



**HAL**  
open science

# Préparation et étude de nanostructures 1D de nitrure d'aluminium fabriquées par électrofilage

Tony Gerges

► **To cite this version:**

Tony Gerges. Préparation et étude de nanostructures 1D de nitrure d'aluminium fabriquées par électrofilage. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. ⟨NNT : 2014LYO10319⟩. ⟨tel-01128165⟩

**HAL Id: tel-01128165**

**<https://theses.hal.science/tel-01128165v1>**

Submitted on 9 Mar 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Université Claude BERNARD – Lyon1

ECOLE DOCTORALE Matériaux

**THESE**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR de l'Université Claude BERNARD-Lyon1**

Discipline: Matériaux

Présenté et soutenu par

**Tony GERGES**

Le 11 décembre 2014

**Préparation et étude de nanostructures 1D de nitrure d'aluminium fabriquées par électrofilage**

Directeur de thèse: Arnaud BRIOUDE

Co-directeur de thèse: Gabriel FERRO

Encadrant: Vincent SALLES

Composition du jury:

Rapporteurs:

Mme Elisabeth BLANQUET Directrice de recherches, SIMAP Grenoble (présidente)  
Mme Laurence SCHACHER Professeur des Universités, Université de Mulhouse

Examineurs:

Mr Daniel GUYOMAR Professeur des Universités, INSA de Lyon  
Mr Elhadj DOGHECHE Professeur des Universités, Université de Valenciennes  
Mr Arnaud BRIOUDE Professeur des Universités, Université Claude Bernard Lyon1  
Mr Gabriel FERRO Directeur de Recherche, UMR 5615 CNRS Lyon  
Mr Vincent SALLES Maître de Conférences, Université Claude Bernard Lyon1



## Remerciements

*A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de "l'apprenti-Chercheur".*

*En premier lieu, je tiens à remercier mes deux co-directeurs de thèse, Arnaud Brioude pour ses multiples conseils et Gabriel Ferro pour son efficacité tout au long de ces 3 années de thèse. Je souhaiterais exprimer ma gratitude à Vincent Salles pour avoir encadré ma thèse, j'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.*

*Je remercie les membres de jury pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.*

*J'adresse de vifs remerciements à l'équipe d'enseignement spécialement Sophie Cavassila et Boussad Hamroun.*

*Je remercie tout les membres du LMI et particulièrement Catherine Journet pour les observations MET.*

*Je remercie également tous mes collègues: Mélanie, Victor, Nicolas, Sheng, Yannick, Tomas, Xiaojiao, Krystelle, Brice, Bastien, Frank, Niall pour leurs amitiés et les beaux moments passés.*

*Mes derniers remerciements vont à Corinne, à ma famille et à mes amis pour leur accompagnement.*



# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Le nitrure d'aluminium et l'électrofilage.....</b>	<b>7</b>
I. Aperçu général sur le matériau d'AlN .....	9
1. Propriétés .....	9
1.1. Conductivité thermique .....	9
1.2. Propriétés électrique .....	9
1.3. Densité, dureté et stabilité thermique .....	10
1.4. Propriétés piézoélectriques .....	10
2. La structure d'AlN.....	11
3. Applications du matériau.....	14
3.1. Dispositif à ondes acoustiques de surface .....	14
3.2. LED et UV.....	15
3.3. Electronique de puissance. ....	16
4. Synthèse du matériau.....	16
II. Nanofilaments d'AlN.....	18
1. Intérêt.....	18
2. Elaboration de nanofilaments d'AlN .....	18
2.1. Synthèse directe.....	18
2.1.1. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	18
2.2. Synthèse indirecte.....	19
2.2.1. CVD et nitruration directe.....	20
2.2.2. La carboréduction et nitruration (CRN).....	20
2.2.3. Electrofilage .....	20
III. L'électrofilage.....	21
1. Historique et principe .....	21
2. Description du procédé d'électrofilage .....	25
2.1. Généralités.....	25
2.2. Les paramètres du procédé .....	27
2.2.1. Les paramètres de la solution .....	27
2.2.2. Les paramètres du procédé.....	29
2.2.3. Les conditions environnementales .....	30
3. Type des matériaux élaborés .....	31
4. Applications.....	32
<b>Chapitre 2: Élaboration et méthodes de caractérisation.....</b>	<b>35</b>
I. Choix des matériaux utilisés .....	37
1. Voie oxyde.....	37

1.1. Précurseurs d'aluminium .....	38
1.2. Solvants .....	38
1.3. Polymères filables .....	38
2. Voie non-oxyde .....	39
2.1. Précurseurs d'aluminium.....	39
2.1.1. Synthèse du poly(N-éthylimino)alane.....	40
2.1.2. Conditions de stockage et de manipulation du précurseur .....	41
2.2. Solvants .....	42
2.3. Choix des polymères .....	42
II. Méthode de préparation .....	43
1. Préparation et Mise en forme .....	43
1.1. Électrofilage conventionnel.....	43
1.1.1. Électrofilage sous air (voie oxyde).....	44
1.1.1.1 Précurseurs inorganiques.....	44
1.1.1.2 Précurseurs organiques .....	45
1.1.2. Électrofilage sous atmosphère contrôlée (voie non-oxyde) .....	46
1.2. Électrofilage en coextrusion (voie non-oxyde) .....	47
1.3. Approche « Template » (voie non-oxyde).....	50
1.4. Protocole d'optimisation des conditions de filage .....	50
2. Traitements thermiques .....	51
2.1. Traitements sous air.....	51
2.1.1. Voie oxyde .....	52
2.1.2. Voie non-oxyde .....	52
2.2. Traitements sous atmosphère contrôlée.....	52
2.2.1. Voie oxyde .....	54
2.2.2. Voie non oxyde .....	54
III. Techniques expérimentales.....	55
1. Caractérisations physico-chimiques .....	56
1.1. Diffraction des rayons X .....	56
1.2. Spectroscopie Raman .....	56
1.3. Spectroscopie Infrarouge.....	57
1.4. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	57
1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	58
2. Caractérisations morphologiques .....	58
2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
2.2. La Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	59
<b>Chapitre 3: Nanostructures de nitrure d'aluminium par voie oxyde .....</b>	<b>61</b>
I. Électrofilage des solutions contenant les précurseurs d'Al .....	63
1. Électrofilage en présence de précurseurs inorganiques.....	63

1.1. Le chlorure d'aluminium .....	63
1.1.1. Conversion en alumine .....	64
1.2. Le nitrate d'aluminium (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) .....	66
2. Électrofilage avec des précurseurs organiques .....	67
2.1. Le pentanedionate d'aluminium .....	67
2.1.1. Conversion en alumine .....	69
2.2. L'isopropylate d'aluminium .....	73
3. Discussion et conclusion .....	75
II. Nitruration.....	77
1. Nanofilaments de nitrure d'aluminium .....	77
1.1. Étude DRX .....	78
1.2. Morphologie des filaments d'AlN .....	80
1.3. Microscopie électronique en transmission (MET) .....	82
1.4. Spectroscopie RAMAN.....	84
2. Discussion et conclusion .....	84
<b>Chapitre 4: Filaments de nitrure d'aluminium par électrofilage simple et par coextrusion. ....</b>	<b>87</b>
I. Filage simple.....	89
1. Élaboration des microfilaments .....	89
1.1. Électrofilage du polystyrène seul .....	89
1.2. Électrofilage avec le précurseur .....	91
1.3. Discussion .....	94
2. Élaboration des microtubes .....	95
2.1. Électrofilage du Kraton .....	95
2.2. Électrofilage avec le précurseur .....	96
2.3. Conversion Polymère-céramique .....	97
2.4. Mécanisme de formation des tubes .....	98
2.5. Diminution du diamètre des filaments de Kraton en présence de poly(N-ethylimino)alane.....	101
2.6. Conductivité électrique de la solution .....	102
2.7. Discussion et conclusion .....	104
II. Filage en coextrusion .....	105
1. Influence de la nature du solvant en solution extérieure .....	105
1.1. Électrofilage sans le précurseur.....	105
1.1.1. Kraton+toluène en solution intérieure.....	106
1.1.2. Kraton+chloroforme en solution intérieure.....	108
1.2. Électrofilage avec le précurseur .....	109
1.3. Discussion .....	111
2. Influence de la nature du polymère de la solution extérieure.....	112

2.1. Électrofilage sans le précurseur.....	113
2.2. Électrofilage avec le précurseur.....	114
2.3. Discussion et conclusion.....	114
3. Traitements thermiques.....	115
3.1. Discussion à propos de la quantité de carbone résiduelle.....	118
3.2. Vérification de la présence de l'aluminium dans l'échantillon.....	119
4. Conclusions et discussion.....	119
III. Conclusion.....	120
<b>Chapitre 5: Nanostructures de nitrure d'aluminium obtenues par</b>	
<b>l'approche "Template".....</b>	<b>121</b>
I. Étude du procédé d'imprégnation.....	123
1. Stratégie et résultats préliminaires.....	123
2. Optimisation.....	125
2.1. Influence de la méthode de rinçage/séchage.....	125
2.1.1. Rinçage par immersion dans le solvant.....	125
2.1.2. Rinçage sous flux dynamique de solvant.....	127
2.2. Choix du solvant de solubilisation du précurseur.....	127
2.3. Influence de la concentration de la solution.....	128
2.4. Influence du temps d'immersion.....	130
2.5. Influence de la nature de l'atmosphère de filage du PAN.....	131
2.6. Influence de la stabilisation du PAN sous air.....	132
3. Discussion sur les phénomènes d'adhérence du précurseur sur la surface des filaments de PAN.....	134
3.1. Spectrométrie Infrarouge.....	134
3.2. Résonance magnétique nucléaire.....	136
3.3. Échantillons « type ».....	139
II. Traitements thermiques des filaments.....	142
1. Influence du traitement de stabilisation des filaments de PAN.....	142
1.1. Filaments de PAN non stabilisés.....	143
1.2. Filaments de PAN stabilisés.....	146
2. Influence des conditions de traitement et du diamètre initial des filaments.....	152
2.1. Influence de la température et du temps de palier.....	152
2.2. Influence du diamètre des filaments de PAN.....	155
3. Stabilité à l'oxydation et comparaison avec la "voie oxyde".....	157
3.1.1. Atmosphère ambiante.....	158
3.1.2. ATG sous air.....	159
3.1.3. Analyses morphologique et structurale.....	161
4. Résumé des résultats majeurs du chapitre.....	163
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>165</b>

<b>Perspectives : Étude préliminaire des propriétés piézoélectriques de nanofilaments d'AlN isolés .....</b>	<b>171</b>
I. Techniques de mesure .....	173
1. La microscopie à force atomique AFM .....	173
2. La microscopie à réponse piézoélectrique (PFM) .....	174
II. Etat de l'art et expérimentation .....	175
1. Etat de l'art .....	175
2. Configuration des échantillons .....	176
3. Résultats .....	177
4. Conclusion et perspectives .....	178
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>181</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>195</b>
Annexe A: Fiche JCPDS de l'alumine cubique (phase gamma) .....	197
Annexe B: Fiche JCPDS de l'alumine Rhombohedral (phase alpha).....	199
Annexe C: Fiche JCPDS du nitrure d'aluminium (phase hexagonale) .....	201
Annexe D: Calcul de l'épaisseur de la paroi d'aluminium sur les filaments électrofilés avec le Kraton.....	203



# Introduction générale



L'évolution technologique des composants d'instrumentation (capteurs, actionneurs et filtres...), est reliée directement au développement des matériaux qui les constituent. Ce développement se traduit par une réduction maximale de la taille des composants tout en améliorant leurs propriétés et leurs performances, et cela pose comme objectif une élaboration des nouveaux matériaux de taille submicronique permettant de réaliser une nouvelle génération de composants. Les nanostructures dites « unidimensionnelles » (1D) peuvent être utilisées sous forme de « charges » pour ajuster les propriétés physico-chimiques des matériaux à matrice organique, voire inorganique. La taille submicronique des charges permet de fabriquer des composites dont l'épaisseur minimale peut être de l'ordre du micromètre, et leur longueur peut ainsi permettre d'ajuster plus finement le seuil de percolation ou encore une orientation privilégiée de certaines propriétés dans la matrice. De nos jours, de nombreux travaux sont dédiés à l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) comme nano-charges pour notamment tenter d'ajuster les propriétés thermique et électrique des matrices qui les contiennent. La demande est croissante dans de nombreux domaines d'applications (textile, énergie, aéronautique,...) bien que les matériaux contenant des NTC ne possèdent pas les propriétés escomptées (problème d'homogénéité et d'interfaces), surtout pour des problèmes de qualité de dispersion des charges dans la matrice, puis des problèmes d'interface matrice/charge. Le développement de nano charges présentant des propriétés spécifiques est de nos jours une voie qui permet d'apporter de nouvelles fonctionnalités à des matériaux, objets et dispositifs déjà sur le marché. Le fait d'utiliser des charges devrait, de plus, permettre de réaliser des composites innovants avec pas ou peu de modification des procédés de fabrication existants, ce qui représente un avantage extraordinaire d'un point de vue industriel.

Dans les dernières années, le nitrure d'aluminium (AlN) a attiré l'attention grâce à sa grande stabilité chimique et thermique dans différents environnements. C'est un semi-conducteur avec une large bande interdite de 6,2 eV et il est à la fois un bon conducteur thermique et un isolant électrique et il a une faible constante diélectrique. Ce matériau est de nos jours très présent dans le monde de l'électronique, principalement sous forme de couches minces, largement utilisés en optoélectronique et dans des dispositifs MEMS ainsi que pour des applications de type détecteur d'onde acoustique de surface (SAW) et dans des dispositifs MEMS. La tendance actuelle de la recherche est l'amélioration des propriétés piézoélectrique du matériau.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le but principal d'élaborer des nouveaux filaments d'AlN d'un diamètre submicronique et de haute qualité structurale, pouvant servir à l'évolution des nouveaux composants pouvant être utilisés comme des résonateurs nano-mécaniques, des antennes optiques et des capteurs d'ondes d'impulsion. La mise en forme à l'aide d'un procédé d'extrusion sous champ électrique (électrofilage) permet de fabriquer en continu des filaments de diamètre ajustable entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres. De nos jours, cette méthode de production présente l'avantage d'être disponible à l'échelle industrielle ce qui conforte notre approche par le biais de ce procédé. Différents type de matériaux polymères, précurseurs et sels métalliques peuvent être introduits dans les filaments de départ pour fabriquer des structures 1D inorganiques après traitement thermique. La littérature scientifique en lien avec l'électrofilage rapporte actuellement de nombreux travaux sur les filaments oxydes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...) et d'autres, moins nombreux, sur des carbures ( $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ) et des nitrures ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{BN}$ ). A notre connaissance, le matériau AlN pur n'a jamais été réalisé. L'objectif de cette thèse est donc de fabriquer et d'étudier ce type de nanostructures ce qui pourrait permettre d'évaluer leur potentiel d'application dans les domaines cités auparavant.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, je m'attacherai à présenter les propriétés générales et les applications du nitrure d'aluminium, puis je ferai une description détaillée sur des nanofilaments d'AlN et des méthodes d'élaborations existant. Une présentation du procédé d'électrofilage sera finalement effectuée.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description détaillée de la préparation des solutions et des paramètres et des conditions qui ont permis d'obtenir les filaments. Je présenterai également les techniques utilisées pour caractériser les échantillons.

Le chapitre 3 sera dédié à une étude d'élaboration par une approche "low-cost" et facile à mettre en œuvre de nanofilaments par électrofilage sous air en utilisant des précurseurs d'aluminium de type "oxyde". Après une étape de nitruration sous  $\text{NH}_3$ , on visera à fabriquer des nanofilaments d'AlN.

Le chapitre 4 sera consacré à l'électrofilage en utilisant un précurseur ne contenant pas d'oxygène dans le but d'obtenir des structures d'AlN de qualité élevé. Ce chapitre présente aussi une comparaison entre les différents résultats obtenus par deux méthodes principales d'électrofilage, le filage conventionnel et le filage en coextrusion.

Enfin, dans le chapitre 5, une étude sera menée sur l'utilisation des filaments électrofilés comme support sacrificiel "Template" du précurseur d'aluminium non oxyde. Le chapitre présentera une étude d'optimisation et de caractérisation aboutissant à la formation des nanostructures d'AlN de grande pureté. Enfin, une comparaison morphologique et de stabilité thermique des structures obtenues sera effectuée à partir des échantillons élaborés par les voies « oxyde » et « non-oxyde ».

Une conclusion générale permettra de dégager les rappeler les résultats majeurs de ce travail et d'ouvrir une discussion vers la potentialité applicative de ces nanostructures, avec notamment des essais préliminaires de mesures piézoélectriques sur les filaments individuels.



# Chapitre 1 :

## Le nitrure d'aluminium et l'électrofilage



Dans ce chapitre, nous allons rappeler les spécificités du nitrure d'aluminium, telles que ses phases cristallographiques, ses paramètres de maille ainsi que les principales techniques de sa synthèse et de son élaboration en nanostructure. Nous parlerons également de ses propriétés physico-chimiques, piézoélectriques et thermiques influencées principalement par l'impureté due à la présence de l'oxygène dans le matériau. Nous décrirons aussi la technique d'électrofilage utilisée dans les expérimentations de ce manuscrit, ses paramètres et ses conditions.

## I. Aperçu général sur le matériau d'AlN

### 1. Propriétés

Parmi les nitrures III/V tels que BN, GaN, InN et AlN, le nitrure d'aluminium AlN est le matériau qui présente la plus large bande interdite de (6,2 eV)<sup>1</sup>. C'est un isolant électrique possédant une forte résistivité électrique ( $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ) ainsi qu'une très bonne conductivité thermique de 320 W/m.K<sup>2</sup>, cette conductivité est surtout élevée pour l'AlN monocristallin et équivalente à 80 % de celle du cuivre à température ambiante. L'AlN a une faible constante diélectrique égale à 8,8 à 1 MHz. C'est un matériau réfractaire qui possède une bonne résistance à l'abrasion et l'oxydation<sup>3,4</sup>. Ces différentes propriétés sont présentées en détails ci-après.

#### 1.1. Conductivité thermique

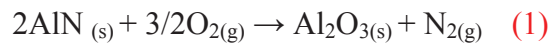
Le succès croissant de l'AlN est dû à son excellente conductivité thermique qui le rend intéressant dans des applications en électronique (notamment de puissance), comparé à l'oxyde de béryllium BeO utilisé dans de telles applications qui a une conductivité thermique plus élevée mais une forte toxicité. L'AlN ne fait à ce jour pas partie des matériaux dits « toxiques » et possède un coefficient de dilatation thermique deux fois inférieur ( $4 \text{ à } 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 20 et 1000°C) à celui de BeO. Cette conductivité thermique diminue en présence d'impuretés (oxygène)<sup>5</sup> d'où la nécessité d'élaborer des cristaux d'AlN purs.

#### 1.2. Propriétés électriques

L'AlN est un isolant électrique possédant une forte résistance électrique à température ambiante, cette résistance diminue avec l'augmentation de la température mais aussi en présence d'impuretés dans le matériau comme l'oxygène. On voit donc qu'il est important d'obtenir un matériau AlN le plus pur possible afin d'atteindre les propriétés optimales.

### 1.3. Densité, dureté et stabilité thermique

L'AlN est un matériau léger avec une densité de 3,26. C'est un matériau assez dur et abrasif pour être usiné. En termes de stabilité thermique sous air, l'oxydation de l'AlN commence à apparaître à une température entre 800°C et 1000°C sous air. Le nitrure d'aluminium s'oxyde en formant une couche d'alumine pouvant être amorphe ou cristalline suivant la température d'oxydation, suivant la réaction globale.



Selon une étude faite par Lavrenko et al <sup>6</sup>, il apparaît que l'alumine formée entre 800°C et 1100°C est amorphe. Cette couche amorphe se cristallise et se transforme en alumine  $\alpha$  à partir de 1100°C. Ces résultats sont comparables à ceux présentés par Lejus <sup>7</sup>, selon lequel, le début d'oxydation apparaît vers 850°C avec formation d'un mélange d'alumine  $\delta$  et  $\theta$ . Au-delà de 1000°C, le mélange d'alumine  $\delta$  et  $\theta$  se transforme en alumine  $\alpha$  <sup>4</sup>. L'importance de la stœchiométrie dans les phénomènes d'oxydation de l'AlN a été étudiée par Affinito *et al.* <sup>8</sup>. Il a montré que pour des films non stœchiométriques, l'oxydation peut apparaître au bout de 24h en formant une couche d'alumine de quelques nm d'épaisseur à pression atmosphérique et à température ambiante.

### 1.4. Propriétés piézoélectriques

Le nitrure d'aluminium est un des matériaux les plus utilisés pour l'élaboration de dispositifs à onde acoustiques avec l'oxyde de zinc ZnO et le zircono-titanate de plomb PZT. Le PZT présente les meilleures caractéristiques piézoélectriques avec un coefficient de couplage électromécanique supérieur compris entre 8 et 15%, et une constante piézoélectrique supérieure à 290 pC/N <sup>9</sup>. L'AlN possède une vitesse de propagation des ondes beaucoup plus importante que celle du PZT et celle du ZnO ce qui le rend plus intéressant pour les applications citées ci-dessus en unissant ces propriétés piézoélectriques à une intégration dans des procédés de microélectronique.

Le tableau I.1 montre les différentes propriétés de l'AlN, ZnO et le PZT.

	AlN	ZnO	PZT
Coefficient de couplage $k_{2t}$ (%)	5,8	7,3	8-15
Constante diélectrique $\epsilon$	8-9,5	8,66	380
Constante piézoélectrique $d_{33}$ (pC/N)	4,5-6,4	12	>290
Vitesses des ondes acoustiques de surface	6000	2800	2200
Conductivité thermique (W/m.K)	320	54	1,4
Résistivité ( $\Omega.cm$ )	1013	107	109

Tableau I. 1 : Comparaison des différentes propriétés de matériaux massifs d'AlN, ZnO et PZT.

## 2. La structure d'AlN

Le nitrure d'aluminium est un des nitrures d'éléments IIIA qui peuvent exister sous deux formes cristallines différentes (polytypes) : la structure würtzite (hexagonale) et la structure zinc-blende (cubique) (figure I.1). La structure würtzite correspond à deux réseaux hexagonaux chacun étant composé d'une des deux espèces d'atomes (azote ou aluminium) et décalés suivant l'axe c (d'un vecteur  $0,3869 \times (0,0,1)$  de  $5/8^{\text{ième}}$  de la maille élémentaire). Sa structure est formée d'un empilement de deux couches atomiques ABABA selon la direction [0001] qui convient à un polytype dit 2H (figure I.2). La deuxième structure est la structure cubique zinc-blende qui correspond à deux réseaux cubiques à faces centrées d'atomes d'azote et d'aluminium décalés de  $1/4$  d'un vecteur  $\frac{1}{4} \times (1,1,1)$ . Elle est formée d'un empilement ABCABC selon la direction [111] convenant au polytype 3C suivant la nomenclature de Ramsdell <sup>10</sup>. Cette phase peut être obtenue par formation de défauts structuraux lors de la croissance de la phase würtzite ou par épitaxie sur des substrats de symétrie cubique. La structure hexagonale est thermodynamiquement stable tandis que la structure cubique est métastable <sup>11</sup>.

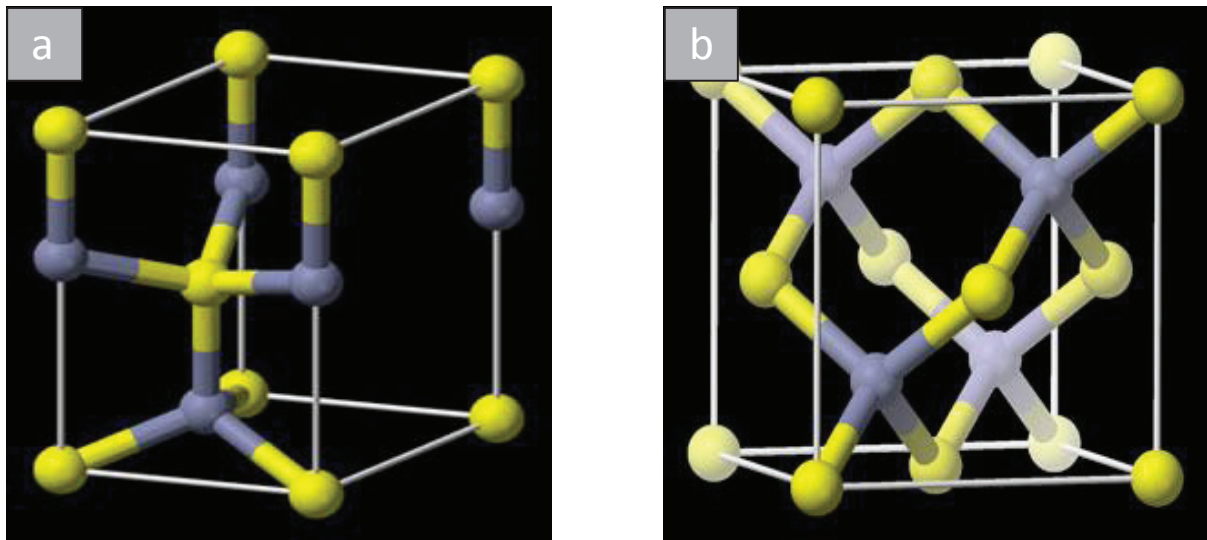


Figure I. 1: Structures würtzite hexagonale (a) et cubique Zinc Blende (b) du nitrure d'aluminium.

