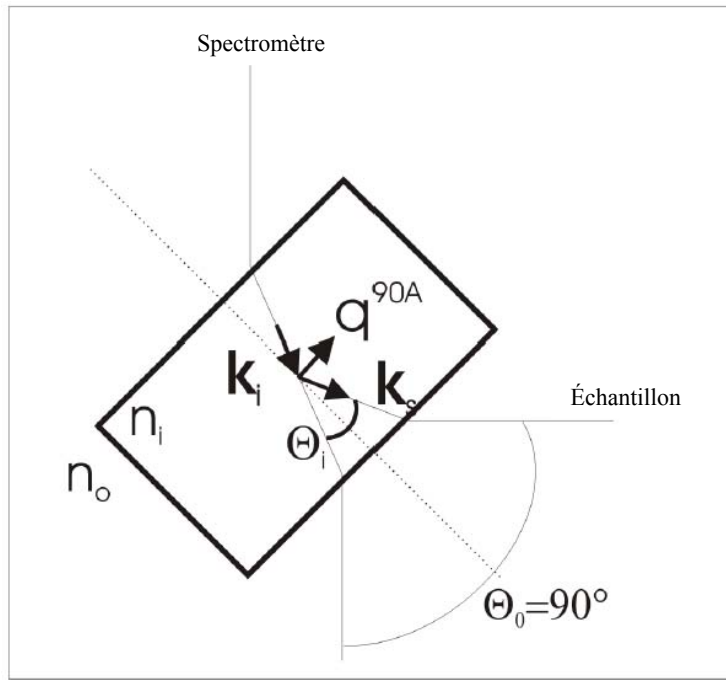


Figure 2: schéma de la géométrie de la configuration 90A

Dans cette configuration,  $n \sin \theta_i = \sin \theta_o = \frac{\sqrt{2}}{2}$

La norme du vecteur d'onde associée au phonon devient alors:

$$q^{90A} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{2}$$

L'analyse spectrale de la lumière diffusée nous donne accès à la fréquence  $f^{90A}$  du photon diffusé inélastiquement par diffusion Brillouin dans cette géométrie. On peut alors calculer la vitesse du son de l'onde acoustique associée au phonon  $\vec{q}$  :

$$v = \frac{\Omega}{q} = \frac{f^{90A} \cdot \lambda_0}{\sqrt{2}}$$

A partir de la vitesse longitudinale, il est possible de remonter à la constante élastique longitudinale  $c_{11}$  par la relation suivante:

$$c_{11} = \rho v^2, \text{ où } \rho \text{ est la densité de masse du matériau}$$

## .2 Dispositif expérimental

Le spectromètre Brillouin utilise un laser Argon à 514.5nm (Innova Coherent) comme source lumineuse incidente. L'échantillon est placé dans la configuration 90A décrite précédemment. La lumière diffusée est analysée à 90° de la direction incidente. Un jeu de lentilles de focalisation et de lentilles collectrices dirigent la lumière diffusée vers le spectromètre. Afin d'obtenir une résolution suffisante pour discriminer les spectres de la lumière diffusée élastiquement de celui de la lumière diffusée inélastiquement par diffusion Brillouin, le spectromètre utilise un interféromètre de Fabry-Pérot. A la sortie de l'interféromètre, un photomultiplicateur amplifie le signal reçu, qui est ensuite discriminé par un analyseur multicanaux résolu en temps. Le signal est ensuite dirigé vers le système d'acquisition.