Les paramètres de maille correspondant pour la structure würtzite de l'AlN avec un groupe d'espace  $P6_3mc$  sont:  $a = 3,11 \text{ \AA}$  et  $c = 4,975 \text{ \AA}$  (fiches JCPDS n°65-3409 et n°25-1133). Pour la structure cubique Zinc Blende, le paramètre de maille est :  $a=4,375 \text{ \AA}$  (fiche JCPDS n°80-0010) avec un groupe d'espace  $F-43m$ .

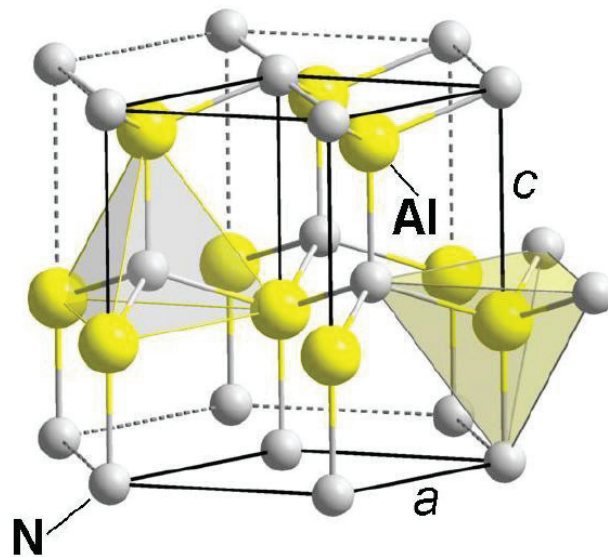


Figure I. 2: Structure hexagonale würtzite du nitrure d'aluminium (polytype 2H).

Les atomes de même nature chimique forment des tétraèdres entre deux plans. Pour l'AlN de structure würtzite, les tétraèdres formés par les atomes Al et les tétraèdres formés par les atomes N pointent dans des sens opposés suivant l'axe c (figure I.2).

De plus une autre structure métastable d'AlN cubique type NaCl (groupe d'espace  $Fm-3m$ ) (figure I.3) peut être obtenue par transformation de la phase hexagonale sous haute température et haute pression ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Pour le paramètre de maille est alors  $a = 4.045 \text{ \AA}$  (fiche JCPDS n°46-1200).

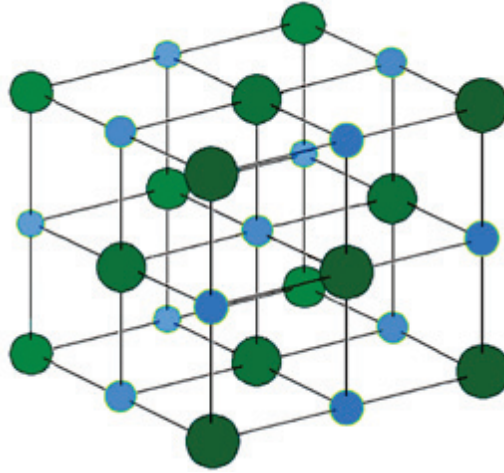


Figure I. 3: Structure d'AlN cubique de groupe d'espace  $Fm3m$ .

Les structures et paramètres de maille de nitrure d'aluminium sont présentés dans le tableau I.2.

AlN	Groupe d'espace	Paramètre de maille $a$ (Å)	Paramètre de maille $c$ (Å)	Fiche JCPDS
w-AlN	$P6_3mc$	3,11	4,975	65-3409
c-AlN	$F-43m$	4,375	-	80-0010
c-AlN	$Fm-3m$	4,045	-	46-1200

Tableau I. 2: Données cristallographiques des différentes structures d'AlN.

La structure cubique est une structure métastable, mais elle présente des propriétés très intéressantes également. Elle possède une conductivité thermique qui varie entre 250 et 600 W/m.K et une résistance électrique supérieure à  $10^{16} \Omega.cm$ <sup>12</sup>. Les propriétés de la structure würtzite sont résumées dans le tableau I.3.

Structure cristalline	Würtzite : Hexagonale
Paramètre de maille, a	3,11 Å
Paramètre de maille, c	4.975 Å
Densité <sup>13</sup>	3,26
Energie bande interdite <sup>14</sup>	6,2 eV
Résistivité électrique	10 <sup>13</sup> Ω
Dureté <sup>15</sup>	17,7 GPa
Module de Young	300 GPa
Constante diélectrique <sup>13</sup>	8,5-10
Température de fusion <sup>13</sup>	3273 K
Coefficient d'expansion thermique <sup>16</sup>	Axe-c : 5,3.10 <sup>-6</sup> /K Axe-a : 4,2.10 <sup>-6</sup> /K

Tableau I. 3: Caractéristiques et principales propriétés de l'AlN.

### 3. Applications du matériau

#### 3.1. Dispositif à ondes acoustiques de surface

Les dispositifs à ondes acoustiques de surface (appelés SAW en anglais pour Surface Acoustic Wave) sont aujourd'hui présents dans de nombreux domaines et font l'objet de constants développements. Les dispositifs SAW sont développés industriellement depuis 1985, notamment pour les télécommunications mobiles et pour des filtres pour la télévision (figure I.4). Leur succès dans ces deux domaines s'explique par leur grande diversité de réponse en fréquence qui aboutit à des bandes passantes plus larges. Ces bandes sont surtout nécessaires dans les applications nécessitant un haut débit d'information. Leur succès est dû à leur petite taille et donc leur faible encombrement, leur faible coût de production et leur grande fiabilité de fonctionnement.

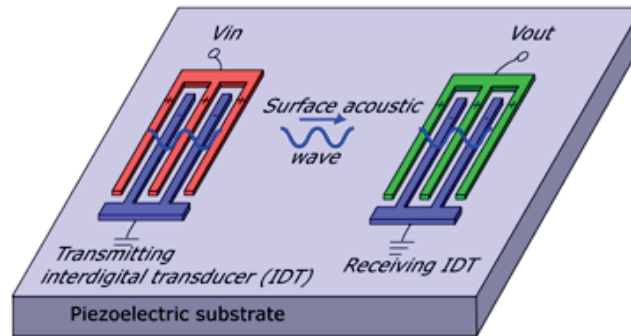


Figure I. 4: Un Filtre SAW simple <sup>17</sup>.

Les caractéristiques des SAWs dépendent principalement de la géométrie des transducteurs interdigités (IDT) et du matériau piézoélectrique utilisés. Un choix judicieux de la géométrie de l'IDT et des propriétés des matériaux composant le SAW permet d'obtenir les caractéristiques du dispositif souhaitées (fréquence centrale, bande passante, réjection, temps de retard ...).

Dans la littérature on trouve que les dispositifs SAWs sont typiquement fabriqués avec du quartz, du  $\text{LiNbO}_3$  ou du  $\text{LiTaO}_3$ . Pour un matériau à faible coût l'AlN a gagné beaucoup d'intérêt. On trouve dans la littérature plusieurs travaux sur l'AlN pour la fabrication des SAWs <sup>13,18</sup>.

### 3.2. LED et UV

Le nitrure d'aluminium est un matériau semi-conducteur possédant une énergie de bande interdite élevée (5 à 6,2 eV <sup>19</sup>). En plus le paramètre de maille de l'AlN est proche de celui du GaN et les deux matériaux sont miscibles ce qui permet de jouer sur une large gamme de bande interdite et donc de longueur d'onde, lui permettant d'être le substrat idéal pour la croissance d'hétérostructures à base d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  <sup>20</sup>. Cette structure peut être utilisée dans des détecteurs UV et dans la fabrication des Diodes Electroluminescentes (DELs) laser UV <sup>21,22</sup>. Les diodes laser UV peuvent être utilisées en télécommunications (figure I.5), en éclairage, comme capteurs de détection ou plus simplement pour la purification de l'eau.

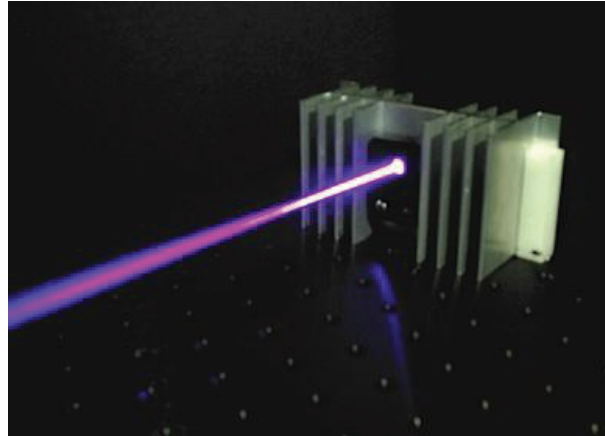


Figure I. 5: DEL laser <sup>23</sup>.

### 3.3. Electronique de puissance.

La bonne conductivité thermique de l'AlN permet une transmission rapide des variations de température. D'un point de vue électrique, il se comporte comme un isolant. Ces deux caractéristiques en font un substrat très intéressant pour des applications en électronique de puissance (très bon dissipateur de chaleur) (figure I.6).



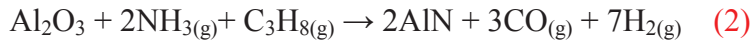
Figure I. 6: Plusieurs formes de dissipateur de chaleur en AlN <sup>24</sup>.

## 4. Synthèse du matériau

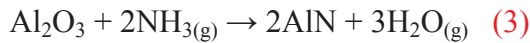
Le nitrure d'aluminium a été « découvert » en 1862 par Briegleb et Geuther par réaction directe de l'aluminium avec l'azote à 700°C <sup>25</sup>. On va présenter dans cette partie les différentes méthodes utilisées pour la synthèse du matériau d'AlN.

Les premières méthodes consistent à faire réagir thermiquement des composés contenant de l'azote et de l'aluminium ou un composé à base d'aluminium. Plusieurs composés contenant de l'azote ont été utilisés comme l'ammoniac qui a été testé par White et Kirschbraum en 1906 <sup>26</sup> et comme le thiocarbamide qui a été testé par Vournasos en 1911 <sup>27</sup>.

Principalement il y a deux méthodes pour obtenir des structures 0D (nanopoudres ou nanoparticules) de nitrure d'aluminium (AlN). La première méthode est la méthode de réduction carbothermique qui consiste à obtenir de l'AlN à partir d'une carbonituration de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  suivant la réaction suivante :



La réaction devient complète pour une température de l'ordre de  $1400^\circ\text{C}$ <sup>28</sup>. Un traitement sous air à  $600^\circ\text{C}$  peut être utile pour éliminer la quantité de carbone restante ce qui peut favoriser l'oxydation du matériau d'AlN obtenu. La figure I.7 montre les particules d'alumine et les particules d'AlN obtenue par cette méthode. La deuxième méthode est la nitruration directe. La réaction se fait suivant la réaction suivante :



Ici une nitruration avec du  $\text{NH}_3$  est faite directement sur de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>29</sup>. L'inconvénient majeur de ces deux méthodes c'est la quantité d'oxygène restante dans le matériau, d'autant que l'oxygène a un grand effet sur les différentes propriétés de nitrure d'aluminium.

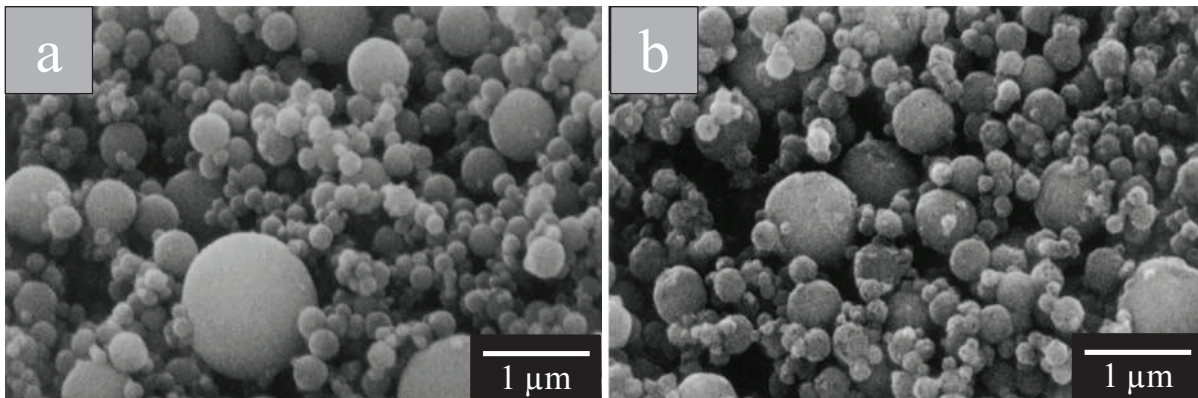


Figure I. 7: Images MEB des nanoparticules a) d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) d'AlN obtenues par carbonituration à  $1400^\circ\text{C}$ <sup>28</sup>.

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir des films d'AlN (structure de type 2D). Par épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*)<sup>30</sup>, les couches minces sont formées sous vide, sur un substrat chauffé, à travers les diverses réactions entre les faisceaux moléculaires thermiques des éléments constitutifs de l'AlN. Cette méthode permet un contrôle fin de la composition, l'épaisseur et le dopage de la structure au niveau de la monocouche. Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (PECVD)<sup>31</sup> et (MOCVD)<sup>32,33</sup> ont une excellente maniabilité de procédés et l'aptitude à la production de masse<sup>34</sup>, mais la température du substrat en CVD classique est extrêmement élevée et en raison du taux élevé de croissance des grains, il est difficile d'obtenir une morphologie lisse de surface.

Parmi les autres méthodes on peut citer le dépôt par laser pulsé (PLD)<sup>19,35</sup> et la pulvérisation cathodique magnétron<sup>36</sup>.

## II. Nanofilaments d'AlN

### 1. Intérêt

De nos jours, les nanostructures unidimensionnelles (1D) présentent de plus en plus d'intérêt au sein des nanomatériaux. Ces nanostructures 1D peuvent être principalement utilisées sous forme de charges pour ajuster les propriétés des matériaux à matrice organique, voire inorganique. La taille submicronique des charges permet de fabriquer des composites dont l'épaisseur minimale peut être de l'ordre du micromètre, et leur longueur peut ainsi permettre d'ajuster plus finement le seuil de percolation ou encore une orientation privilégiée de certaines propriétés dans la matrice. Ces composites peuvent être utilisés pour la fabrication des actionneurs et des générateurs de courant électrique. Fiorido *et al.* ont travaillé sur un nanocomposite basé sur une matrice du polyuréthane et contenant des nanofilaments de carbure de fer et ils ont prouvé les propriétés magnétoélectriques et d'électrostriction du matériau<sup>37</sup>. En plus les nanostructures 1D de nitrure d'aluminium peuvent être utilisées pour la fabrication des futurs composants de taille micronique comme des transistors à effet de champs, des diodes électroluminescentes<sup>38</sup> et des dispositifs à émission de champs<sup>39</sup>.

### 2. Elaboration de nanofilaments d'AlN

Jusqu'à présent les nanostructures de nitrure d'aluminium n'ont été que très peu étudiées. On trouve dans la littérature plusieurs méthodes d'élaborations des nanostructures d'AlN que ce soit par synthèse directe ou indirecte.

#### 2.1. Synthèse directe

La synthèse directe consiste à obtenir directement les nanostructures d'AlN à partir des matériaux utilisés au départ de la synthèse. On trouve dans la littérature plusieurs méthodes comme la nitruration rapide (sous une pression élevée d'azote) utilisé par Lee *et al.*<sup>40</sup> qui ont produit des nanofilaments. Lei *et al.*<sup>41</sup> ont utilisé la méthode de sublimation directe pour obtenir les nanofilaments. La méthode la plus utilisée dans la synthèse directe d'AlN est la méthode du dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

##### 2.1.1. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les premières nanostructures d'AlN obtenues par CVD ont été réalisées en 2006 par Shi *et al.*<sup>42</sup> à partir d'une vaporisation de poudre d'Al sous un flux de NH<sub>3</sub>. Les

nanostructures étaient sous formes des tiges et des pointes (figure I.8 (a)). Entre 2007 et 2013 plusieurs composés ont été utilisés pour l'obtention des nanostructures monocristallines d'AlN par CVD. Entre ces composés, il y a des nanoparticules d'Al ajoutées à des nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisées pour obtenir des nanostructures d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui subissent ensuite une nitruration directe sous NH<sub>3</sub><sup>43</sup>. Le chlorure d'aluminium AlCl<sub>3</sub> a été aussi utilisé par Shah *et al.* en CVD<sup>44</sup> pour obtenir des nanoaiguilles (figure I.8 (b)). La réaction se fait toujours sous un flux total ou partiel d'ammoniac.

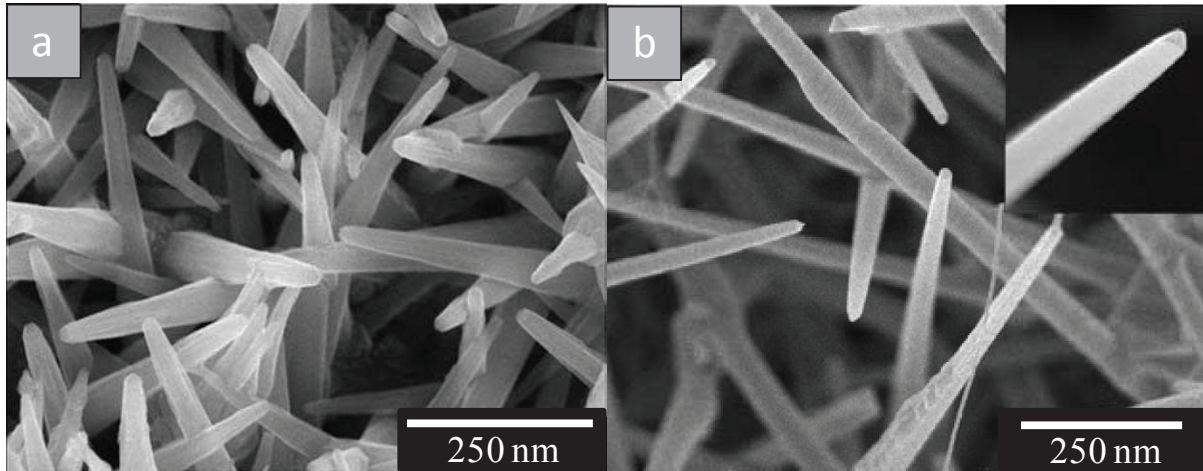
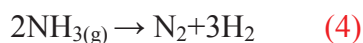


Figure I. 8: Nanostructures d'AlN obtenus par CVD : a) nanotiges<sup>42</sup>, b) nanoaiguilles<sup>44</sup>.

Il faut ici bien noter que pour des températures supérieures à 800°C le gaz ammoniac pourrait commencer à se décomposer en N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> selon la réaction (4) bien que des espèces intermédiaires de décomposition NH<sub>2</sub>, NH, N, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H sont probablement également formées<sup>45,46</sup>.



Les nanostructures obtenues peuvent prendre plusieurs formes selon les composés de départ. Elles peuvent ressembler à des rubans<sup>43</sup>, des aiguilles<sup>44</sup> et des tiges<sup>42</sup>. L'inconvénient majeur de cette méthode est que les filaments sont toujours récupérés sur un wafer de silicium ce qui peut rendre leur récupération difficile et peut provoquer une contamination non désirée en Si. Ainsi cette méthode nécessite l'utilisation d'un catalyseur qui pourrait ajouter des impuretés sur les structures obtenues.

## 2.2. Synthèse indirecte

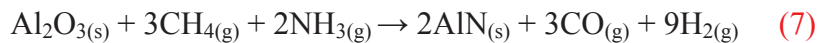
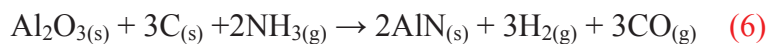
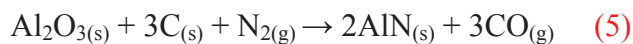
Pour la synthèse indirecte il s'agit de passer par une étape intermédiaire avant d'obtenir la structure d'AlN finale. Pour ce type de synthèse, plusieurs méthodes ont été utilisées.

### 2.2.1. CVD d'aluminium et nitruration directe

La nitruration directe ici consiste à nitrurer les structures d'alumine en les traitant thermiquement à une température supérieure à 1200°C. Zhang *et al.* ont travaillé sur la nitruration des nanostructures d'alumine  $Al_2O_3$  obtenues par CVD sous un flux d'azote <sup>1,47</sup>. Après traitement à 1200°C ou 1300°C, les filaments ont été traités sous air pour éliminer la quantité de carbone restante. Les structures finales obtenues sont sous forme de tours. Ce phénomène peut augmenter le taux d'oxydation des filaments.

### 2.2.2. La carboréduction d'aluminium et nitruration (CRN)

En 1992 Beng Jit Tan *et al.* <sup>29</sup> montrent la possibilité de la carboréduction et nitruration sur l'alumine gamma ( $\gamma-Al_2O_3$ ) soit en utilisant un gaz contenant du carbone comme le méthane, soit en utilisant un carbone solide durant les traitements. Ce carbone a pour rôle de réduire la quantité d'oxygène contenue dans les structures (carboréduction) en facilitant le chemin à l'ammoniac ou à l'azote pour assurer la nitruration des structures. Cette approche peut être faite suivant différentes réactions :



En utilisant l'équation (5) Jung a obtenu des nanostructures 1D d' $AlN$  <sup>48</sup>. En outre des microfilaments d' $AlN$  ont été obtenus par CRN en utilisant du propane  $C_3H_8$  et de l'ammoniac  $NH_3$  comme gaz réducteur (équation 2) <sup>49</sup>.

### 2.2.3. Électrofilage

En 2009 Sun *et al.* <sup>50</sup> ont utilisé la méthode d'électrofilage pour mettre en forme des filaments d' $AlN$ . Un précurseur de nitrate d'aluminium a été utilisé. Les filaments électrofilés obtenus ont été traités jusqu'à 1600°C en présence du carbone (C) et d'azote ( $N_2$ ). Les structures obtenues sont des tubes de 500 nm de diamètre. Ces tubes sont collés entre eux (figure I.9 (b)) et présentent une structure différente de celle des filaments polymères (figure I.9 (b)). Si l'on désire fabriquer préparer des composites d'une épaisseur micronique (miniaturisation des dispositifs), le diamètre des filaments ne doit pas dépasser quelques 100<sup>aines</sup> de nm. Il paraît alors très important d'accorder un fort intérêt à la préparation de filaments de diamètre submicronique et de morphologie homogène.

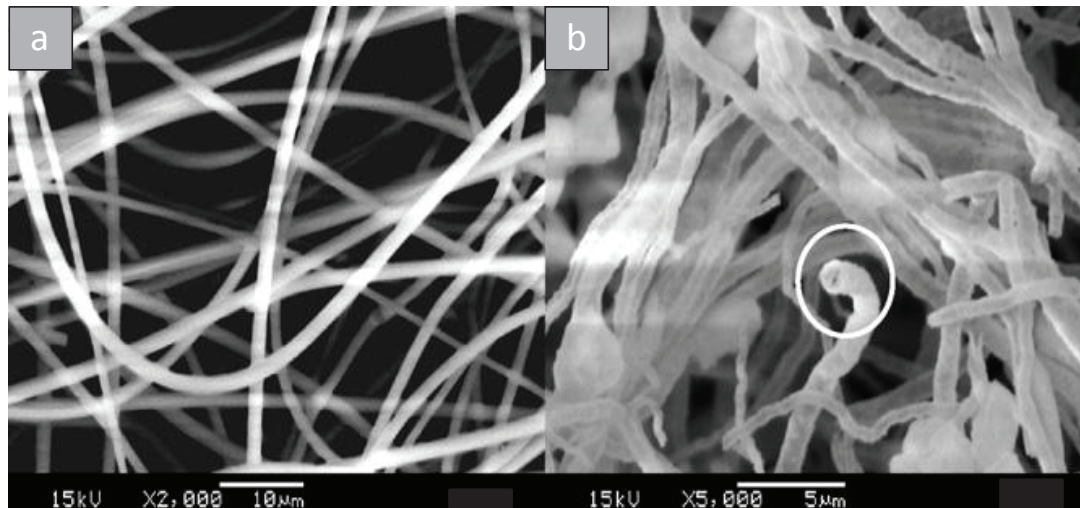


Figure I. 9: Images MEB des filaments obtenus par électrofilage : a) filaments polymères b) tubes d'AlN obtenus à 1600°C<sup>50</sup>.

Un deuxième article décrit l'utilisation de l'électrofilage pour obtenir des filaments de nylon sur lesquels l'AlN a été déposé autour par Atomic Layer deposition (ALD) en utilisant le trimethylaluminium comme précurseur, puis les filaments de Nylon ont été retirés par un traitement sous air. Une quantité d'oxygène de 40% a été trouvée sur ces filaments<sup>51</sup>. La méthode d'électrofilage est la seule permettant d'envisager l'obtention de nano-filaments céramiques de longueurs à l'échelle du mètre. Elle a cependant été encore peu utilisée pour la fabrication des nanostructures d'AlN.

### III. L'électrofilage

#### 1. Historique et principe

Le premier enregistrement de l'attraction électrostatique d'un liquide a été observé par William Gilbert en 1600<sup>52</sup>. Une méthode pour produire des filaments en utilisant une alimentation de haute tension a été brevetée en 1902 (US Patent #692,631) par John Francis Cooley sous le nom «*Apparatus for electrically dispersing fibers*»<sup>53</sup>. Mais cette méthode n'a pas eu trop d'intérêts à l'époque. Dans la même année, Morton a breveté une machine bas-débit simple<sup>54</sup>. Aussi des filages par fusion et soufflage ont été proposés par Norton<sup>55</sup>.

En 1914 et 1916, John Zeleny a publié des travaux sur le comportement des gouttelettes liquides polarisées à haute tension (10kV) à l'extrémité des capillaires métalliques (figure I.10). Il a tenté de modéliser le comportement des fluides soumis à des forces électrostatiques<sup>56</sup>. Zeleny était capable de mesurer l'intensité électrique à la surface des gouttelettes de liquide avant et au cours de la décharge électrique, ce qui conduit à une meilleure compréhension de l'instabilité du liquide due à la présence des charges électriques.

Zeleny a également observé que lorsque l'électrification est portée à une certaine valeur, déterminée en fonction de la tension superficielle du liquide, la surface du liquide devient instable et provoque une déformation rapide et intense de la surface du liquide. En augmentant la tension électrique au-dessus de cette valeur, le liquide est éjecté sous formes des filaments fins qui peuvent éventuellement contenir des petites gouttes.

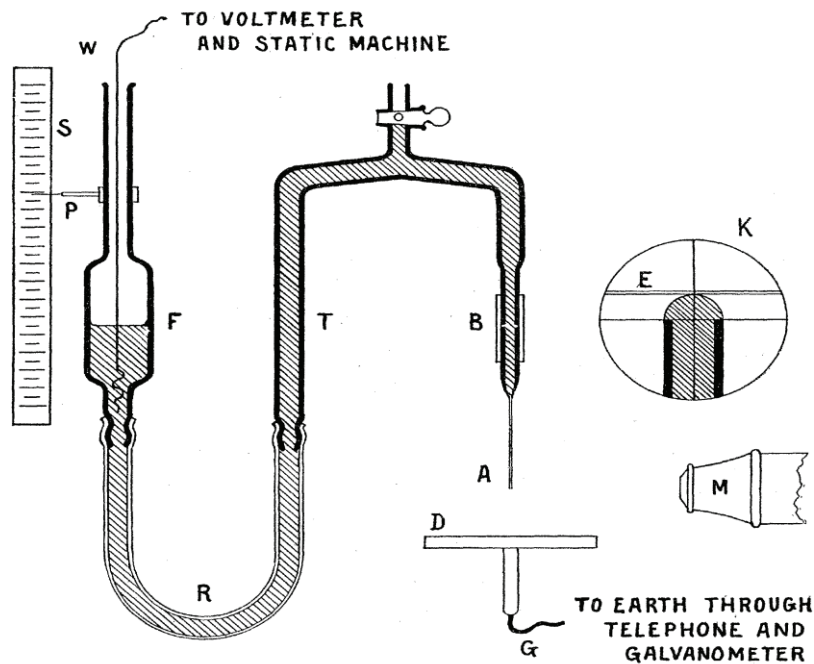


Figure I. 10 : Modèle de Zeleny proposé en 1914 <sup>56</sup>.

C'est en 1934 qu'Anton Formhals <sup>57</sup> a breveté un processus qui est largement connu comme le premier document qui décrit un dispositif expérimental pour la production des filaments polymères en utilisant une force électrostatique. Ce travail a été accompli par une séquence de brevets entre 1934-1944 <sup>57-61</sup> et Formhals a mis en place un dispositif expérimental très précis pour produire des fibres à l'aide d'un jet d'une solution polymère chargée électriquement (figure I.11).

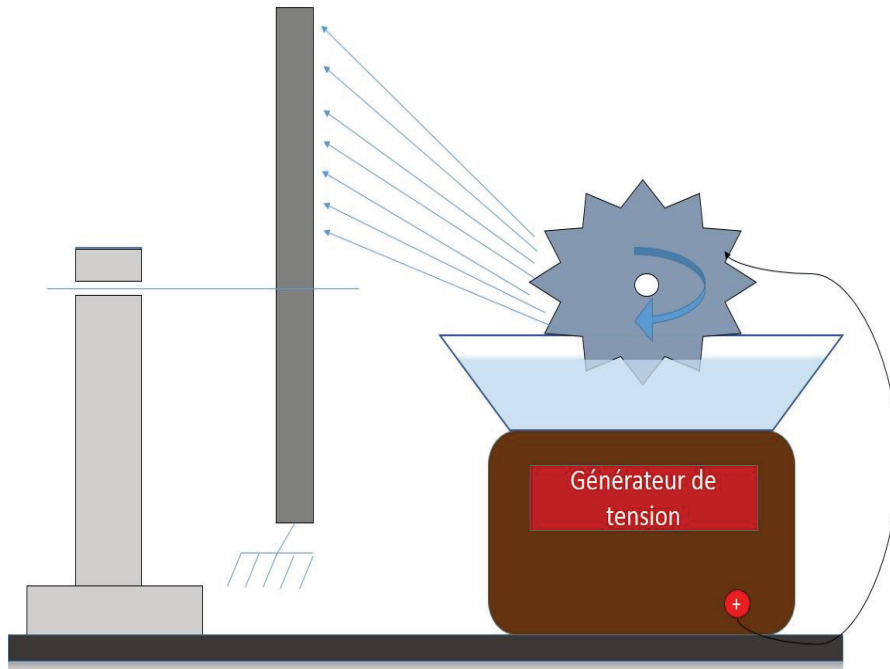


Figure I. 11: Modèle de Formhals en 1934.

Entre 1964 et 1969 Sir Geoffrey Ingram Taylor<sup>62-64</sup> jette les bases théoriques de ce type de filage en modélisant mathématiquement la forme du cône formé par les gouttes fluides sous l'effet d'un champ électrique. Cette forme de goutte caractéristique est maintenant connue sous le nom du « cône de Taylor » (figure I.12).

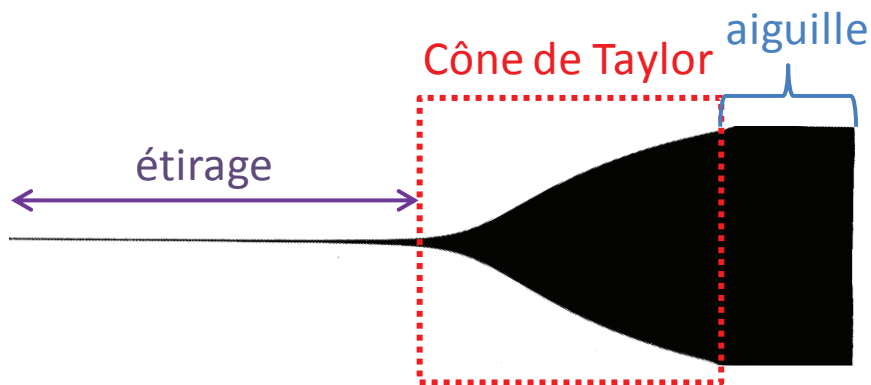


Figure I. 12: Cône de Taylor, formé de 98% de glycérine et 2% d'une solution de 10% de NaCl, temps d'exposition 1 ms<sup>62</sup>.

Un nouvel élan a été donné à cette méthode en 1995 grâce au groupe de Reneker voyant en elle une source potentielle de matériaux nanostructurés<sup>65</sup>.

Pendant cette période, il y a eu d'autres développements théoriques sur le mécanisme du processus d'électrofilage. Reznik *et al.*<sup>66</sup> ont effectué un travail conséquent sur la forme du cône de Taylor et sur l'éjection ultérieure d'un jet de fluide. Hohman *et al.* (2001) ont examiné le taux de croissance relatif aux nombreuses instabilités proposées dans un jet forcé

électriquement. Le terme « électrofilage » (« electrospinning » en anglais) a été utilisé pour la première fois en 1995 par Doshi et Reneker<sup>65</sup>.

Pour diversifier les applications potentielles de ces filaments et des matériaux qui en découlent, diverses optimisations du procédé d'électrofilage ont été effectuées. Les travaux concernant cette technique de filage électrostatique se sont multipliés depuis 1995.

La figure I.13 présente le nombre de publications sur l'électrofilage sous forme de courbes dès cette année (1995), année correspondant à la reprise des expériences sous champ électrique et à l'apparition du terme « electrospinning » dans la littérature<sup>65</sup>, et jusqu'en 2013. Les informations sont issues du site « Web of science ». Entre les années 1995 et 1997, il y a seulement 4 publications, celles-ci se réfèrent toutes à l'équipe de Reneker. C'est à partir de l'année 1998 que les articles publiés ont concerné d'autres centres de recherches et le nombre de publications sur l'électrofilage a augmenté d'une façon quasi-exponentielle jusqu'en 2008, puis d'une façon quasi-linéaire jusqu'en 2013.

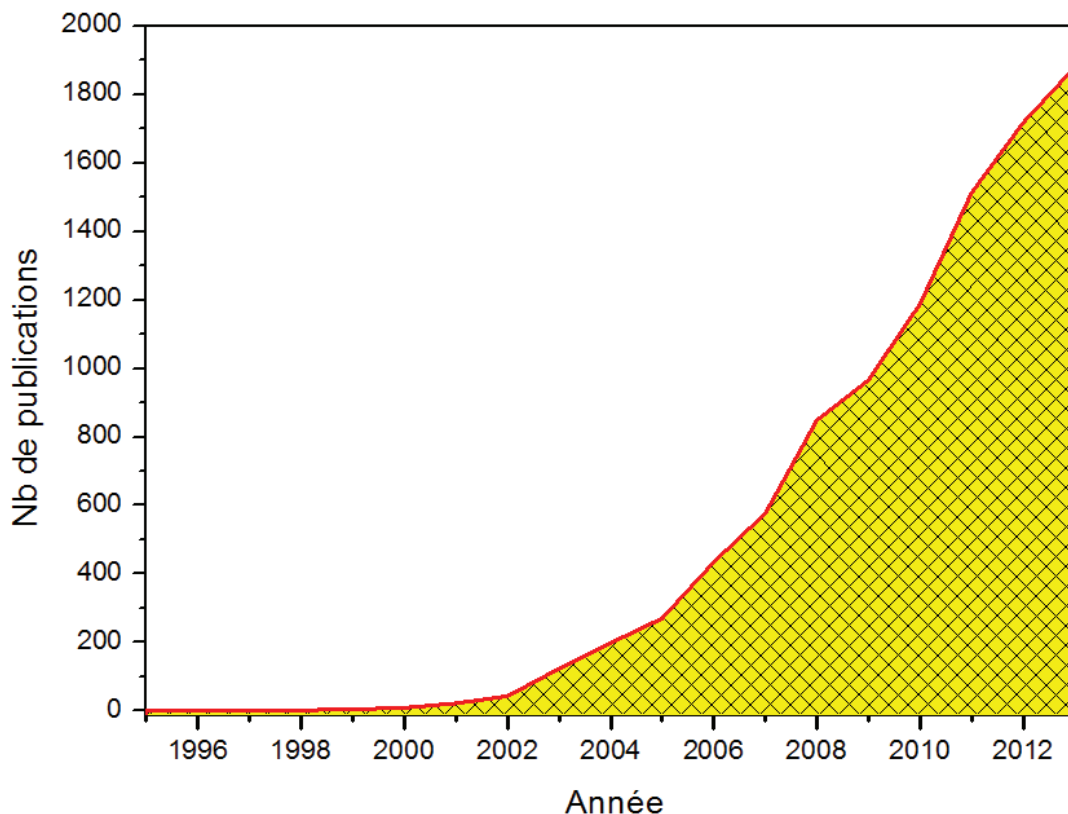


Figure I. 13: Publications sur l'électrofilage. (Web of science, Recherche du terme « electrospinning » dans le champ « topic », date de la recherche : 01/05/2014).

## 2. Description du procédé d'électrofilage

### 2.1. Généralités

Comme précisé auparavant, l'électrofilage est un procédé de filage basé sur l'application d'un champ électrique sur une solution de polymère. En première approche, l'électrofilage semble être une technique simple et facilement contrôlable, capable de produire des nanofibres polymères. En réalité, un certain nombre de paramètres doit être contrôlé afin de produire des filaments de caractéristiques et de propriétés maîtrisées.

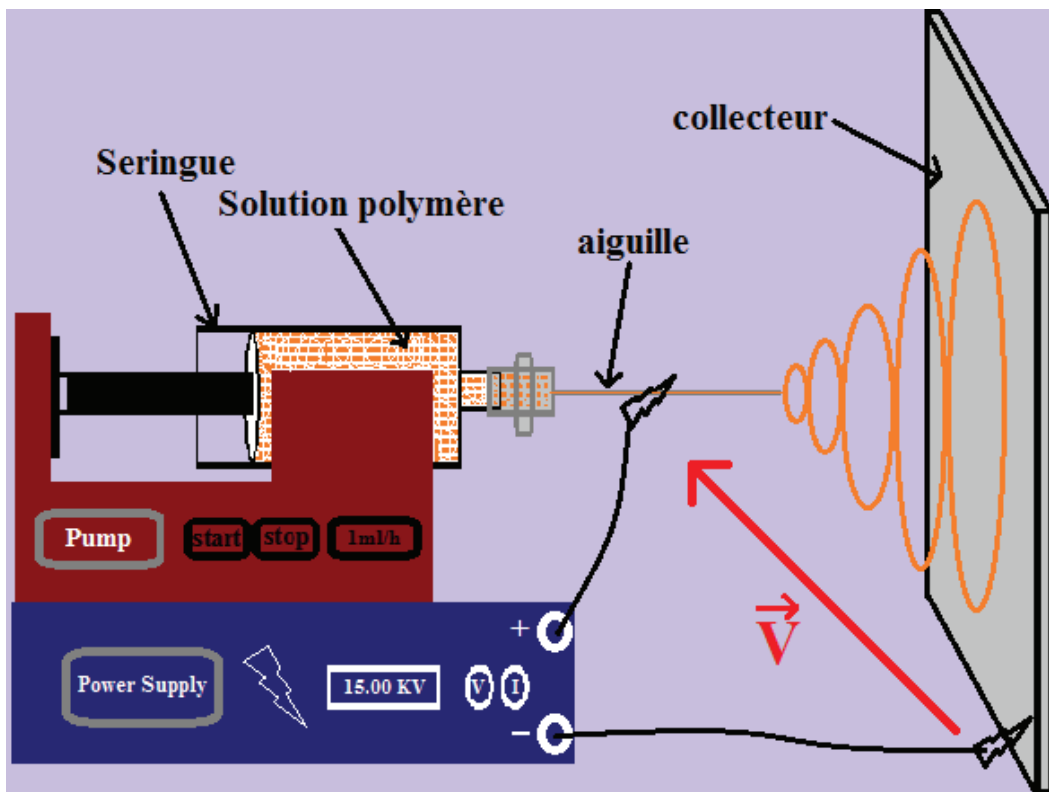


Figure I. 14: Schéma du procédé d'électrofilage.

Le procédé typique d'électrofilage est constitué 1) d'un capillaire (souvent une aiguille) à travers lequel la solution polymère est extrudée, 2) d'une source de tension élevée d'une polarité positive ou négative qui a le rôle de charger électriquement la solution polymère et 3) d'une connexion vers la masse qui doit être reliée sur une cible métallique ou liquide qui sert à collecter les filaments (figure I.14). Un pousse-seringue est généralement utilisé pour extruder la solution à débit constant à travers une aiguille pour former une goutte pendante à l'extrémité qui peut alors s'écouler par gravité (figure I.15 (a)). L'augmentation de l'intensité du champ électrique provoque des interactions répulsives entre les différentes charges : les charges résistantes à la déformation liée à la tension de surface de la solution et les charges appliquées par le champ électrique. Ces dernières charges commencent à exercer

une force de traction sur la solution en faisant allonger la goutte pendante à l'extrémité de l'aiguille pour finalement provoquer l'éjection de gouttelettes accélérées en direction de la cible (figure I.15 (b)). En augmentant la tension, un équilibre se forme entre la tension superficielle et les forces électrostatiques provoquant l'apparition du cône de Taylor à l'extrémité de l'aiguille.

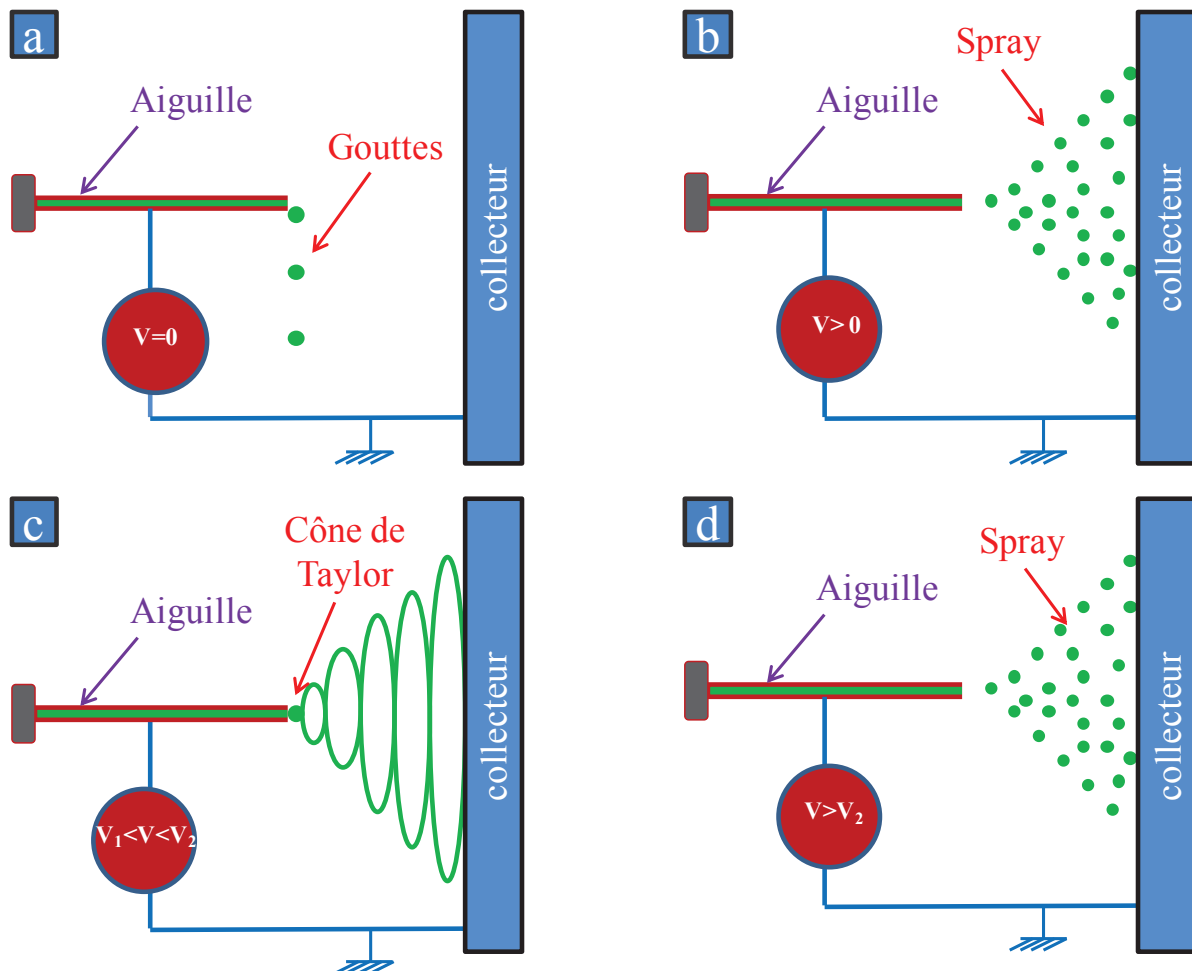


Figure I. 15: Évolution de l'électrofilage en fonction de la tension.

Si la tension électrique appliquée est supérieure à celle de l'équilibre, un jet de filament est généré à partir de l'aiguille et accéléré vers la cible en subissant une instabilité à la flexion chaotique (figure I.15 (c)). Ce phénomène a pour effet de conférer une trajectoire hélicoïdale au filament avant qu'il atteigne le collecteur. Cela augmente le temps de passage et la longueur du trajet à la cible et aide à amincir le filament surtout en donnant plus de temps au solvant pour s'évaporer. Selon Yarin *et al.*<sup>67</sup> cette instabilité est due à la flexion des interactions répulsives entre les charges à l'intérieur du jet. Doshi et Reneker ont proposé que l'amincissement des filaments, augmentant la densité de charge, puisse conduire au fractionnement du jet pour lui conférer une trajectoire conique<sup>65</sup>.

En augmentant davantage la tension, le champ appliqué devient trop important devant les forces de cohésion qui permettent de maintenir la solution sous forme de filament, un spray se forme alors à nouveau entre l'aiguille et la cible (figure I.15 (d)).

## 2.2. Les paramètres du procédé

Pour l'électrofilage il y a différents paramètres qui peuvent être identifiés comme jouant un rôle direct ou indirect sur la morphologie et les propriétés finales des filaments. Selon Mit-Uppatham ces paramètres peuvent être divisés en trois grandes catégories. Les paramètres de la solution, les paramètres du procédé et les conditions environnementales (figure I.16).

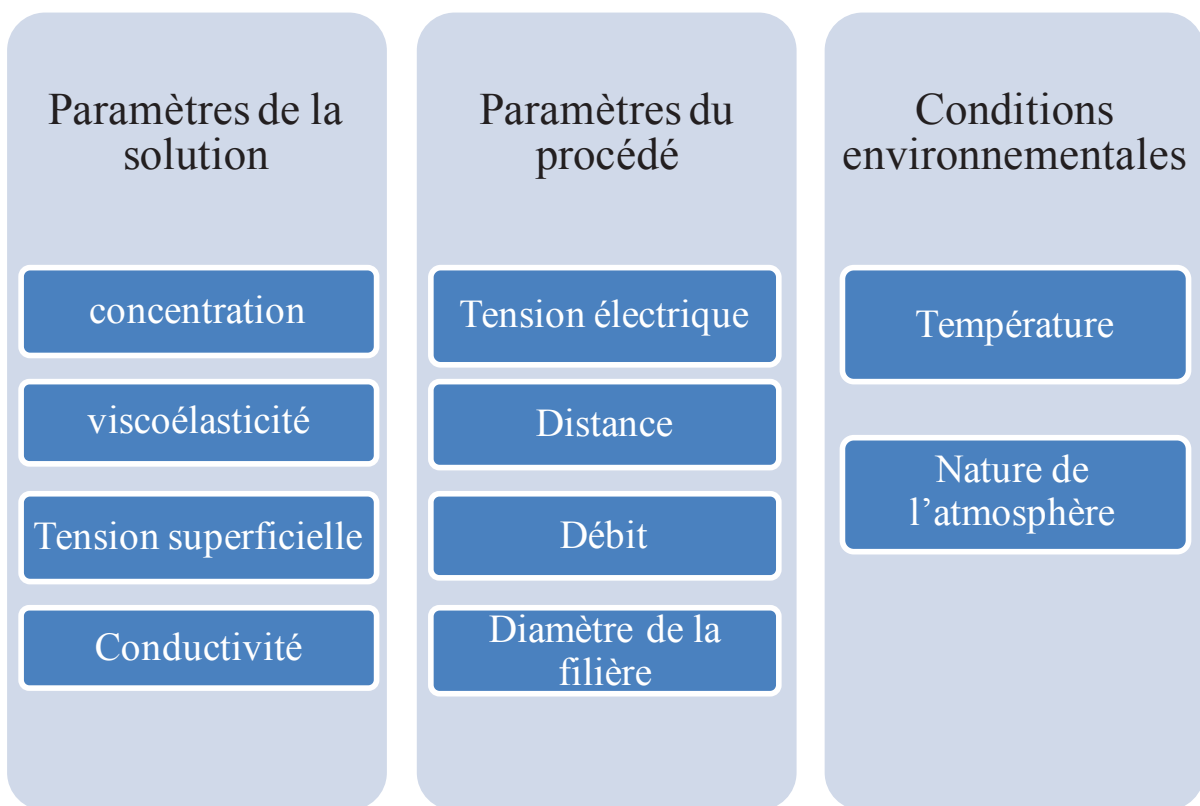


Figure I. 16: Paramètres affectant le processus d'électrofilage <sup>68</sup>.