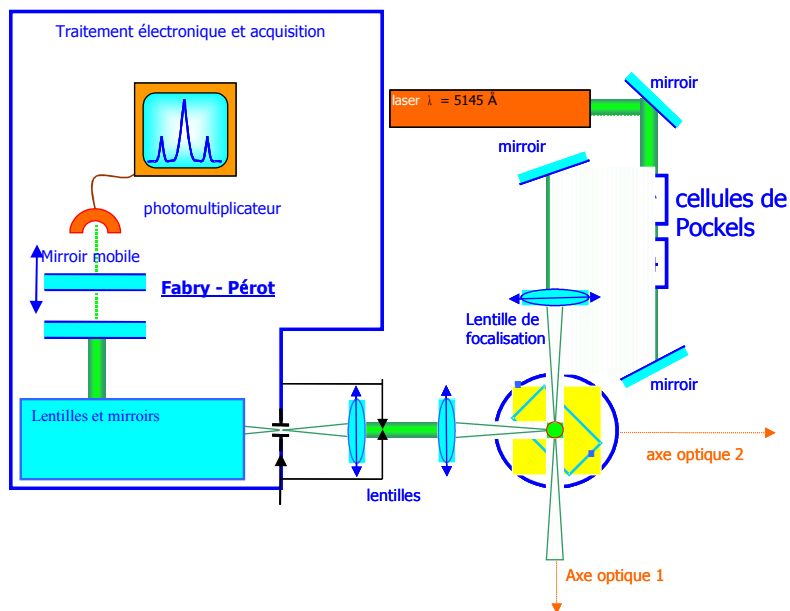


figure 3: schéma du spectromètre Brillouin

La longueur d'onde de la lumière traversant l'interféromètre est sélectionnée en fonction de la distance entre les deux miroirs. Dans notre spectromètre, l'un des miroirs est mobile. En faisant varier la distance de la cavité résonnante entre les deux miroirs, un balayage spectral de la lumière est réalisé. La synchronisation de l'analyseur multicanaux et du balayage des miroirs permet de visualiser les fréquences de diffusion élastique et inélastiques.

En amont de l'échantillon, des cellules de Pockels synchronisées avec le balayage des miroirs permettent de dévier une partie du faisceau dans une fenêtre déterminée. Le but de ces cellules est

de diminuer l'intensité du signal reçu pour des fréquences proches de la fréquence de diffusion élastique, protégeant le photomultiplicateur d'une intensité lumineuse trop importante susceptible de l'endommager.

Pour les analyses en température, l'échantillon est placé dans une enceinte cryostatique pouvant être refroidie à l'azote liquide, et équipée d'un système de chauffage. Elle permet d'effectuer des mesures dans une gamme de température allant de 82 à 400K.





## **Annexe C**

### **Recuit des nanoparticules de niobate de lithium**

#### ***Introduction***

Au cours du développement du procédé de synthèse de nanoparticules de niobate de lithium, il nous est apparu qu'un recuit est nécessaire pour faire grossir ou pour former des cristallites nanométriques. Les mesures ATD, ainsi que des analyses par diffraction X en température ont déterminé que la température de recuit devait se situer au delà de 470°C. Différents essais ont permis de mettre au point un protocole de recuit reproductible et fiable utilisant un four disponible au laboratoire. La température de recuit est de 550°C. Une température inférieure à 500°C ne permet pas d'obtenir les nanoparticules recherchées, et une durée supérieure à 1h n'apporte pas de modification des caractéristiques des poudres recuites. La quantité maximale de nanoparticules pouvant être recuite en une journée est de 1g.

#### **.1 Protocole**

##### **.1.1 Description du four**

Le four permet des recuit dans une gamme de températures allant de la température ambiante à des température supérieure à 1000°C. Il est constitué d'une enceinte calorifique dans laquelle sont disposés des lampes de chauffage infra-rouge. Au centre de cette cavité est placé un tube en silice fondue transparent dans lequel est placé l'échantillon à recuire. Dans notre cas, les poudres sont placées dans un creuset en quartz au centre de la cavité.

##### **.1.2 Conditions de recuit**

La température de consigne est de 550°C. Des mesures par pyrométrie laser au cœur de l'enceinte on confirmé que la température de consigne est bien équivalente à la température réelle, lorsque, dans le tube de silice, sont placé des bouchons métalliques. Le tube n'est lors

aucunement fermé de manière hermétique, le rôle des bouchons étant ici d'éviter une circulation d'air dans le tube.