### 2.2.1. Les paramètres de la solution

Les paramètres de la solution jouent un rôle important sur la morphologie et la structure finale des filaments électrofilés. Ces paramètres sont : la concentration de la solution, la visco-élasticité de la solution, la conductivité, la volatilité du solvant, la tension superficielle et la constante diélectrique. Nous parlons ici d'une solution pouvant être composée d'un polymère fondu ou bien d'un polymère solubilisé dans un solvant. Nous allons détailler chacun de ces paramètres.

**a) Concentration, viscosité et élasticité de la solution**

Une des conditions nécessaires pour avoir un bon électrofilage est d'avoir une solution de masse moléculaire assez importante et suffisamment visqueuse. La masse moléculaire d'un polymère est directement reliée à la longueur des chaînes du polymère, et a donc un effet important sur la viscosité de la solution. Pour augmenter la viscosité on peut augmenter la concentration en polymère de la solution rendant la chaîne du polymère plus longue qui maintient la continuité du jet durant la solution. Des essais sur des solutions monomères n'ont pas abouti à des filaments<sup>69</sup>.

La figure I.17 (a) décrit la relation entre la viscosité et la masse molaire. Pour une faible masse molaire d'une solution, la longueur des chaînes du polymère n'est pas suffisante pour électrofiler la solution, on voit une formation de spray par électrofilage (figure I.17 (b)). Pour une masse molaire supérieure à  $M_c$  (masse molaire où l'enchevêtrement des chaînes devient important) la longueur des chaînes polymères, devient suffisante, assurant une bonne élasticité et permettant d'avoir des filaments par électrofilage (figure I.17 (c)).

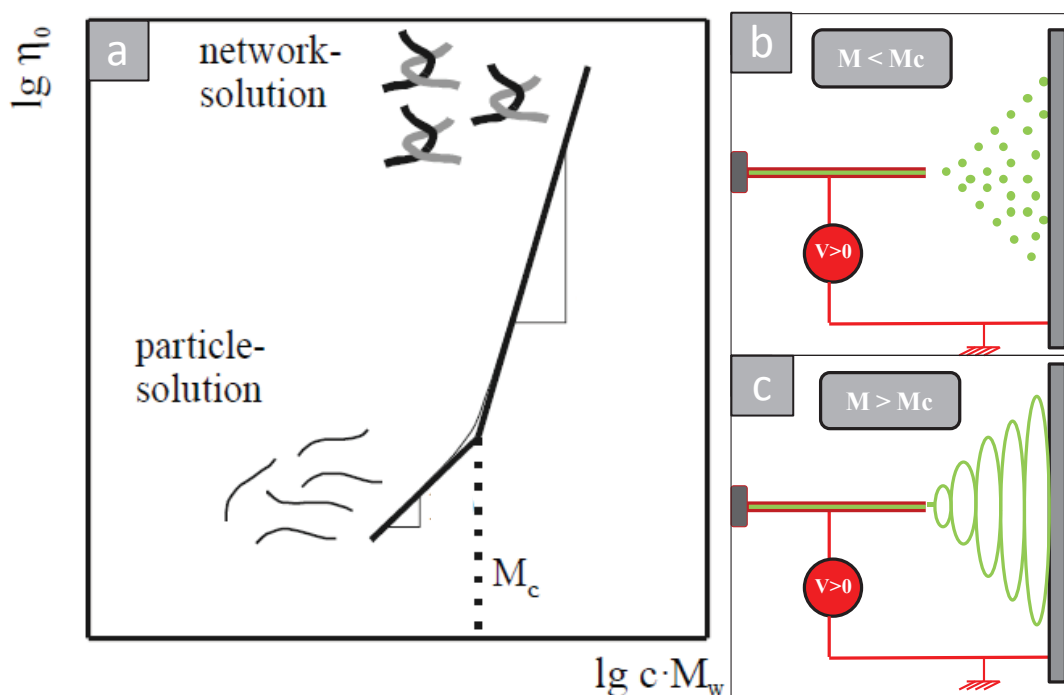


Figure I. 17: Variation de la viscosité ( $\eta$ ) en fonction de la concentration et la masse molaire ( $c \cdot M_w$ ) d'une solution<sup>70</sup>.

**b) La tension superficielle**

La tension superficielle est une composante qui s'oppose à la formation du jet chargé. C'est en surpassant cette tension qu'on déforme la goutte au bout de l'aiguille pour obtenir un cône (de Taylor), puis un filament. Ainsi pour une solution ayant une faible tension de

surface, il est nécessaire d'appliquer une tension faible. Cette tension dépend principalement du solvant de la solution. En 1999 des études ont été faites par Fong *et al.* <sup>71</sup> montrant que la tension de surface détermine la fenêtre de filabilité tout en fixant tous les autres paramètres. En 2007 Thompson a montré que la tension de surface n'a presque aucun effet sur les propriétés des filaments électrofilés <sup>72</sup>.

### **c) La conductivité de la solution**

L'électrofilage est un procédé qui se sert de l'étirement des charges de la solution pour fabriquer des filaments. Si la conductivité de la solution augmente, il y a plus de charges qui se déplacent par le jet d'électrofilage. Des études ont montré que le diamètre des filaments diminue en augmentant la conductivité de la solution <sup>73</sup>. Pour augmenter la conductivité de la solution on peut ajouter des ions à la solution, mais il faut faire attention car cela peut ajouter des impuretés.

#### 2.2.2. Les paramètres du procédé

Les paramètres du procédé ont un effet direct sur le comportement de l'électrofilage et sur les propriétés des filaments. Ces paramètres sont la tension appliquée entre l'aiguille et le collecteur, la distance entre l'aiguille et le collecteur, le débit de la solution extrudée dans l'aiguille et le diamètre de l'aiguille. Ces paramètres sont dépendants les uns des autres, ce qui rend parfois complexe la filabilité d'une solution.

### **a) La tension électrique**

Normalement une solution commence à s'électrofiler lorsque la force électrostatique dans la solution dépasse la tension superficielle. Des études ont montré par exemple qu'en augmentant la tension ou le champ électrique on arrive à diminuer le diamètre des filaments <sup>74</sup>, à condition de ne pas sortir des conditions stables de filage ce qui pourrait conduire à la formation de filaments "décorés" des perles (« beads » en anglais) ou encore de spray pour des tensions plus élevées <sup>75</sup>.

### **b) La distance**

La variation de la distance entre l'aiguille et la cible a un effet sur la puissance du champ électrique appliqué et sur le temps du trajet des filaments entre l'aiguille et le collecteur. Cette distance a un effet double. Elle permet tout d'abord de modifier le champ électrique (exprimé en kV/cm) lorsque la tension est constante. La force du champ électrique gère directement la force d'étirage de la solution. Dans ce cas, on peut indifféremment jouer

sur la tension ou la distance de travail pour notamment contrôler le diamètre final des filaments.

Par ailleurs, la distance permet également d'ajuster le « temps de vol » des filaments entre la filière et la cible. Cela influence directement le taux d'évaporation du solvant donc la qualité du filament ainsi déposé sur la cible. Des filaments plats sous forme des rubans ont été obtenus pour des faibles distances de travail <sup>69</sup>. En effet, en réduisant cette distance le solvant possède moins de temps pour s'évaporer en vol avant l'impact sur le collecteur. Les filaments peuvent ainsi se coller entre eux au niveau des points de contact, voire former un film. Cette distance est conventionnellement de plusieurs centimètres mais peut diminuer jusqu'à l'échelle du millimètre pour les expériences dites « en champ proche ».

### **c) Le débit (en cas d'utilisation d'une filière)**

Le débit détermine la quantité ou le volume de la solution disponible par unité de temps. Pour un champ électrique donné, il y a toujours un débit bien déterminé pour obtenir le cône de Taylor. En augmentant le débit le diamètre des filaments peut s'élargir pour par exemple atteindre plus d'une dizaine de micromètre <sup>76</sup>. Dans le cas de l'utilisation d'un débit trop faible, on peut assister à une évaporation prématurée du solvant ou à un refroidissement du polymère fondu pouvant perturber la stabilité du filage dans le temps puisque les conditions d'étirage de cette solution ne sont plus réunies.

### **d) Le diamètre de la filière**

Le diamètre de la filière joue un rôle direct sur le diamètre des filaments. Des diamètres plus larges de filaments peuvent être obtenus en utilisant des aiguilles de large diamètre <sup>77</sup>. En outre si le diamètre de l'aiguille est trop faible, cela peut causer une difficulté au niveau de l'extrusion de la solution compte tenu des fortes viscosités utilisées. On observe généralement qu'il existe un rapport moyen de 1000 entre le diamètre initial de la filière et le diamètre final du filament polymère électrofilé.

### **2.2.3. Les conditions environnementales**

Les conditions environnementales comprennent principalement la température, l'humidité, la composition de l'atmosphère et la pression.

#### **a) La température**

En voie solvant, des études d'électrofilage ont montré que le cône de Taylor sèche facilement si le solvant s'évapore. Une température élevée peut évaporer plus rapidement le

solvant de la solution ce qui peut augmenter la viscosité de la solution et rompre le filage <sup>78</sup>. Dans le cas de la voie fondue, il est aisé de comprendre que le choix de la température est crucial pour parvenir à conserver une filabilité de la solution sur une échelle de temps de plusieurs minutes au moins. Techniquement, c'est ce qui rend moins accessible l'utilisation en « fondu » de l'électrofilage.

### **b) Nature de l'atmosphère**

L'électrofilage dans une atmosphère disposant d'une tension de claquage élevée permet d'obtenir une intensité de champ électrique élevée très rapidement. En 1971 Baumgarten <sup>79</sup> a trouvé que l'utilisation du fluorure de soufre (VI) ( $\text{SF}_6$ ), un gaz avec une rigidité diélectrique élevée, provoque un élargissement du diamètre des filaments. Dans le cas des polymères et des précurseurs sensibles à l'oxygène et à l'humidité, l'électrofilage peut se faire dans une atmosphère inerte comme l'azote <sup>80</sup>.

Le taux d'humidité dans l'atmosphère a un rôle très important sur la morphologie des filaments. Un taux d'humidité élevé peut entraîner une condensation d'eau sur la surface des filaments formés et former par la suite une structure poreuse (figure I.18).

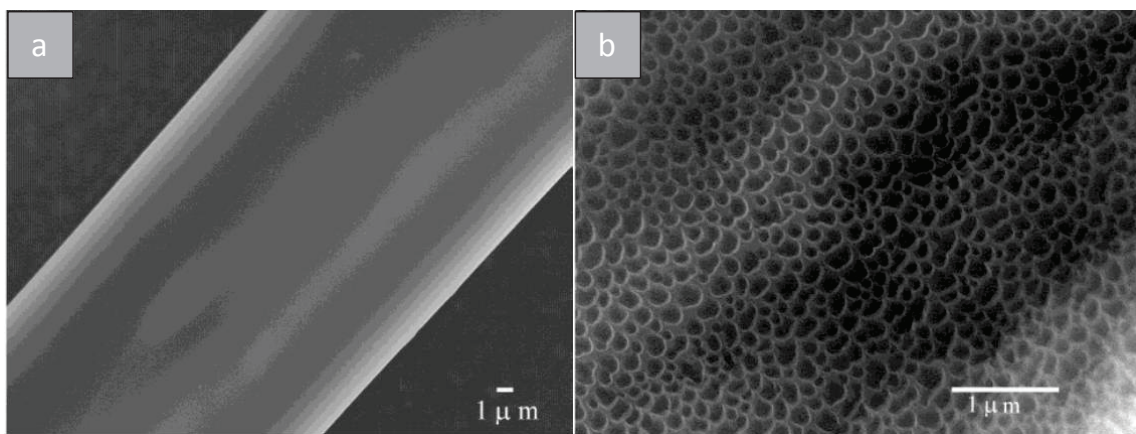


Figure I. 18: Filaments polymères du polystyrène dans THF avec différents taux d'humidité : a) 20% et b) 50% <sup>74</sup>.

### **3. Type des matériaux élaborés**

Comme mentionné dans les paragraphes précédents, différents types de structures peuvent être obtenus en modifiant les paramètres d'électrofilage. On peut ainsi élaborer des rubans, des filaments avec des billes, des filaments poreux. Des tubes et des filaments constitués par des différents petits canaux peuvent aussi être obtenus par la méthode d'électrofilage en coextrusion <sup>81</sup>. La figure I.19 montre des exemples de "zoologie" des différents types de structures qui peuvent être obtenus par la méthode d'électrofilage.

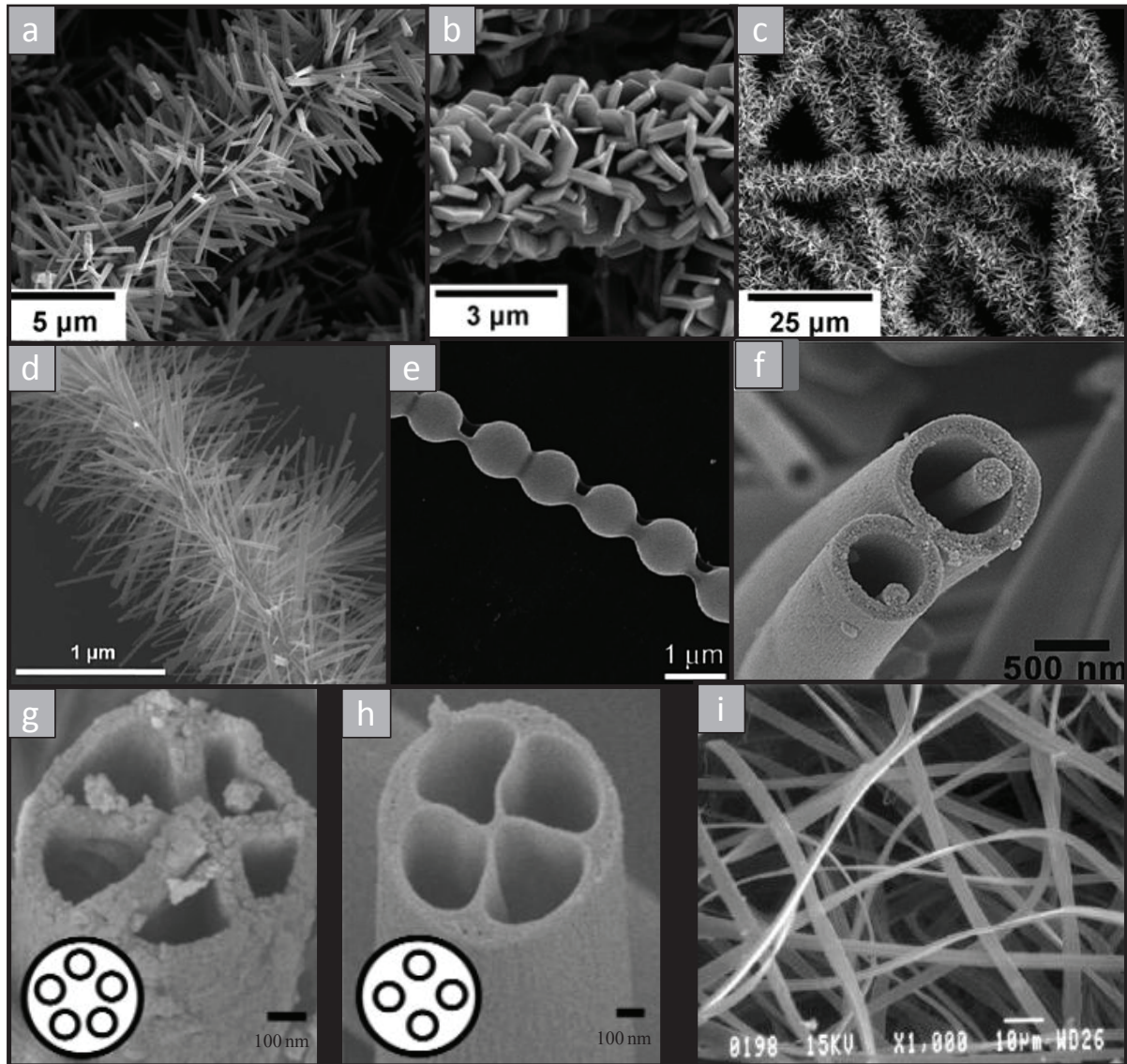


Figure I. 19: différents types de structures obtenus par électrofilage : (a,b,c) des structures du ZnO/TiO<sub>2</sub><sup>82</sup>, d) des structures du PVA/TiO<sub>2</sub>, e) des filaments sous forme de billes, f) des câbles de PVA/SiO<sub>2</sub><sup>83</sup>, g,h) structures en forme des tuyaux<sup>81</sup>, i) rubans d'élastine<sup>84</sup>.

Elles peuvent prendre la forme de filaments, de tubes, de câbles et de rubans. Elles peuvent avoir aussi une structure dense ou poreuse. Ces structures peuvent être constituées de polymères, métaux, céramiques ou être des composites.

#### 4. Applications

Le monde de la recherche se dirigeant de plus en plus vers les nanostructures, les filaments électrofilés peuvent répondre à ces besoins de miniaturisation et cela pour diverses applications (figure I.20). Ils pourraient être utilisés en tant qu'actionneurs et capteurs, tout comme dans la construction des masques et des habits de protection contre les produits chimiques, par exemple.

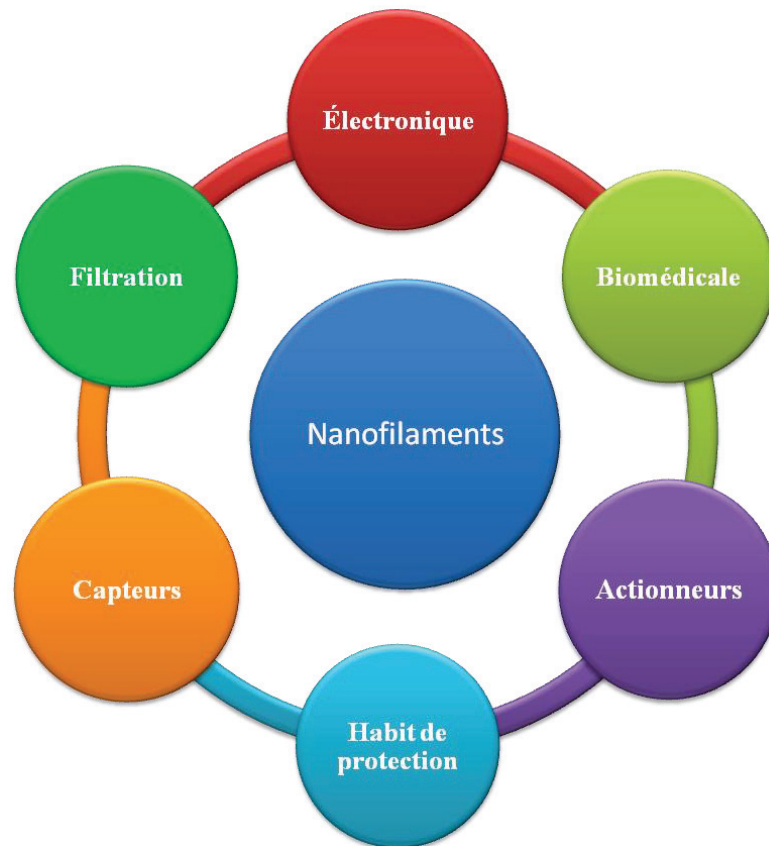


Figure I. 20: différents domaine d'application des nanofilaments électrofilés.

Pour améliorer le taux de production des filaments, l'électrofilage atteint le stade industriel permettant une production continue des différents matériaux sous forme de larges tapis de filaments aboutissant aux différentes applications déjà citées. La figure I.21 montre une machine d'électrofilage (le Nanospider NS 8S1600U) de chez "Elmarco". Cette machine est capable de reproduire des millions de mètres carrés d'enrobés par an.



Figure I. 21: Machine industrielle d'électrofilage <sup>85</sup>.

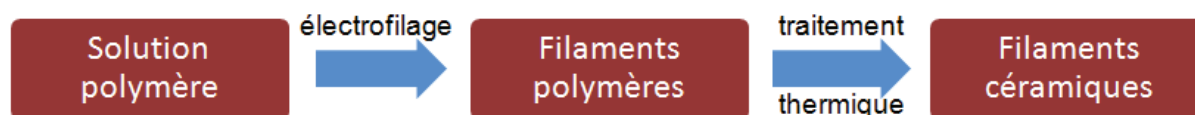


# Chapitre 2:

## Élaboration et méthodes de caractérisation



Dans ce chapitre, les différents matériaux utilisés ainsi que les différentes parties expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées sont décrits. Dans le but d'obtenir des filaments céramiques de nitrure d'aluminium, on part d'une solution polymère contenant un précurseur d'aluminium (solide et bien soluble dans la solution) pour obtenir, après électrofilage, des filaments polymères solides devant subir un traitement thermique pour se convertir en AlN (**Figure II.1**).



**Figure II. 1:** Schéma représentant les étapes de la conversion d'une solution polymère en filaments céramiques.

Dans nos expériences, nous avons identifié deux voies pour élaborer les filaments d'AlN. La première voie est une voie « faible coût » permettant l'obtention de ces filaments en utilisant des précurseurs d'aluminium contenant de l'oxygène et facilement accessibles. La deuxième voie est la méthode de pyrolyse de polymères précéramiques (en anglais : *Polymer-Derived Ceramics*, PDCs) qui est une voie plus onéreuse mais également plus pure, et qui devrait aboutir à des matériaux de meilleures qualités chimique et cristalline. Dans cette voie, des polymères inorganiques ou organométalliques sont utilisés pour faire des matériaux céramiques non-oxydes (cette voie est l'équivalent de la voie sol-gel qui est utilisée pour synthétiser des matériaux oxydes).

## I. Choix des matériaux utilisés

### 1. Voie oxyde

Le but de la voie oxyde est d'avoir une voie « faible coût » par laquelle on peut élaborer des nanofilaments d'AlN. Cette approche est indirecte, c'est-à-dire que le nitrure d'aluminium sera obtenu par nitruration d'un oxyde (phase intermédiaire), c'est pour cela que cette approche est nommée « oxyde ». Il s'agit d'une méthode facile à mettre en œuvre et souvent moins coûteuse que la seconde voie puisque les polymères et les solvants commerciaux peuvent présenter une pureté plus faible et être manipulés à l'air ambiant. L'inconvénient majeur de cette méthode est que le produit final peut contenir des impuretés telles que de l'oxygène et du carbone.

### 1.1. Précurseurs d'aluminium

Pour la voie oxyde, il existe un certain nombre de précurseurs d'aluminium commercialisés. Le seul précurseur oxyde utilisé dans la littérature pour la synthèse des filaments d'AlN par électrofilage est le nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  soluble dans l'eau et l'éthanol absolu<sup>86</sup>. En outre plusieurs précurseurs sont utilisés pour mettre en forme des filaments d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par électrofilage, on cite parmi ces précurseurs le chlorure d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{H}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{O}_3$ )<sup>87</sup>, les nanoparticules de boémite  $\text{AlO}(\text{OH})$ <sup>88</sup>, le 2,4-pentanedionate d'aluminium  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ <sup>89,90</sup>, le nitrate d'aluminium  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$  et l'isopropylate d'aluminium  $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$  utilisé pour synthétiser de la poudre d'AlN<sup>91</sup>.

Dans le cadre de cette étude, nous avons pu tester tous ces précurseurs, à l'exception des nanoparticules de boémite qui, outre la difficulté technique pour se les procurer, ne rentrent pas dans le cadre de notre étude « précurseur chimique ».

### 1.2. Solvants

Les solvants utilisés dépendent principalement du précurseur utilisé. Dans la littérature, l'eau déionisée peut être utilisée comme solvant pour ( $\text{H}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{O}_3$ ), l'éthanol absolu (pureté  $\geq 99,9\%$ ) peut être utilisé pour le  $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$  et le N,N-diméthylformamide (DMF) (pureté de 99,8%) utilisé pour le  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ .

### 1.3. Polymères filables

Les précurseurs ne sont pas filables seuls en solvant pour des raisons de propriétés viscoélastiques des solutions respectivement préparées qui ne permettent pas de réunir les conditions nécessaires pour conduire au filage. Ceci est valable quelle que soit la concentration de la solution en précurseur. La filabilité d'une solution est alors permise après ajout d'un polymère de fort poids moléculaire ( $M_w$ ), solide et soluble dans le même solvant que le précurseur choisi initialement. Dans le cadre de ce travail, trois polymères ont été sélectionnés (**Figure II.2**). L'alcool polyvinylique (PVA,  $M_w = 130\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) soluble dans l'eau déionisée, le polyvinylpyrrolidone (PVP,  $M_w = 1\,300\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), soluble dans l'éthanol et très utilisé dans des applications médicales, et finalement le polyacrylonitrile (PAN,  $M_w = 150\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) qui est un polymère très cohésif et fait partie de la famille des acryliques, et soluble dans du N,N diméthylformamide.

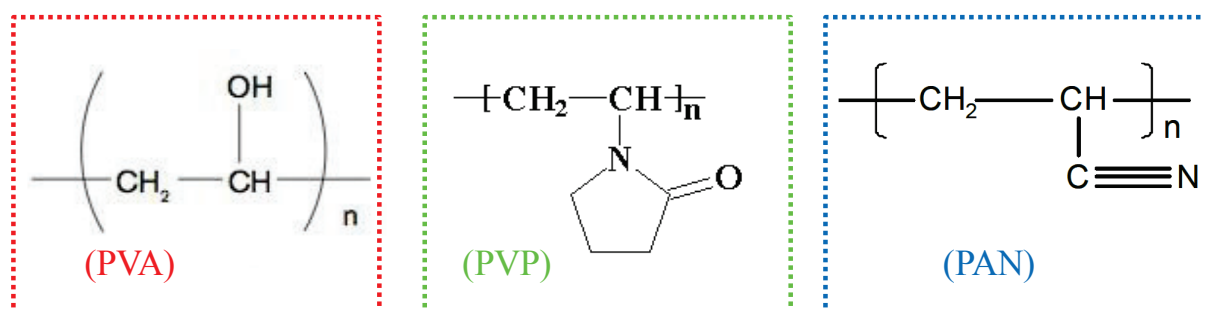


Figure II. 2: Formules des différents polymères utilisés.

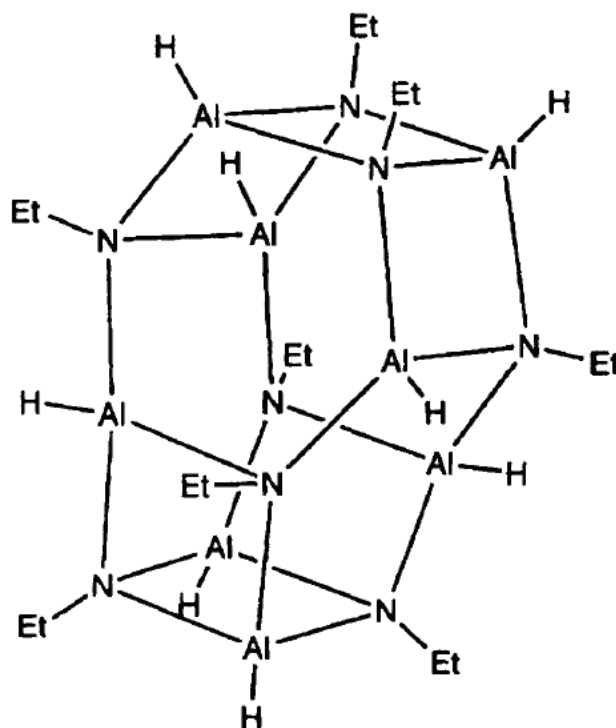
Les précurseurs, les polymères et les solvants proviennent de Sigma Aldrich et on les utilise sans aucune purification.

## 2. Voie non-oxyde

La voie non oxyde est une approche que nous avons choisie pour élaborer des structures 1D de nitrure d'aluminium d'une grande pureté contenant pas ou peu d'impuretés (il s'agit d'obtenir un matériau « d'excellence »), et qui peut s'adapter à différents types de mise en forme. Toutes les précautions sont prises pour que tous les matériaux contenant le précurseur soient dépourvus, et maintenus à l'abri, de l'oxygène et de l'humidité tout au long de la partie expérimentale, jusqu'à l'obtention du matériau final.

### 2.1. Précurseurs d'aluminium

Les précurseurs non oxyde d'aluminium sont très sensibles à l'air. Parmi ces précurseurs, on trouve le tri(diméthylamine) aluminium  $\text{Al}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ <sup>91</sup> qui est un produit cher et difficile à se procurer, et le triméthylaluminium (TMA :  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ). Ce dernier est un produit pyrophorique dangereux, qui peut s'enflammer spontanément à l'air libre et réagir violemment avec l'eau ce qui limite sa manipulation dans des conditions satisfaisantes. Il est de plus très volatil lorsqu'il est sous sa forme pure. Nous avons donc choisi de ne pas travailler avec le TMA. Un autre précurseur, également présent dans la littérature, est le poly(N-éthylimino)alane. Il s'agit d'un précurseur facile à manipuler et soluble. Il a été utilisé pour obtenir des couches minces<sup>92</sup> de nitrure d'aluminium. D'après la littérature<sup>93</sup>, le précurseur formé  $(\text{HAlN}(\text{Et}))_n$ , serait de type cage possédant une structure de type octogonal quand le chlorhydrate utilisé est préparé à partir de l'éthylamine (comme c'est le cas dans notre réaction) (**Figure II.3**). Ce précurseur a été synthétisé à l'Institut Européen des Membranes (IEM) de Montpellier sous la responsabilité de Samuel Bernard. Ce polymère peut s'hydrolyser facilement au contact de l'air.

Figure II. 3 : Structure des Poly(N-éthylimino)alanes <sup>93</sup>.

Des études en infrarouge ont permis de suivre l'évolution du polymère en fonction de la température de pyrolyse. Il a été observé que les bandes des liaisons Al-H et N-H composant le polymère diminuaient progressivement pour disparaître à 950°C (sous ammoniac) prouvant ainsi la possibilité de former le nitrure d'aluminium dès 950-1000°C, d'où l'intérêt d'utiliser ce précurseur dans le cadre de ce travail.

### 2.1.1. Synthèse du poly(N-éthylimino)alane

Le poly(N-éthylimino)alane est issu d'une réaction entre l'hydruure d'aluminium et de lithium ( $\text{LiAlH}_4$ ) et le chlorhydrate d'amine ( $\text{EtNH}_3\text{Cl}$ ), suivant une étude de Janik *et al.* <sup>94</sup>.

La réaction est la suivante :



#### Mode opératoire :

Le chlorhydrate d'amine n'étant pas disponible dans le commerce, il a dû être préparé préalablement au laboratoire par une réaction primaire entre l'alkyl amine et l'acide hydrochlorique, avant d'être séché à une température de 120°C pour qu'il soit prêt à être utilisé.

Pour commencer,  $\text{LiAlH}_4$  (pureté = 95%) et  $\text{EtNH}_3\text{Cl}$ , de chez Sigma Aldrich, sont placés respectivement dans un ballon à 2 cols et un ballon à 3 cols. La pesée ( $m(\text{LiAlH}_4) =$

6,8g et  $m(\text{EtNH}_3\text{Cl}) = 14,70\text{g}$ ) et le prélèvement sont réalisés en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Toujours sous argon, à l'aide d'une rampe mixte vide/argon cette fois, de l'éther ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) est ajouté (Volumes d'éther de 140 mL dans  $\text{LiAlH}_4$  et de 250 mL dans  $\text{EtNH}_3\text{Cl}$ ). Ces deux ballons sont par la suite placés pendant 3 heures sous agitation magnétique dans un bain de glace. Puis, le chlorhydrate d'amine dans l'éther éthylique ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), toujours laissé dans un bain glacé et sous agitation, se voit ajouter goutte à goutte la solution de  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther (figure II.4.a). Le mélange est laissé à cette température durant 10 minutes avant un réchauffage lent et naturel toute la nuit jusqu'à la température ambiante afin de réticuler le réseau polymère.

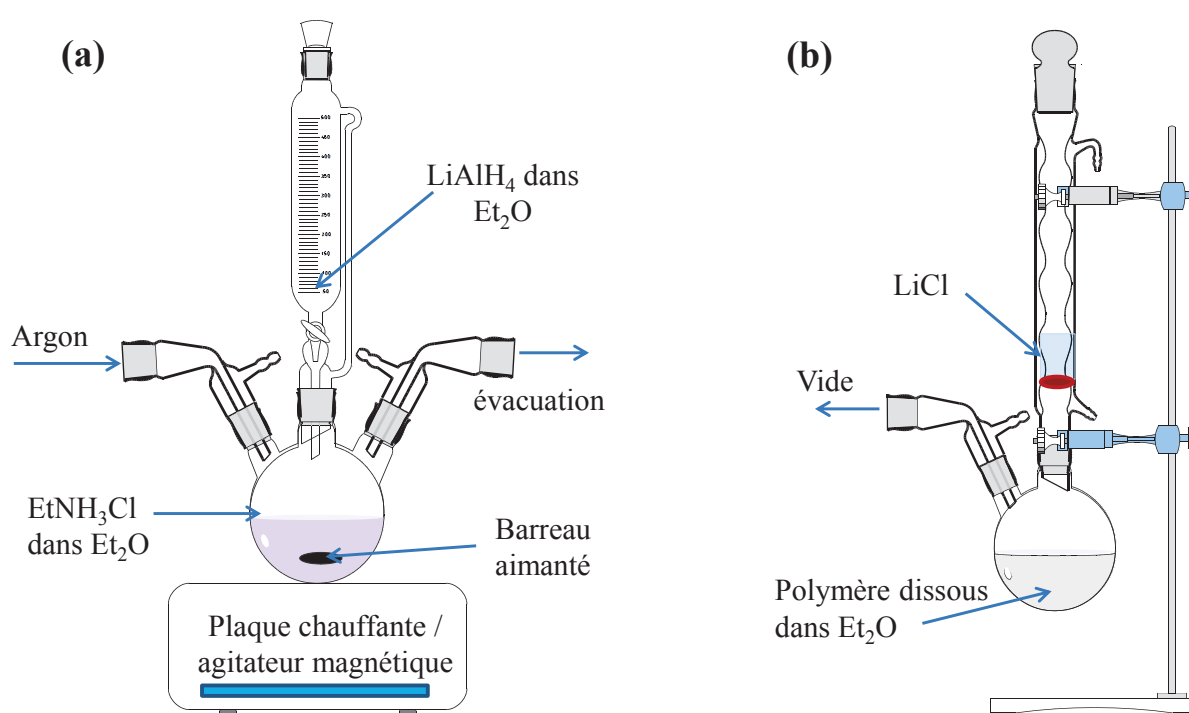


Figure II. 4: (a) Montage réactionnel pour la réaction entre  $\text{LiAlH}_4$  et le chlorhydrate d'amine et (b) montage de filtration du poly(N-éthylimino)alane.

De couleur gris clair, le mélange réactionnel peut ensuite être filtré sur un verre fritté plusieurs fois sous vide pour récupérer un maximum de produit et retirer le chlorure de lithium ( $\text{LiCl}$ ) (figure II.4.b). Une distillation a ensuite lieu pour évaporer le solvant du filtrat. Le poly(N-éthylimino)alane finalement recueilli est de couleur blanche. Il est récupéré et stocké en boîte à gants. La masse de précurseur est de l'ordre de 6g pour les proportions de réactifs initialement évoquées.

### 2.1.2. Conditions de stockage et de manipulation du précurseur

Il est nécessaire de faire très attention car ce polymère s'hydrolyse très facilement. Une fois hydrolysé, il devient de couleur jaune pâle et ne se solubilise plus. De ce fait, tous les

travaux de stockage et de manipulation avec le précurseur sont réalisés sous atmosphère contrôlée. Pour cela deux boîtes à gants ont été utilisées :

- Une première boîte à gants sous atmosphère d'argon pour le stockage et la pesée du précurseur.
- Une deuxième boîte à gant sous atmosphère d'azote pour les travaux de manipulation et d'électrofilage. En effet l'électrofilage sous argon générerait des arcs électriques pour les champs électriques utilisés.

Chacune des deux boîtes à gants est équipée d'une colonne de recirculation de silicagel et d'un bac pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) afin d'abaisser au maximum l'humidité relative de la chambre. (On se situe vers 0,1-0,2% d'humidité dans chacune des boîtes à gants).

### 2.2. Solvants

Plusieurs tests de solubilités du précurseur dans différents solvants ont pu être réalisés. Le précurseur est soluble dans des solvants organiques comme le tétrahydrofurane (THF) (pureté  $\geq 99,9\%$ ), le toluène (pureté  $\geq 99,8\%$ ) et le chloroforme (pureté  $\geq 99\%$  et stabilisé avec des amylènes). Les différents solvants utilisés sont conservés sous argon et à l'abri de la lumière. Des membranes (« septum ») placées sur les bouchons des flacons permettent de conserver des solvants dépourvus d'eau. Ainsi les prélèvements de solvants sont réalisés sous flux d'argon à travers les membranes. Tous les solvants proviennent de chez Sigma Aldrich et sont utilisés sans aucune purification.

### 2.3. Choix des polymères

Le précurseur d'aluminium ne peut être filé seul d'où la nécessité de lui ajouter un polymère de forte masse moléculaire ne contenant pas d'oxygène (pour des raisons évidentes d'inertie chimique), et soluble dans les mêmes solvants que le précurseur. Compte tenu des solvants cités dans le paragraphe 2.2, le choix du polymère s'est rapidement resserré autour de ceux à base de polystyrène. Nous avons ainsi choisi de travailler avec le polystyrène (figure II.5 (a)),  $M_w = 250\ 000\ g.mol^{-1}$ , c'est un polymère obtenu par polymérisation des monomères de styrène. Il est par exemple très utilisé au quotidien pour réaliser des emballages, des jouets ou encore des maquettes. Dans un but comparatif en termes de filage, un triblock copolymère à base de styrène et de butadiène (Kraton, 31% en masse de styrène,  $M_w = 200\ 000\ g.mol^{-1}$  environ) (figure II.5 (b)) a été également étudié. Ce copolymère est un caoutchouc couramment utilisé dans la fabrication de semelles de chaussures ou de gommes pneumatiques par exemple. D'un point de vue recherche, il est intéressant pour ses propriétés

d'auto-organisation. L'utilisation de ces deux polymères permettra de tester la filabilité pour ce précurseur dont la solubilité dans un nombre limité de solvants ne permet pas l'utilisation d'un grand nombre de polymères filables. Le polystyrène et le Kraton sont solubles dans les mêmes solvants. Le Kraton et le polystyrène se présentent sous forme de billes.

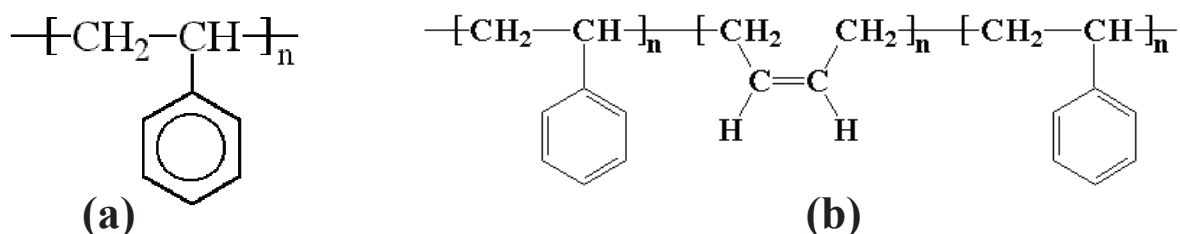


Figure II. 5: Formules chimiques du polystyrène (a) et du Kraton (b).

## II. Méthode de préparation

### 1. Préparation et Mise en forme

Dans ce qui suit une description complète est donnée de la préparation des différentes solutions et la description de leur méthode de mise en forme par électrofilage conventionnel, par électrofilage en coextrusion ou par l'approche « Template ».

#### 1.1. Électrofilage conventionnel

Le laboratoire est équipé de tous les appareils nécessaires pour réaliser un montage d'électrofilage. La figure II.6 décrit le montage réalisé. Le montage est constitué d'un pousse-seringue de type *kdScientific (KDS-100-CE)* (1), qui permet d'extruder la solution contenue dans une seringue (2) de 5 ou 10 mL, cette seringue étant connectée à une aiguille métallique (3). Durant nos expériences, nous utilisons une aiguille de type gauge 21 faisant 0,51 mm de diamètre interne. Cette aiguille est reliée par un fil électrique à la sortie haute tension du générateur électrique de type *Iseg (TICP 300 304 p)* (4) qui peut délivrer une tension positive variant entre 0 et 30 kV et une intensité qui peut atteindre 0,3 mA (courant continu). À une distance *d* de l'extrémité de l'aiguille, un collecteur constitué d'un papier d'aluminium relié à la masse électrique (5) est placé et fixé verticalement sur un support (typiquement en carton).

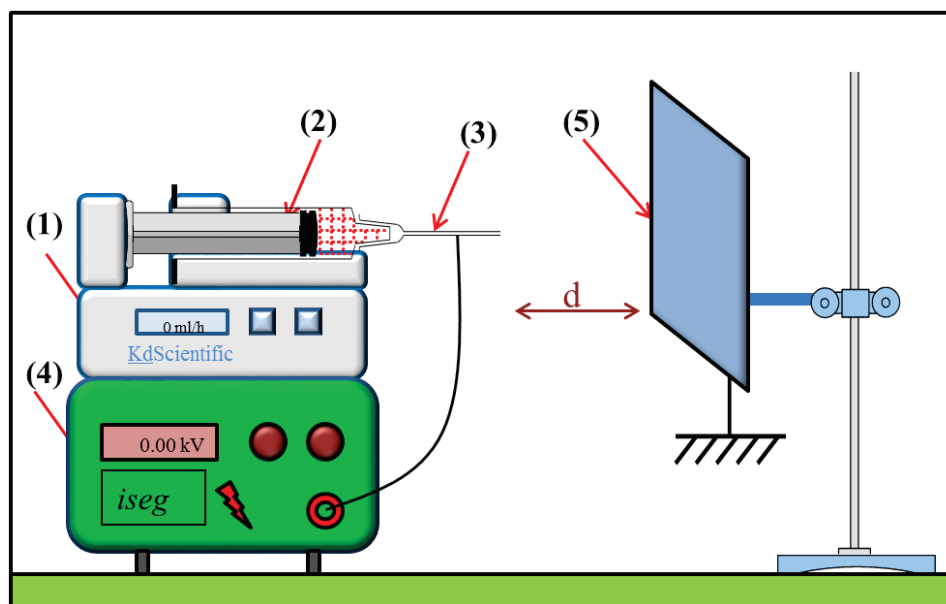


Figure II. 6: Montage d'électrofilage conventionnel.

### 1.1.1. Electrofilage sous air (voie oxyde)

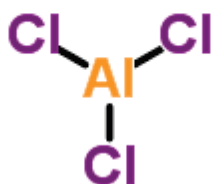
En utilisant les précurseurs de la voie oxyde, le montage d'électrofilage et le filage se font sous air sans aucun souci. Dans ce cas, le montage d'électrofilage est mis en place sous une hotte chimique (sorbonne) afin d'assurer l'aspiration des vapeurs de solvants dégagées durant l'expérimentation.

Par cette approche nous avons utilisé plusieurs précurseurs :

#### 1.1.1.1 Précurseurs inorganiques

##### a) Le chlorure d'aluminium

Une solution de PVA d'une concentration de 10% est préparée dans de l'eau déionisée, puis le chlorure d'aluminium  $[AlCl_3]$  (figure II.7) y est ajouté de façon à obtenir un rapport massique précurseur/polymère égale à 1/5 (rapport choisi arbitrairement en inversant celui déjà utilisé dans la littérature <sup>87</sup>). La solution est maintenue sous agitation magnétique pendant quelques heures avant d'être électrofilée.

Figure II. 7: Formule chimique du chlorure d'aluminium <sup>95</sup>.

**b) Le nitrate d'aluminium**

Une masse de 13,73 g du nitrate d'aluminium  $[Al(NO_3)_3]$  (figure II.8) est dissolue dans une solution contenant 5ml de l'eau déionisée et 3 mL d'éthanol absolu et 6 g du PVP (dosage déjà utilisé dans la littérature mais avec l'ajout de l'urée <sup>86</sup>). La solution est maintenue sous agitation pendant 4h avant d'être électrofilée.

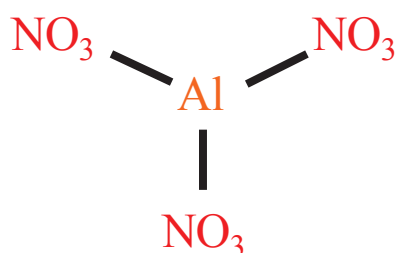


Figure II. 8: Formule chimique du nitrate d'aluminium.

### 1.1.1.2 Précurseurs organiques

**a) Le pentanedionate d'aluminium**

La solution PAN/DMF est préparée avec une concentration massique en polymère de 10% sous agitation pendant une nuit à une température de 75°C. Après refroidissement de la solution, on ajoute une masse de pentanedionate d'aluminium  $[Al(CH_3COCHCOCH_3)_3]$  (figure II.9) pour avoir un rapport massique précurseur/polymère égale à 0,1 (rapport utilisé dans la littérature <sup>90</sup>). Ensuite on chauffe le mélange à une température de 35°C pour faire dissoudre le précurseur. Une fois la solution devenue homogène, elle est directement prélevée dans la seringue utilisée pour l'étape de filage.

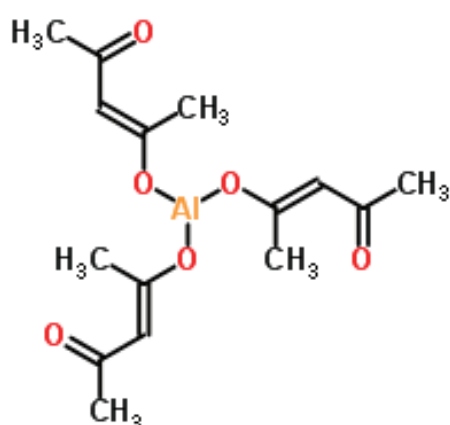


Figure II. 9: Formule chimique du pentanedionate d'aluminium <sup>96</sup>

**b) L'isopropylate d'aluminium**

Une masse de 200 mg de PVP est dissoute dans 2,86 g d'isopropanol (agitation magnétique) pour obtenir une concentration de 7% en masse de PVP. Une concentration de 10% a également été testée dans certaines conditions d'électrofilage. Une fois le PVP dissout, on ajoute à la solution une masse de 2 mg d'isopropylate d'aluminium  $[Al(OCH(CH_3)_2)_3]$  (figure II.10) pour avoir un rapport précurseur/polymère égal à 0,1. La solution est chargée dans une seringue puis électrofilée avec un débit de 1 mL/h. La distance de travail varie entre 10 cm et 15 cm et la tension varie entre 10kV et 15 kV.

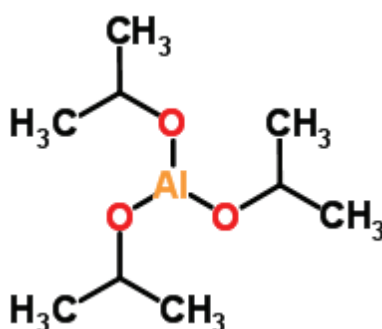


Figure II. 10: Formule chimique de l'isopropylate d'aluminium <sup>97</sup>.

La pesée a été réalisée à l'aide d'une balance de précision (précision de 0,0001 g) sous air ambiant.

**1.1.2. Électrofilage sous atmosphère contrôlée (voie non-oxyde)**

Comme précisé auparavant, la préparation de la solution contenant le précurseur non oxyde est très délicate à cause de la forte sensibilité du précurseur à l'oxygène et à l'humidité. Pour préparer la solution, un schlenk en verre contenant un barreau aimanté et une masse de polymère (Kraton, polystyrène) est mis sous vide durant 30 minutes dans le sas de la boîte à gants (boîte à gants sous argon). Avec la balance de la boîte à gants (précision = 0,0001g), une masse de quelques milligrammes de précurseur est prélevée et versée dans le schlenk maintenu fermé par un bouchon en verre rodé. Le schlenk est ensuite sorti de la boîte à gants. Pour ajouter le solvant à la solution, le schlenk est relié à un tuyau d'une rampe mixte. Des purges successives du tuyau (vide/argon) sont effectuées puis le bouchon du schlenk est ouvert légèrement à contre flux d'argon et le solvant (déjà prélevé sous argon) est inséré à l'aide d'une seringue équipée d'une aiguille (chloroforme, toluène, THF,...). Le schlenk est refermé de nouveau en y mettant de la graisse et en appliquant du parafilm autour de chaque ouverture (robinet, bouchon). La solution reste sous agitation pendant une nuit, sous atmosphère statique d'argon à température ambiante.

Des tests d'optimisation de concentrations ont été faits avec les différents polymères et les différents solvants utilisés. Les variations de la morphologie et du diamètre des filaments seront aussi étudiés en fonction des polymères et des solvants utilisés.