Le creuset en quartz contenant les poudres est introduit dès le début du chauffage. La montée en température depuis la température ambiante jusqu'à la température de consigne à 550°C prend environ 10min.

Ensuite, l'échantillon est laissé à cette température pendant une durée d'une heure, après quoi, le chauffage est coupé. Les poudres recuites sont alors laissées dans l'enceinte tout au long du refroidissement, ce qui prend environ 2h pour que la température baisse jusqu'à 150°C.

Les poudres sont ensuite retirées du four, et analysée par diffraction X afin de confirmer la nature du produit recuit.



### **Résumé:**

L'objectif de ce travail est l'élaboration de nouveaux matériaux nanocomposites hybrides à propriétés spécifiques (piézoélectricité, optique non-linéaire). Dans un premier temps, des modèles numériques simples portant sur les propriétés mécaniques des nanocomposites sont présentés, ainsi que des simulations de déformation réalisées sur les nanocomposites à nanoparticules piézoélectriques. Les résultats expérimentaux de caractérisation mécanique (par spectrométrie Brillouin) et tribologique de différents nanocomposites sont exposés, y compris de nanocomposites réalisés au sein du laboratoire. L'influence des nanoparticules et de leur fonctionnalisation sur la matrice polymère y est discutée, et en particulier leur incidence sur les volumes libres dans les nanocomposites.

Plusieurs procédés de synthèse de nanoparticules aux propriétés piézoélectriques ont parallèlement été étudiés. En particulier, un protocole de synthèse de nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$  a été mis au point. Ces nanoparticules ont été caractérisées par des techniques structurales, chimiques et d'imagerie. Enfin, ces travaux ont conduit à l'élaboration de films nanocomposites à matrice PVDF-TrFE incorporant des nanoparticules produites en laboratoire ou d'origine commerciale. Les méthodes de polarisation des films sont décrites, et les propriétés piézoélectriques de ces films nanocomposites ont été mesurées. Plus particulièrement, des films nanocomposites PVDF-TrFE/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  polarisés présentant une bonne réponse piézoélectrique ont été élaborés.

**Mots clefs :** Nanoparticules, nanocomposites hybrides, piézoélectricité, Spectrométrie Brillouin, PVDF-TrFE, PMMA, iodate de fer, niobate de lithium, résonateur, polarisation haute tension, propriétés mécaniques.

---

### **Study of hybrid nanocomposites for application in microsystems: from nanoparticles synthesis to piezoelectric thin films elaboration.**

#### **Abstract:**

This work aims at the elaboration of new hybrid nanocomposites with specific properties (piezoelectricity, non-linear optic). First, simple numeric modelings on mechanical properties of nanocomposites are presented, as well as simulation of deformation in nanocomposites with piezoelectric nanoparticles. Experimental results on tribological and mechanical (performed by Brillouin Spectroscopy) characterization of different nanocomposites are exposed. The influence of nanoparticles and their functionalization on the polymer matrix is discussed, and in particular the incidence on free volume in nanocomposites.

Several piezoelectric nanoparticles synthesis processes have been also studied. In particular, a  $\text{LiNbO}_3$  nanoparticles synthesis protocol has been worked out. These nanoparticles were characterized by structural, chemical and imaging techniques. Finally, these works leads to the elaboration of PVDF-TrFE matrix thin films nanocomposites filled with commercial or produced in laboratory nanoparticles. The methods used to polarize the films are described. The piezoelectric properties of the nanocomposites have been measured. More particularly, PVDF-TrFE/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites thin films with a good piezoelectric response have been elaborated.

**Key words:** Nanoparticles, hybrid nanocomposites, piezoelectricity, Brillouin Spectroscopy, PVDF-TrFE, PMMA, iron iodate, lithium niobate, resonator, high voltage polarization, mechanical properties