En ce qui concerne l'électrofilage, celui-ci doit être effectué sous une atmosphère contrôlée et dépourvue d'oxygène et d'humidité afin que le précurseur (poly(N-éthylimino)alane) soit protégé de l'oxydation. Pour cela une boîte à gants est maintenue sous atmosphère d'azote, et destinée à accueillir un montage complet d'électrofilage (pour des raisons de sécurité, le générateur de tension est placé à l'extérieur, un passage étanche étant spécifiquement utilisé pour alimenter le montage en haute tension) (figure II.11).

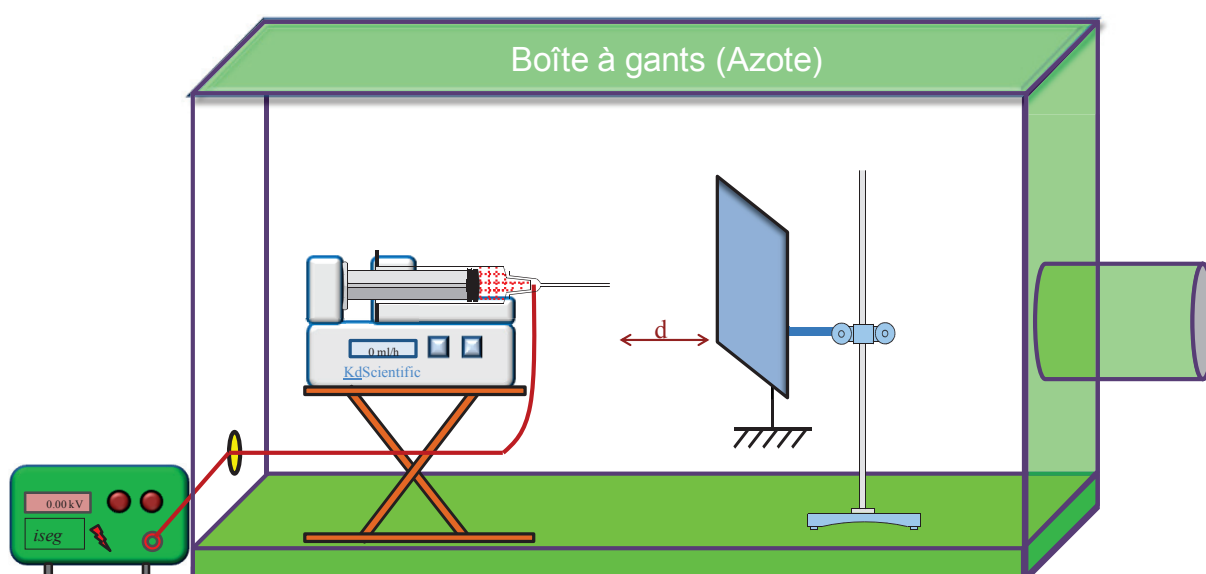


Figure II. 11: Montage d'électrofilage conventionnel dans la boîte à gants.

### 1.2. Electrofilage en coextrusion (voie non-oxyde)

Le dispositif de coextrusion devient de plus en plus utilisé. Il est très étudié en microfluidique pour fabriquer des microcapsules<sup>98</sup> et permet en électrofilage de fabriquer différentes structures comme des câbles<sup>83</sup>, des tubes<sup>81</sup>, etc...

Cette méthode consiste à fabriquer des nanofilaments en partant de deux solutions différentes et en utilisant deux aiguilles concentriques permettant de conduire à la formation de filaments avec un cœur formé d'une première solution et un contour formé d'une seconde. Ces solutions seront nommées par la suite « solution intérieure » et « solution extérieure » respectivement. La figure II.12 (a) décrit l'un des premiers processus d'électrofilage en coextrusion où une électrode permet d'alimenter la solution intérieure en haute tension. Les deux solutions sont extrudées en appliquant une pression d'air. Dans le cadre de notre étude, l'extrusion des solutions est effectuée à l'aide de pousse-seringues et la tension est appliquée

sur l'aiguille externe de la filière. Dans notre cas cette méthode est utilisée dans le but de réduire le diamètre des filaments obtenus par électrofilage conventionnel. Elle vise à proposer une alternative d'électrofilage pour des solutions posant des difficultés de filage par la méthode d'électrofilage conventionnel.

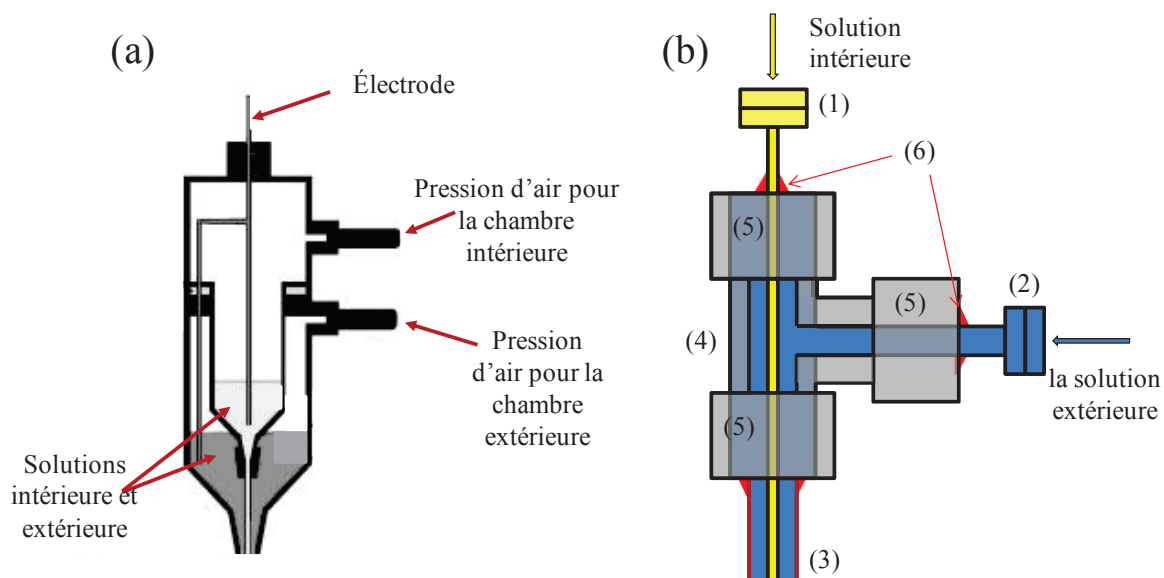


Figure II. 12: (a) Processus d'électrofilage en coextrusion<sup>99</sup>, (b) Dispositif (filière) de coextrusion fabriqué au laboratoire.

La filière de coextrusion fabriquée par nos soins est principalement composée des éléments suivants (figure II.12 (b)) :

- (1) 1 aiguille de type gauge 21 ( $d_{\text{intérieur}} = 0,51 \text{ mm}$ ) utilisée pour l'extrusion de la solution intérieure ;
- (2) 1 aiguille de type gauge 18 ( $d_{\text{intérieur}} = 0,92 \text{ mm}$ ) utilisée pour introduire la solution extérieure ;
- (3) 1 aiguille de type gauge 16 ( $d_{\text{intérieur}} = 1,15 \text{ mm}$ ) utilisée pour l'extrusion de la solution extérieure ;
- (4) "T" en acier inoxydable ;
- (5) Bouchon en acier inoxydable percé au centre selon le diamètre de chaque aiguille ;
- (6) Colle fixant les aiguilles.

Pour pouvoir utiliser le précurseur sans l'exposer à l'oxygène ou à l'humidité, le dispositif de coextrusion est placé en boîte à gants. Le câble de la tension électrique est relié à l'aiguille intérieure (figure II.13).

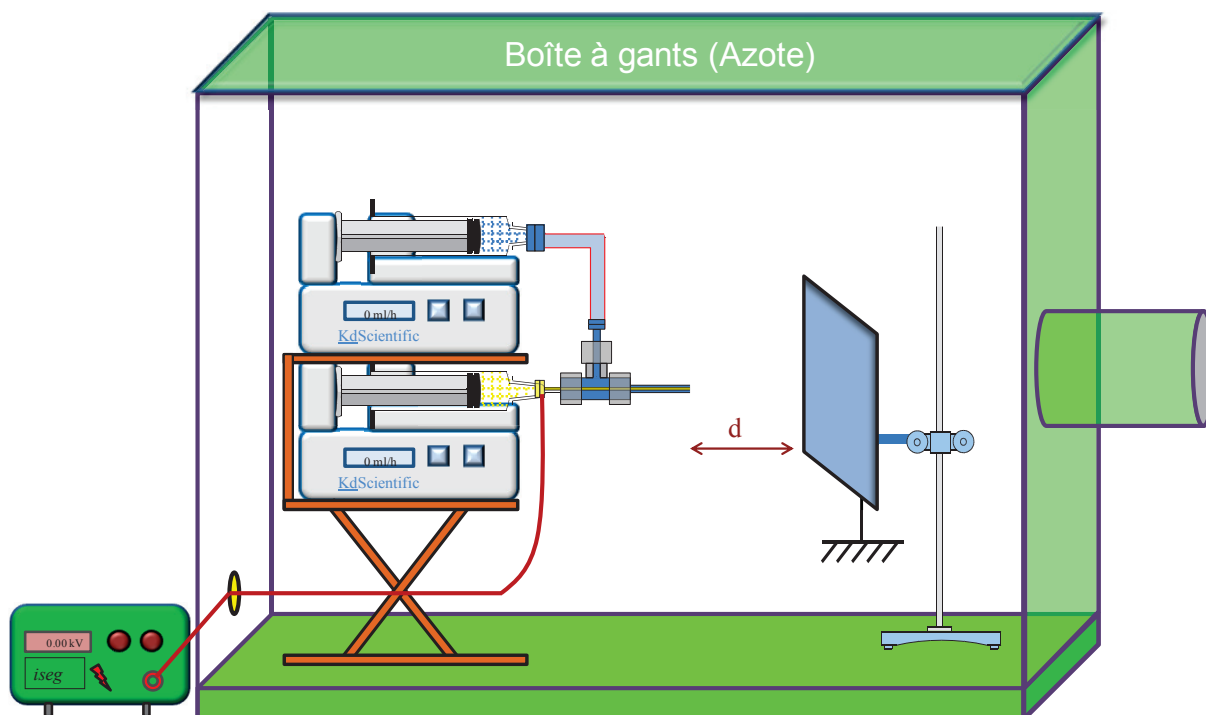


Figure II. 13: Montage d'électrofilage en coextrusion à l'intérieur de la boîte à gants.

Le protocole de préparation des solutions est toujours le même en utilisant le précurseur non-oxyde, donc les solutions sont préparées à l'aide de la rampe mixte, puis insérées en boîte à gants.

Plusieurs couples de précurseurs/solvants et polymères/solvants ont été étudiés par cette approche.

Dans la logique de départ de notre travail, nous avons choisi d'introduire le précurseur d'aluminium dans la solution intérieure de manière à imposer la force d'étirage par l'action de la solution extérieure. La présence des polymères filables de type Kraton et polystyrène, solubles dans le même solvant que le poly(N-ethylimino)alane, au sein de la solution intérieure a également été étudiée en vue d'une optimisation des conditions de filage.

En ce qui concerne la solution extérieure, deux possibilités ont pu être envisagées. La première est d'utiliser une solution composée d'un polymère et d'un solvant facilement filable et ne contenant pas d'oxygène. D'après la littérature<sup>100</sup>, un bon électrofilage en coextrusion est obtenu en utilisant deux solutions semi-miscibles. Dans notre cas, nous avons choisi la solution du PAN soluble dans le DMF. La deuxième possibilité est d'utiliser des solvants dans le but de réduire l'évaporation du solvant de la solution intérieure, dans ce cas des solvants comme le chloroforme, le toluène, le DMF et le DMSO sont utilisés.

### 1.3. Approche « Template » (voie non-oxyde)

Dans cette méthode, des nanofilaments électrofilés de PAN sont utilisés comme support sacrificiel ou « *template* » pour obtenir des nanostructures 1D de nitrure d'aluminium en utilisant le poly(N-éthylimino)alane comme précurseur.

Après électrofilage d'une solution de PAN dans le DMF à 10%, les filaments sèchent pendant une nuit. Les conditions de filage de ces filaments ont été investiguées (filage sous air ou sous  $N_2$ ), de même que la nature des groupements de surface des filaments de PAN (PAN brute ou PAN stabilisé en température). Parallèlement, une solution contenant le précurseur dans du chloroforme est préparée sous une rampe mixte avec une concentration massique du précurseur dans le chloroforme allant de 1 à 8% (concentrations testées : 1%, 2% et 8%). La solution est agitée par un barreau aimanté durant une nuit puis insérée dans la boîte à gants. La figure II.14 décrit les différentes étapes expérimentales de la manipulation. Tout d'abord, on prend un échantillon de filaments de PAN faisant  $2\text{ cm}^2$  (1) que l'on imprègne pour une durée de 2 minutes dans une solution de 2 ml du précurseur dans du chloroforme (2) puis on le rince quelques secondes dans une solution de chloroforme (3) et enfin on sort l'échantillon et on le sèche sur un papier absorbant (4).

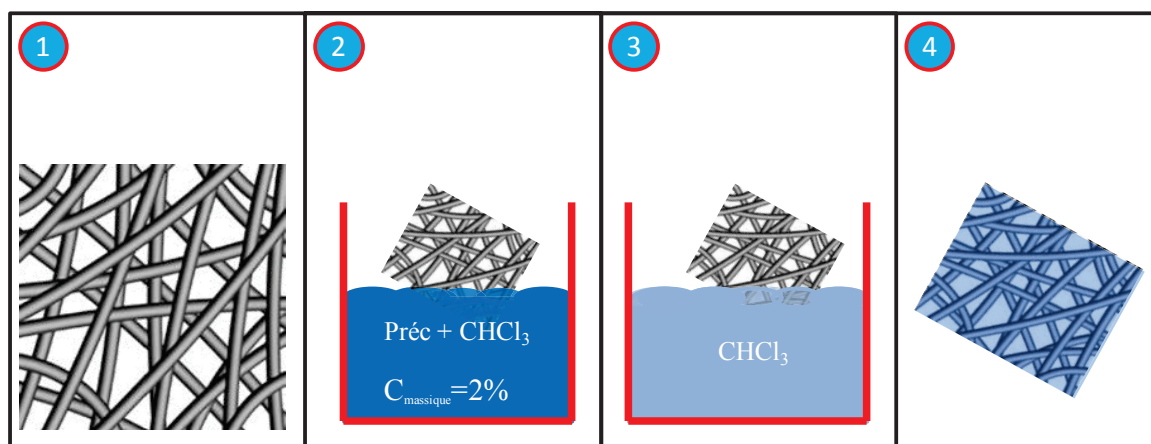


Figure II. 14: Étapes d'imprégnation des filaments PAN par la solution de poly(N-éthylimino)alane dans la boîte à gants.

Nous avons étudié trois concentrations massiques de précurseur dans la solution. Plusieurs méthodes de rinçages et de séchages ont également été explorées, elles seront détaillées dans la partie résultats (chapitre 5).

### 1.4. Protocole d'optimisation des conditions de filage

Afin d'optimiser les conditions d'électrofilage, une caméra de type Imagingsource (DFK 41AU02) est disposée à environ 22 cm de l'extrémité de l'aiguille pour évaluer la

stabilité du cône de Taylor en fonction des paramètres appliqués. Une plaque de type Plexiglas est placée juste devant l'objectif de la caméra afin de protéger l'ensemble d'éventuelles projections de polymères et de solvants. Dans le cas de l'électrofilage sous atmosphère contrôlée, la caméra est sous air, la paroi de la boîte à gants en Plexiglas servant dans ce cas de protection naturelle.

L'ajustement des paramètres de filage (principalement tension, distance, débit de la solution extrudée) est ainsi réalisé en ne faisant varier qu'un seul paramètre pour chaque nouveau filage. En complément des analyses vidéo, chaque cible est analysée par un contrôle visuel, puis si nécessaire par microscopie optique voire par microscopie électronique pour les échantillons les plus réussis (cf partie III pour la partie caractérisation). La reproductibilité des conditions optimales de filage est forcément évaluée par un contrôle en microscopie électronique.

## 2. Traitements thermiques

Des traitements thermiques sont nécessaires pour décomposer le polymère filable, mais aussi pour convertir le précurseur d'aluminium en matériau céramique qui doit finalement se trouver sous la forme d'AlN, à cristallinité contrôlée par des traitements à haute température. Les différents fours utilisés sont présentés dans cette partie.

### 2.1. Traitements sous air

Les traitements sous air sont réalisés dans un four à moufle (Nabertherm LE6/11). Ce four peut atteindre une température maximale de 1000°C (figure II.15). Il est utilisé pour les traitements de stabilisation du PAN et de céramisation sous air. Ce four est constitué de quatre résistances électriques, la circulation de l'air se fait d'une manière naturelle et il est équipé d'une ouverture d'évacuation de gaz type "cheminée".



Figure II. 15: Four à moufle « Nabertherm »

### 2.1.1. Voie oxyde

Pour la voie oxyde, on a utilisé le four à moufle pour des traitements de céramisation des filaments électrofilés en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les filaments sont posés sur une nacelle en alumine et l'ensemble est placé au centre du four puis traité à une température pouvant atteindre  $1000^\circ\text{C}$  avec une vitesse d'échauffement de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  et un palier de quelques heures, selon le précurseur utilisé.

### 2.1.2. Voie non-oxyde

Pour la voie non oxyde, le four à moufle n'a bien sûr pas été utilisé pour les échantillons contenant le précurseur. Il a surtout été utilisé dans le cas de l'approche « Template » pour stabiliser des nanofilaments de PAN avant de les imprégner dans la solution du précurseur. La stabilisation se fait à une température de  $280^\circ\text{C}$  pour une durée de 2 heures avec une vitesse de montée de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 2.2. Traitements sous atmosphère contrôlée

Pour les traitements thermiques sous gaz spécifiques, on a utilisé deux fours de type « Vecstar », à chauffage résistifs et équipés d'un tube d'alumine (figure II.16). Le premier four peut atteindre une température de  $1000^\circ\text{C}$  et le deuxième une température de  $1400^\circ\text{C}$ .

Chaque four est constitué d'un tube d'alumine faisant 1 m de longueur et 4,4 cm de diamètre interne (1). Le tube est chauffé par des résistances électriques en carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ) (2) assurant une zone chaude isotherme d'environ 5 cm (3) au centre du tube. Chaque

extrémité du tube est équipée de brides en acier inoxydable (4) permettant la circulation des gaz, et s'ouvrant pour permettre l'insertion des échantillons. Ces ouvertures sont refroidies en continu par une circulation d'eau tout au long des traitements thermiques (5). Chaque four est équipé de trois lignes de gaz spécifique : ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), azote ( $\text{N}_2$ ) et argon (Ar), chacune d'elles étant associée à un débitmètre à bille (6) permettant de contrôler le débit du gaz durant les traitements. Le four est relié à une pompe (7) pour purger le tube d'alumine après insertion de l'échantillon dans le four, et avant de débiter le traitement. Dans le cas de l'utilisation de  $\text{NH}_3$ , une purge est également réalisée avant l'ouverture du four en fin de traitement. Deux bulleurs (8) sont installés à la sortie du tube, le plus éloigné du four contenant de l'huile pour vérifier la présence du flux gazeux et prévenir d'un retour d'air en cas de légère dépression dans le tube. La programmation des cycles thermiques se fait à l'aide d'un programmeur (9).

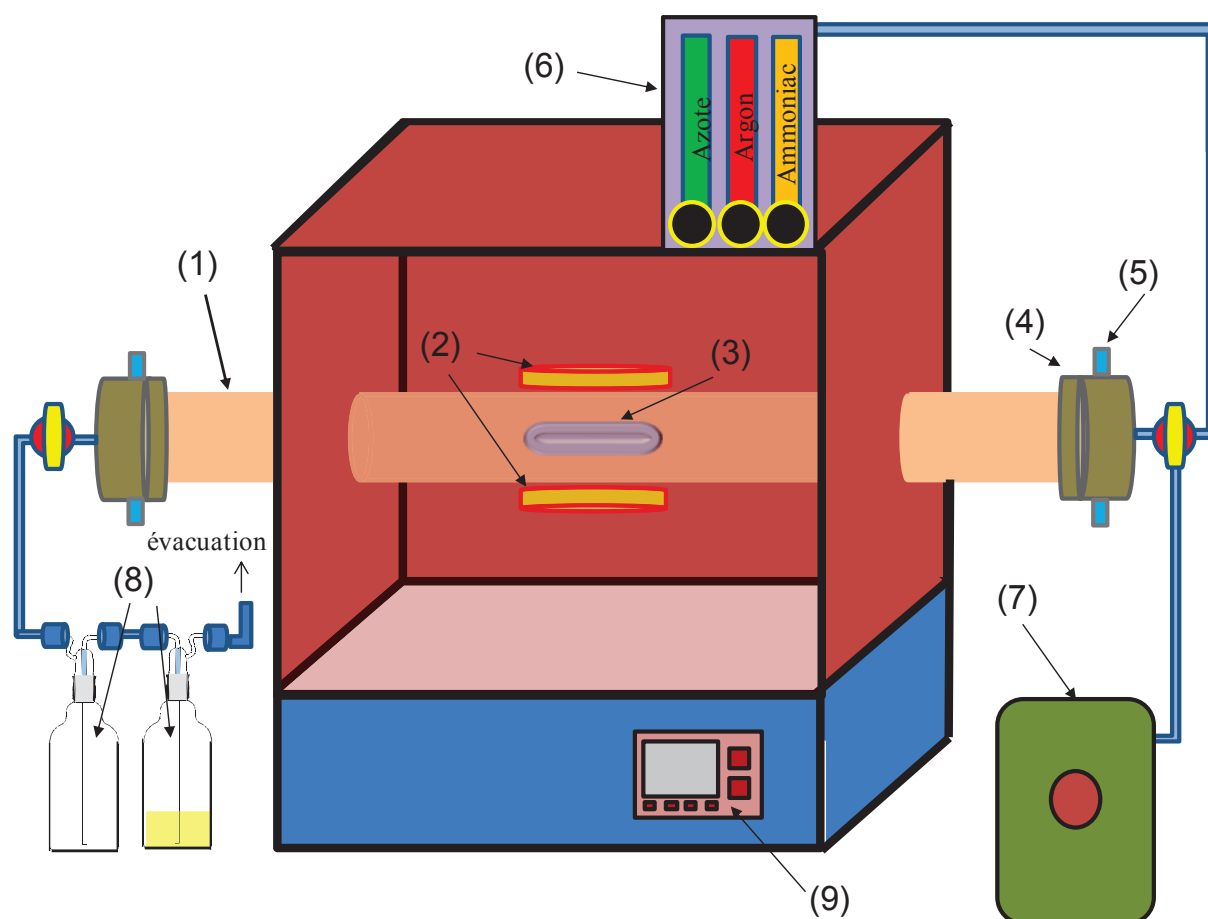


Figure II. 16: Schéma descriptif d'un four de type « Vecstar ».

L'échantillon est ainsi positionné en boîte à gants dans une nacelle en nitrure de bore. Le transport de celui-ci de la boîte à gants vers les fours est effectué en utilisant un tube en verre dont l'étanchéité est assurée par un bouchon disposé à chacune de ses extrémités.

L'introduction de l'échantillon au centre du four est réalisée à l'aide d'une tige, à contre courant d'argon. Le tube est par suite purgé 2 fois (vide/argon) avant d'établir un débit continu d'ammoniac d'environ  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et de lancer le traitement.

Le four atteignant une température de  $1000^\circ\text{C}$  est principalement utilisé pour des traitements de céramisation et/ou nitruration (sous  $\text{NH}_3$ ) alors que les échantillons nécessitant des traitements à plus haute température (typiquement pour les essais de cristallisation) sont introduits dans le four montant à  $1400^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$ .

### 2.2.1. Voie oxyde

Pour la voie oxyde les tests de nitruration se font pour une durée de 3h à  $1400^\circ\text{C}$  sous  $\text{NH}_3$  (figure II.17).

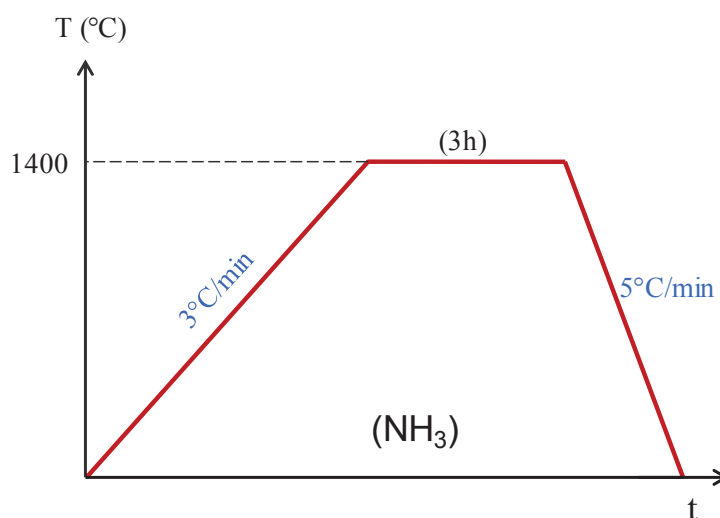


Figure II. 17: Graphe décrivant les traitements de nitruration des filaments d'alumine.

### 2.2.2. Voie non oxyde

#### Traitement thermique des échantillons contenant le précurseur non-oxyde

L'ATG sous ammoniac du précurseur non-oxyde (figure II.18), présente une perte de masse rapide à  $50^\circ\text{C}$ . Pour cela un palier d'une heure à  $50^\circ\text{C}$  est rajouté pour les traitements thermiques sous ammoniac contenant le précurseur afin de lui donner plus de temps pour se décomposer sans changer la morphologie des filaments.

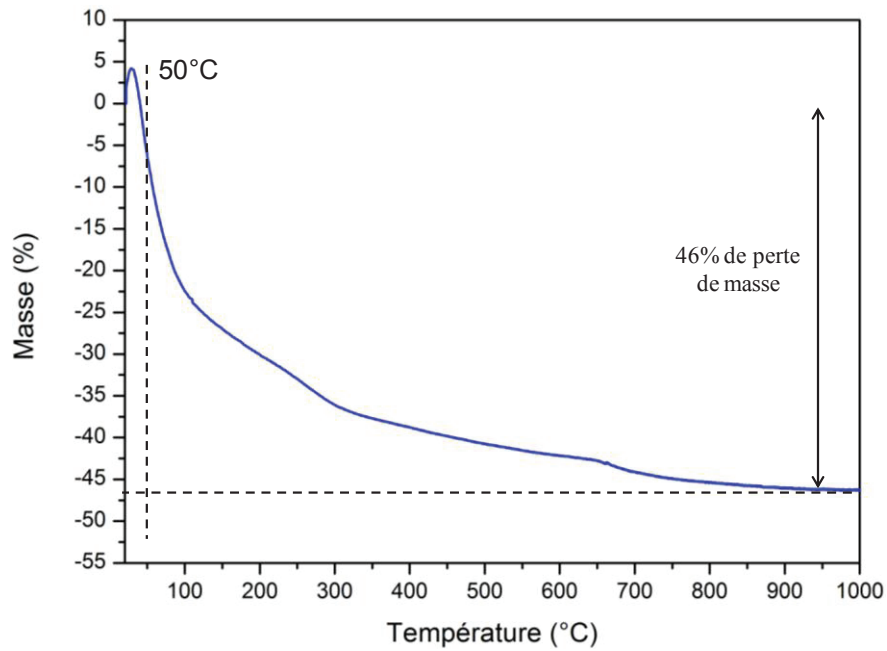


Figure II. 18: Courbe ATG sous NH<sub>3</sub> jusqu'à 1000°C du précurseur non-oxyde (poly(N(éthylimino)alane).

La figure II.19 montre un graphe décrivant les cycles thermiques sous atmosphère contrôlée pour la voie non oxyde.

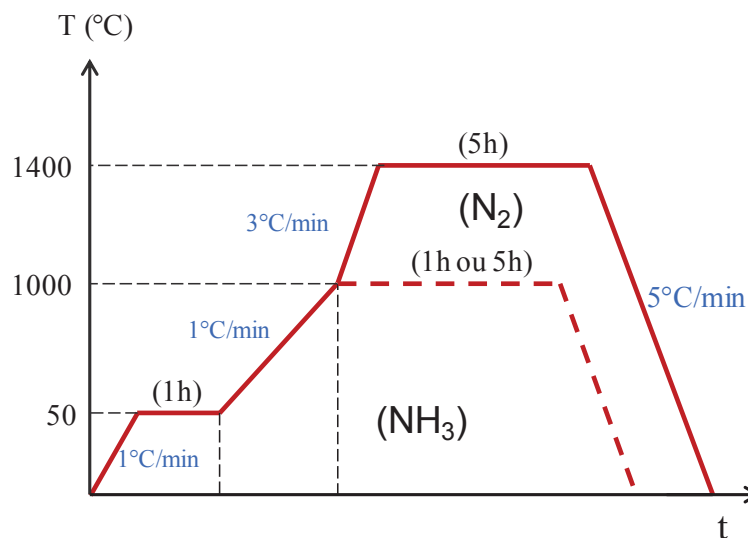


Figure II. 19: Graphe décrivant les traitements de céramisation et de cristallisation des filaments contenant le précurseur.

### III. Techniques expérimentales

Cette partie traite des principales techniques de caractérisation qui vont être employées dans la suite de ce manuscrit. L'objectif est de fournir une description succincte de chaque appareillage et des conditions d'analyse des échantillons.

## 1. Caractérisations physico-chimiques

### 1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique permettant de caractériser la structure cristalline des matériaux cristallins. Elle consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. De nombreuses caractéristiques peuvent être mises en évidence par DRX : cristallisation (ou non) des nanofilaments, identification de la nature des phases cristallines présentes, paramètre de maille, orientations préférentielles, taille moyenne des grains.

Nous avons utilisé un appareil en configuration  $\theta/2\theta$  pour faire les analyses qui nécessitent un alignement par rapport à la surface de mesure. Pour cela les filaments ont été broyés et collés (scotch) à la surface d'un substrat de silicium monocristallin. Pour les échantillons les plus sensibles à l'humidité, la préparation est réalisée en boîte à gants. L'ensemble « échantillon+support » est alors recouvert d'un film de polyimide (« Kapton ») pour préserver le matériau à analyser. Le film est ainsi maintenu pour toute la durée de l'analyse.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Philipps PANalytical X'Pert PRO (CuK $\alpha$  radiation;  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$  à 40 kV et 30 mA) avec un générateur de type PW3040/60 et un détecteur de type X'celerator.

L'étude des spectres de diffraction des rayons X réalisés permet le calcul de la taille moyenne des cristallites à partir de l'équation de Debye-Scherrer :

$$t = k\lambda/\beta\cos\theta$$

Où  $t$  exprime la taille des cristallites d'AIN,  $k$  est une constante (Facteur de forme  $\sim 0.89$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisée ( $1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (LMH) du pic principal mesuré en radian et  $\theta$  est l'angle de diffraction en degré.

### 1.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive donnant des informations sur la nature physico-chimique du matériau et sa structure cristalline. Elle repose sur le principe de la diffusion inélastique de la lumière par un milieu. Le Raman que nous avons utilisé est un  $\mu$ -Raman (LabRAM ARAMIS HORIDA) équipé d'un laser HeNe ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) d'une puissance de 20 mW. Ce Raman est disponible au Centre Commun de Microspectrométrie Optique (CECOMO) à Lyon.

Tous les échantillons ont été analysés à l'air, un fragment de matériau étant simplement déposé sur la platine du microscope optique couplé au spectromètre.

### 1.3. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Elle permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. La machine utilisée est de type SAFAS IR700.

Pour l'analyse des échantillons sensibles à l'air, les échantillons ont été broyés et mélangés à du Nujol (mélange d'hydrocarbures paraffiniques de grandes masses molaires) puis déposés entre deux pastilles de KBr dans la boîte à gants puis récupérés et transportés dans un flacon étanche avant d'être analysés. Pour les échantillons stables sous air, l'analyse a été faite en mode réflexion totale atténuée (ATR) directement sous air avec un pas de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### 1.4. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) nous permet de comprendre les environnements atomiques de chaque élément existant dans le matériau.

Les analyses RMN de nos échantillons ont été faites au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris par Christelle GERVAIS professeur de l'Université Pierre et Marie CURIE (UPMC), au Laboratoire de Chimie de la matière Condensée de Paris. Les spectres présentés dans ce manuscrit ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) afin de s'affranchir des interactions résiduelles (non moyennées par le mouvement brownien comme en RMN à l'état liquide). Ils ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE 300 à la fréquence de 30.44, 75.51 et 78.25 MHz pour les noyaux  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{27}\text{Al}$  respectivement. Les échantillons ont été placés sous atmosphère d'argon dans des rotors en zircone de 4mm de diamètre et mis en rotation à la fréquence de 14 kHz.

Afin d'améliorer le rapport signal / bruit des spectres RMN des hétéronoyaux de faible abondance naturelle ( $^{15}\text{N}$  et  $^{13}\text{C}$ ), la séquence de polarisation croisée <sup>101,102</sup> a été utilisée. Conceptuellement, cette séquence consiste en un transfert d'aimantation, pendant un temps de contact noté  $t_{cp}$ , d'un noyau abondant I (ici  $^1\text{H}$ ) vers un noyau rare S (ici  $^{15}\text{N}$  ou  $^{13}\text{C}$ ) par le biais du couplage dipolaire I-S.

### 1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de sa température de traitement.

Les analyses sous  $\text{NH}_3$  ont pu être effectuées à l'aide d'une ATG de type Setaram, TGA 92 16-18, à l'Institut Européen des Membranes (IEM) à Montpellier. Les conditions d'analyse sont caractérisées par un débit d'un mélange  $\text{N}_2/\text{NH}_3$  et un cycle thermique avec une chauffe de  $25^\circ\text{C}$  jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et une descente en température ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) consécutive. L'échantillon a pu être inséré dans la nacelle en boîte à gants. Une fois fermée par un couvercle, le creuset en silice avec une masse d'échantillon d'environ 20mg est ensuite transféré à l'air avant introduction dans l'ATG. Une purge de l'atmosphère sous vide primaire est systématiquement réalisée avant d'établir le flux d'ammoniac et de débiter l'analyse.

Des analyses de résistance à l'oxydation ont été menées à Lyon sur la plateforme d'Analyses Thermiques du LMI dans des creusets en alumine d'un volume de  $150 \mu\text{L}$  chacun équipé couvercle pré-percé. L'appareil utilisé est un TGA/SDTA 851 Mettler-Toledo.

La préparation est dans ce cas effectuée en quelques minutes à l'air, puis les échantillons sont analysés sous un débit d'air synthétique de 50 mL avec une chauffe de  $30^\circ\text{C}$  jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et une descente en température ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) consécutive.

## 2. Caractérisations morphologiques

Les caractérisations morphologiques concernent la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission au Centre Technologique des Microstructures (CT $\mu$ ) de l'université Lyon1.

### 2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est l'outil de référence pour l'observation de la morphologie des nanostructures. Les MEB utilisés au CT $\mu$  sont d'une part un FEI Quanta 250 FEG avec une résolution de 1 nm à 30kV et équipé d'une sonde SDD de  $30 \text{ mm}^2$  et d'autre part un MEB est un Hitachi S800 FEG avec une résolution de 2 nm à 30 kV.

#### a) Préparation d'échantillons

Les échantillons sont fixés sur un support d'aluminium par du scotch carbone. Le nitrure d'aluminium étant plutôt isolant électriquement, il est nécessaire de le métalliser pour

éviter les effets de charges. Le métalliseur utilisé est un Baltec MED 020, équipé d'une cathode de platine (Pt). L'épaisseur de Pt déposée est de 6 nm environ.

### **b) Méthode de mesure du diamètre des filaments**

L'étude des photos MEB réalisées permet le calcul de la distribution de taille des filaments en faisant la mesure sur trois ou quatre images (autour d'une centaine de filaments) pour chaque échantillon à l'aide du logiciel ImageJ 1.47t. Les diagrammes sont tracés à l'aide du logiciel Origine 8.1.

## **2.2. La Microscopie Electronique en Transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique permettant une analyse morphologique, structurale et chimique, dans certains cas, d'échantillons solides à l'échelle atomique. Le CT $\mu$  est équipé d'un MET de type Jeol 2100F fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV et notamment équipé d'un porte-objet spécifique permettant de protéger l'échantillon de l'air lors de son transfert de la boîte à gants vers le MET (grâce à un système de canne coulissante), et d'un autre porte-objet permettant une rotation de 80° (+/- 40° autour de l'axe de la canne porte-objet) pour des analyses tomographiques.

### **Préparation d'échantillons**

La préparation des échantillons a été faite selon deux méthodes. La première consiste à mettre l'échantillon entre deux grilles TEM. Le « sandwich » ainsi formé est mis en place dans le porte-objet spécifique dans la boîte à gants avant de le transporter au MET. Cette méthode était utilisée au début de ce travail pour prendre un maximum de protection contre l'oxydation des échantillons obtenus en non-oxyde. Une seconde méthode a par la suite été utilisée en dispersant l'échantillon dans un flacon contenant de l'éthanol absolu à l'aide d'un bain à ultrasons (durée de 2 minutes). Quelques gouttes de cette solution sont prélevées à l'aide d'une pipette puis déposées sur la grille MET, en prenant le soin de laisser sécher chaque goutte avant d'en ajouter une autre.



# Chapitre 3:

## Nanostructures de nitrure d'aluminium par voie oxyde



L'objectif principal de ce travail est d'obtenir des nanostructures de nitrure d'aluminium par une méthode rapide et d'un faible coût. On montre dans ce chapitre les différents résultats obtenus à partir de différents précurseurs utilisés. Plusieurs précurseurs d'aluminium ont été testés soit pour obtenir directement le nitrure d'aluminium par des traitements thermiques, soit pour obtenir des filaments d'alumine afin de les convertir en nitrure d'aluminium par des traitements thermiques à haute température.

L'étude bibliographique montre que la nitruration de nanofilaments d'alumine n'a encore jamais été étudiée. À l'inverse, on se référera à différents travaux portant sur la fabrication de filaments d'alumine comme point principal de comparaison.

## I. Electrofilage des solutions contenant les précurseurs d'Al

Les précurseurs utilisés se divisent selon deux catégories: les précurseurs inorganiques, et les précurseurs organiques. Dans cette partie seront présentés les différents tests d'électrofilage et d'optimisation des paramètres qui ont été fait à partir des précurseurs utilisés. L'objectif principal est d'obtenir des filaments de taille submicronique, en évitant au maximum la présence d'imperfections, dans des conditions reproductibles.

### 1. Electrofilage en présence de précurseurs inorganiques

#### 1.1. Le chlorure d'aluminium

Pour l'utilisation du chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), nous nous sommes basés sur une étude de Heinemann *et al.*<sup>87</sup>. Pour électrofiler la solution, la concentration massique optimale du PVA dans l'eau est de 10%, et on a utilisé un rapport massique précurseur/PVA de 1/5, qui est 25 fois plus faible que le rapport utilisé dans la littérature<sup>87</sup>. En utilisant un rapport égal à celle de la littérature, l'électrofilage a été interrompu par l'obstruction de l'aiguille à cause de la viscosité élevée de la solution. Le rapport 1/5 utilisé, a été choisi d'une manière arbitraire dans le but d'atteindre un diamètre de filaments inférieur à 500 nm. Les tests réalisés durant ce travail de thèse ont permis de montrer que, dans notre cas, les conditions de filage les plus adaptées étaient reliées à l'utilisation d'une tension de 25 kV, d'une distance de 15 cm et d'un débit de solution de 0,5 mL/h. Dans l'article utilisé comme référence<sup>87</sup>, la stabilité maximale de filage a pu être atteinte avec une tension de 28 kV. Cette différence de valeur de tension peut être notamment expliquée par l'utilisation d'une teneur en précurseur plus faible. En termes de résultats, on identifie d'après les photos MEB (figure III.1 (a,b)) la présence de structures polymères sous forme de filaments, ayant un diamètre variant entre 200 et 400 nm, et de rubans dont la largeur est supérieure à 700 nm. Le diamètre moyen des filaments est

proche de 300 nm (figure III.1 (c)) et est largement inférieur à celui trouvé dans l'article de référence, autour de 700 nm <sup>87</sup>. La formation de rubans de PVA électrofilés a déjà été recensée dans la littérature <sup>103,104</sup>. Il a ainsi été montré une relation entre la formation de ce type de rubans et l'augmentation de la masse moléculaire ou la concentration du PVA <sup>104</sup>. D'après cette étude, en utilisant une masse moléculaire de 130 000 g.mol<sup>-1</sup> et une concentration de 10%, nous sommes dans une gamme intermédiaire entre l'obtention des filaments et des rubans.

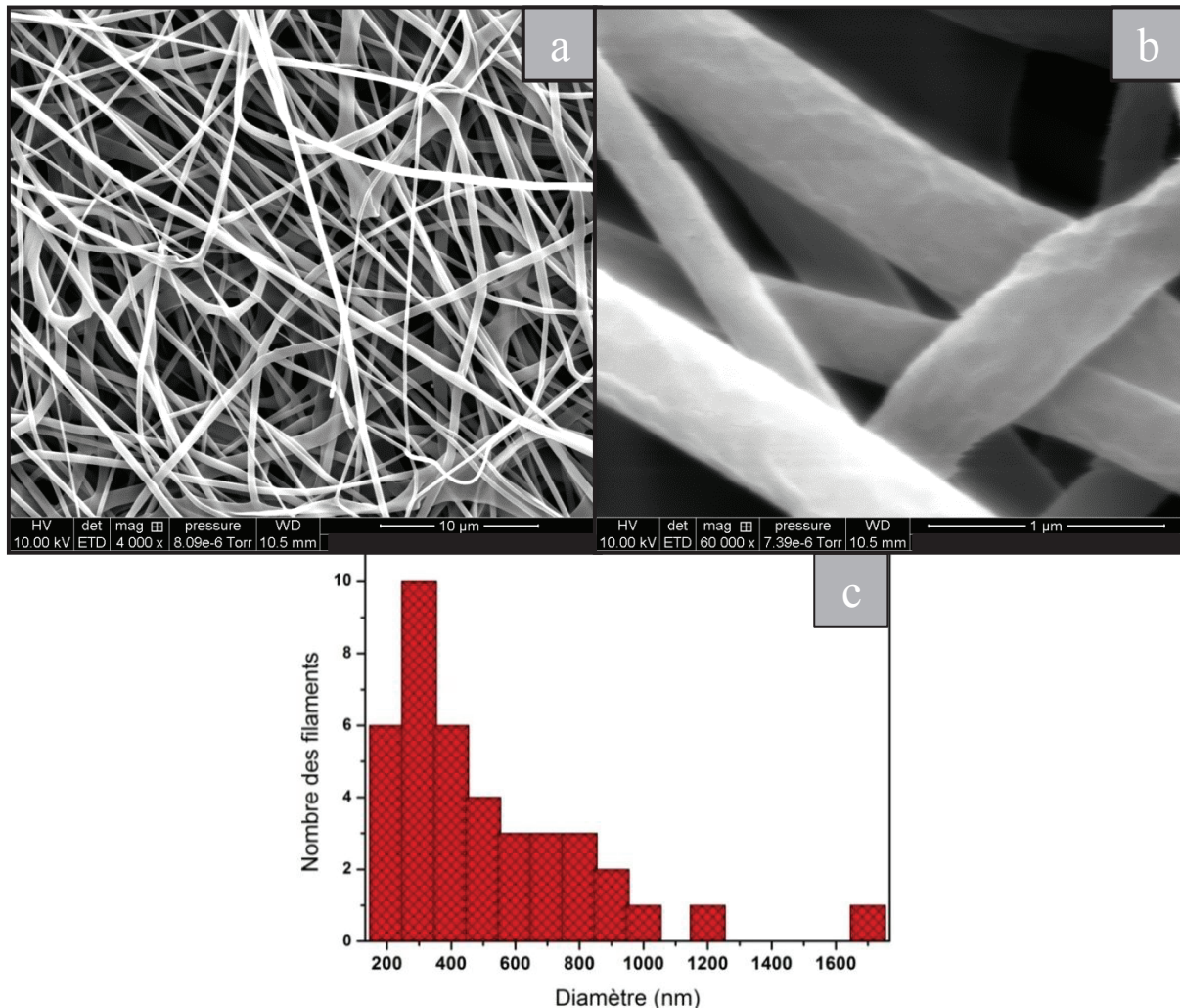


Figure III. 1 : Images MEB des filaments de PVA+AlCl<sub>3</sub>: a) faible grandissement, b) fort grandissement; c) Distribution en taille des filaments.

### 1.1.1. Conversion en alumine

Dans le but de convertir en alumine les filaments polymères obtenus en utilisant le chlorure d'aluminium, nous avons traité thermiquement les filaments jusqu'à une température de 1000°C sous air.

La figure III.2 montre les images MEB des filaments, présentés sur la figure III.1, traités thermiquement. On voit à faible grandissement (figure III.2 (a)) que les rubans sont toujours présents et des structures qui se collent entre les filaments. À fort grandissement (figure III.2 (b)), on voit des filaments faisant un diamètre inférieur à 200 nm et collés entre eux. La répartition du diamètre des filaments est montrée sur le graphe de la figure III.2 (c), on voit bien que la plus grande distribution des filaments est autour de 150 nm. Nous observons donc un retrait significatif du diamètre moyen des filaments.

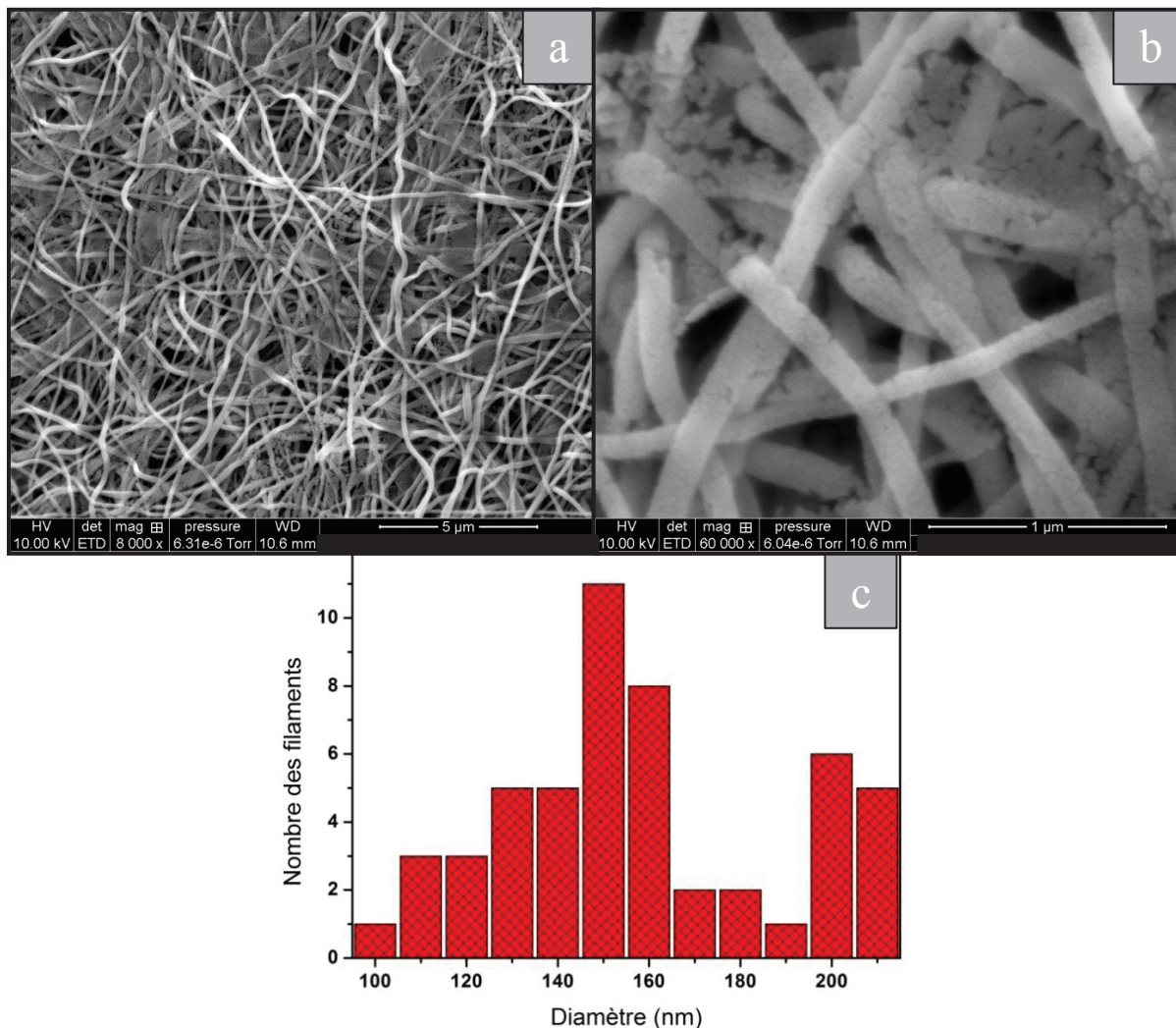


Figure III. 2 : Images MEB des filaments d'alumine à 1000°C : a) faible grandissement, b) fort grandissement ; et c) Distribution en taille des filaments.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans la littérature <sup>87</sup>, où un diamètre moyen de 300-500 nm est donné, on remarque un retrait plus important (diamètre de l'ordre de 150 nm) sur nos filaments bien que la taille initiale des filaments soit plus faible dans notre cas. Ceci est certainement dû à une plus faible quantité initiale d'aluminium (figure III.2 (c)).

Le spectre DRX des filaments traités à 800°C pour une durée de 10h (figure III.3 (a)) montre la présence de la phase gamma de l'alumine (la phase cubique non stable de l'alumine) selon la fiche JCPDS (010-0425 annexe A). À 1000°C, le spectre DRX des filaments (figure III.3 (b)) montre une conversion en alumine alpha (la phase hexagonale stable de l'alumine) selon la fiche JCPDS (01-074-0323 annexe B) avec une présence en alumine gamma. Cette transition de l'alumine gamma en alumine alpha commence à une température de 857°C selon Milanovic *et al.*<sup>87</sup>.

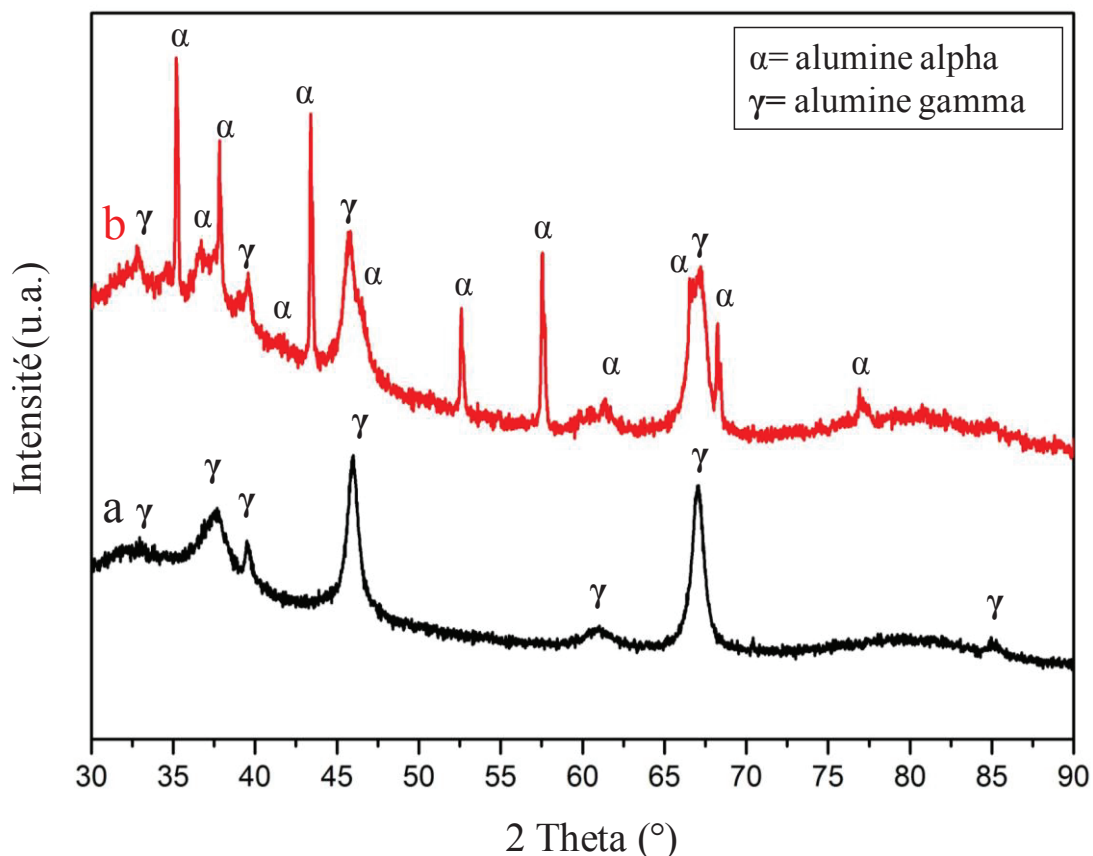


Figure III. 3: Spectres DRX des filaments traités sous air pour une durée de 10h, a) à 800°C, b) à 1000°C.

### 1.2. Le nitrate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )

En 2007, Ramakrishna *et al.*<sup>105</sup> ont étudié l'électrofilage du nitrate d'aluminium dans du PEO dans l'eau froide et dans du PVA dans l'eau chaude (80°C). En 2009 Sun *et al.*<sup>86</sup> ont utilisé le nitrate d'aluminium dans une solution du PVP dans de l'eau et de l'éthanol avec ou sans la présence d'urée. Ils montrent des filaments bien formés en présence de l'urée, sans avoir montré les résultats sans l'utilisation de l'urée. Nous avons repris le même protocole en essayant une solution sans urée, en dissolvant une masse de 13,73g ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) dans une solution contenant 6g de PVP dans 5mL d'eau déionisée et 3mL d'éthanol absolu, avec un rapport précurseur/PVP= 2,3. Nous avons rencontré des difficultés au niveau de l'extrusion (à

travers l'aiguille) de la solution qui présentait une grande viscosité. La figure III.4 montre une photo MEB du papier d'aluminium ayant servi comme collecteur des filaments, et nous voyons les traces de quelques filaments qu'on a pu obtenir dans une durée de deux heures d'électrofilage. La grande viscosité et la faible filabilité de la solution étaient la cause de l'électrofilage perturbé. Cela a conduit à une faible quantité de filaments récupérée, et une qualité très médiocre puisque les filaments recueillis apparaissent aplatis au contact de la cible, quelque soient les paramètres d'électrofilage testés. Cette approche a donc été rapidement abandonnée.

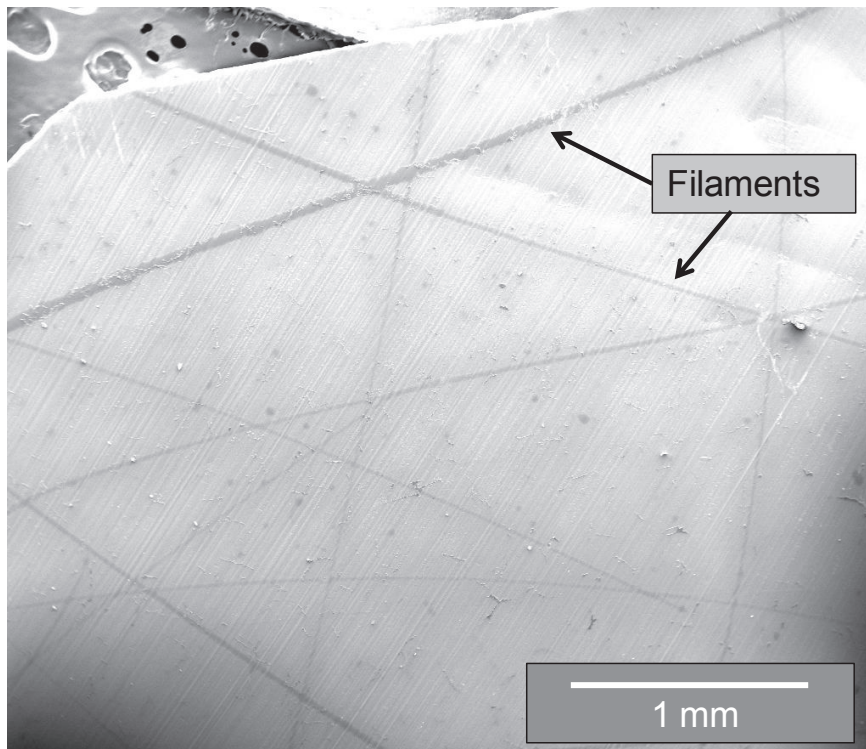


Figure III. 4: Images MEB du papier d'aluminium supportant des filaments électrofilés avec le nitrate d'aluminium.

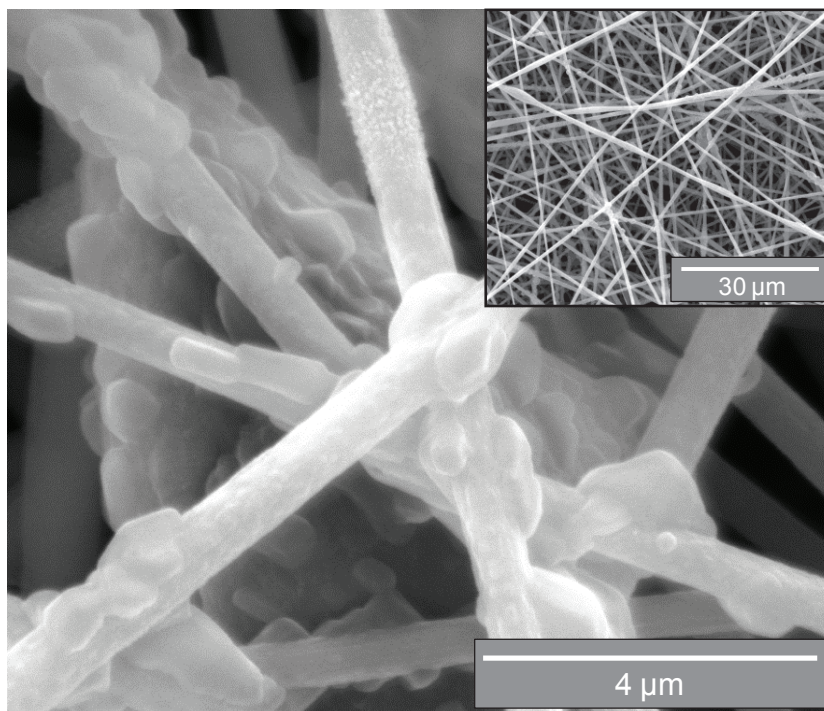
## 2. Electrofilage avec des précurseurs organiques

### 2.1. Le pentanedionate d'aluminium

Dans un premier temps, nous avons filé du PAN seul afin d'optimiser les paramètres d'électrofilage, en nous appuyant sur des travaux existant<sup>90,106</sup>. La concentration optimale utilisée est de 10% massique dans du DMF.

Contrairement à ce qui est indiqué dans l'article de Yu<sup>90</sup>, le pentanedionate d'aluminium ne semble pas soluble dans le DMF à température ambiante (25°C). En maintenant la solution sous agitation à 35°C durant une heure, il nous a finalement été possible de le solubiliser.

Le pentanedionate d'aluminium est ajouté à la solution de PAN de manière à obtenir un rapport massique précurseur/PAN égal à 1<sup>90</sup>. La solution doit être électrofilée rapidement après la dissolution totale du précurseur (à 35°C) avant son refroidissement afin d'éviter la précipitation du précurseur. En effet, la précipitation du précurseur perturbe l'électrofilage. Cela se traduit alors par la formation de gouttes qui se déposent sur la cible, détruisant ainsi la morphologie des filaments déjà déposés dans la zone d'impact de la goutte (sur la cible). On voit très clairement sur la figure III.5 que des nodules sont présents à la fois à la surface mais aussi dans le volume des filaments. Il semblerait que ces objets correspondent à des grains de pentanedionate d'aluminium.



**Figure III. 5: Images MEB des filaments contenant du pentanedionate d'aluminium et électrofilés pendant le refroidissement de la solution.**

Pour réduire ce problème, et dans le but d'obtenir un échantillon homogène, il faut conserver la température de la solution suffisamment élevée durant l'électrofilage. Pour cela, deux solutions sont proposées :

- a) Raccourcir le temps d'électrofilage en mettant moins de solution.
- b) Maintenir la température de la seringue en utilisant un pistolet d'air chaud (cette méthode est utilisée lors de l'électrofilage d'une grande quantité de solution).

La figure III.6 montre des exemples typiques de filaments filés à chaud et en mettant moins de solution durant l'électrofilage. On remarque que les filaments sont uniformes et

présentent une homogénéité remarquable. A partir de ces images, on peut estimer que la plupart des filaments possède un diamètre compris entre 500 et 700 nm (figure III.6 (c)).

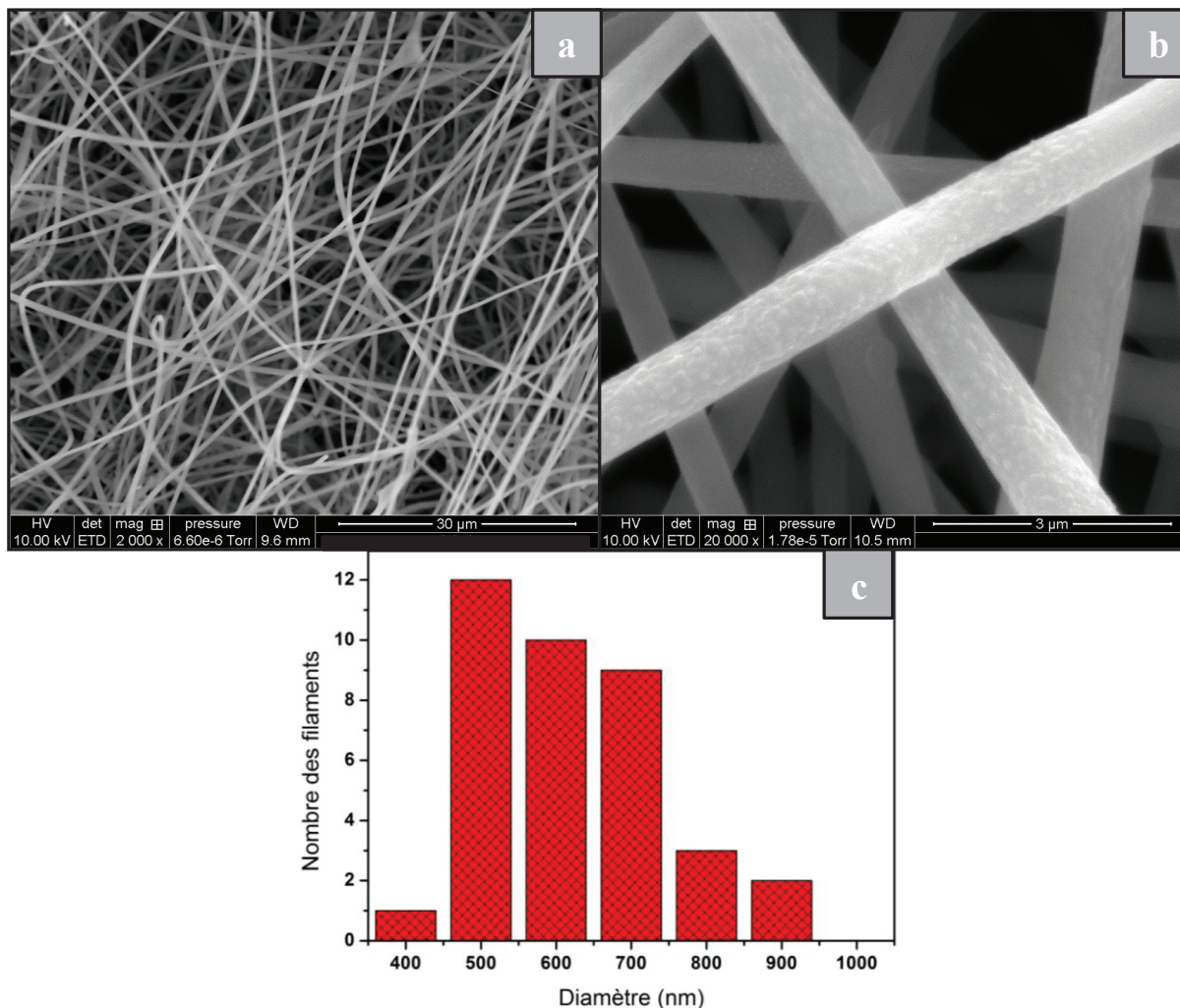
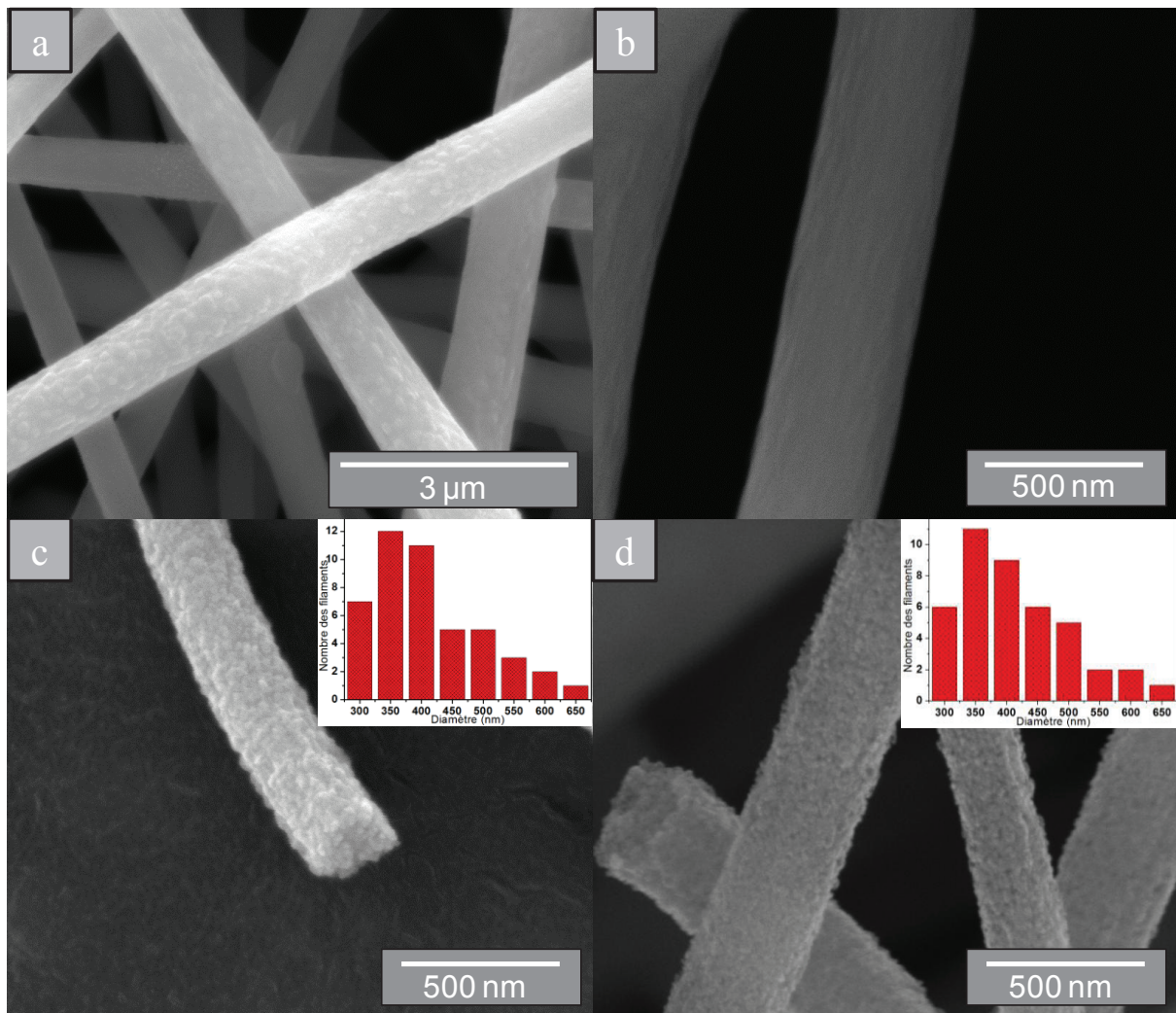


Figure III. 6 : Images MEB des filaments contenant du pentanedionate d'aluminium et électrofilés à chaud, a) faible grossissement, b) fort grossissement ;c) Distribution en taille des filaments.

### 2.1.1. Conversion en alumine

Les filaments polymères obtenus avec le pentanedionate d'aluminium sont traités thermiquement sous air à une température de 1000°C. Dans le but de faire une comparaison aussi bien au niveau morphologique que physico-chimique, des traitements intermédiaires à 700 et 800°C ont été également réalisés.

Après traitement à 700°C, la surface des filaments (figure III.7 (b)) ressemble à celle des filaments polymères brut (figure III.7 (a)) ce qui suggère la présence résiduelle d'espèces organiques dans l'échantillon. Pour une température de 800°C on remarque une faible porosité sur la surface des filaments (figure III.7 (c)) qui a tendance à augmenter pour une température de 1000°C (figure III.7 (d)).



**Figure III. 7: Images MEB des nanofilaments a) polymères et après traitement à b) 700°C, c) 800°C et d) 1000°C ; distribution en taille des filaments à 800°C et 1000°C en inserts.**

La population des filaments traités à 800°C et à 1000°C montre une égalité au niveau du diamètre, variant principalement entre 300 et 400 nm, ce qui est comparable avec les résultats obtenus par Yu *et al.*<sup>90</sup> avec un diamètre inférieur à 500 nm. Au niveau de la morphologie des filaments, le PAN a assuré une bonne répartition du précurseur en formant des filaments avec une surface rugueuse après calcination due à la cristallisation de l'alumine et la décomposition du PAN.

La figure III.8 présente les analyses DRX de différents échantillons de nanofilaments traités à des températures de 700°C, 800°C et 1000°C. Les échantillons présentent des masses très faibles ce qui a rendu leur fixation sur un support en silicium difficile pour l'analyse. L'utilisation d'un film en Kapton a donc été nécessaire pour recouvrir l'échantillon afin d'éviter qu'il change de position durant l'analyse.

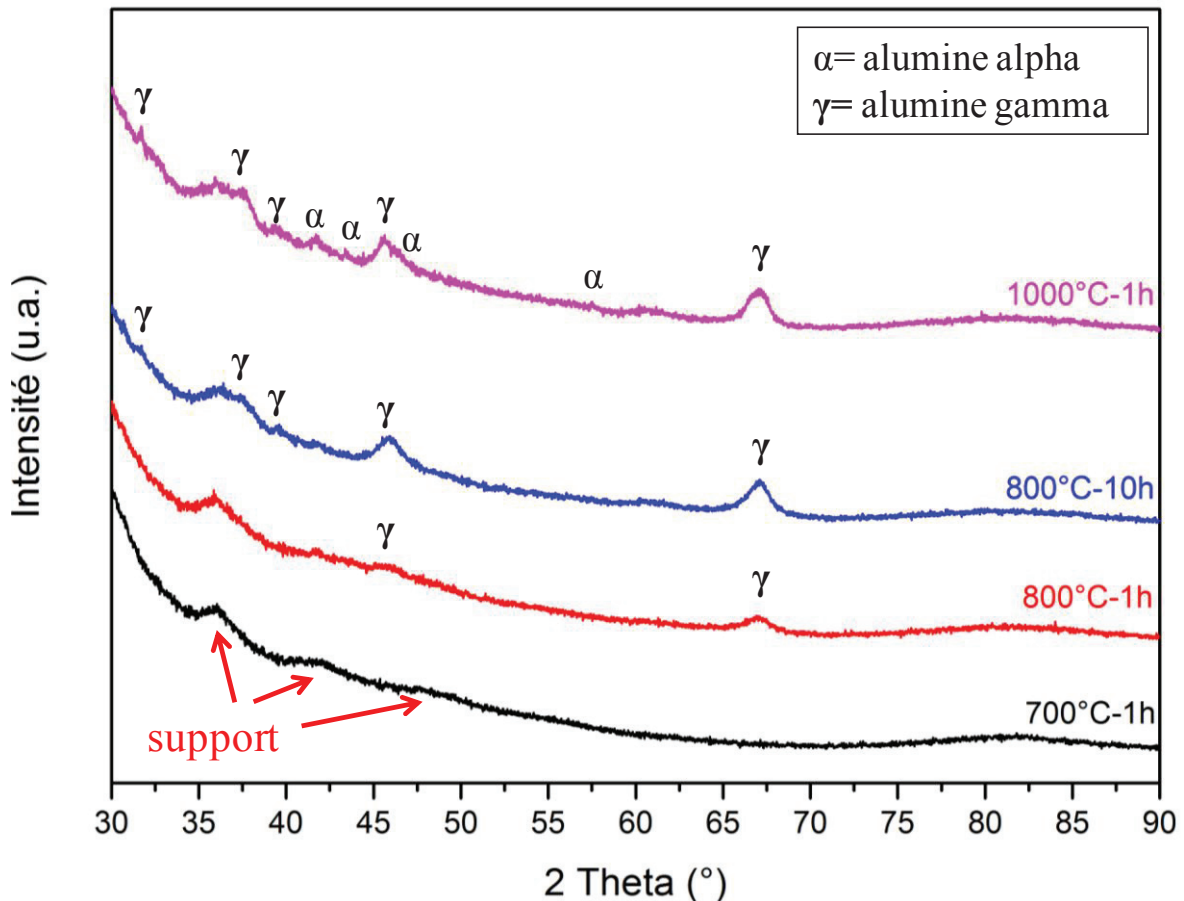


Figure III. 8 : Spectres DRX des filaments traités à différentes températures.

Pour un traitement à 700°C le spectre de l'échantillon ne présente aucun signal autre que celui du support indiquant que l'échantillon est toujours amorphe, cela est cohérent avec les micrographies MEB. À 800°C deux pics à 45,86° et 67,03° commencent à apparaître sur le spectre, correspondant à la phase gamma de l'alumine. Ce résultat est à corréliser avec l'observation d'une rugosité de surface apparaissant à 800°C, certainement liée à la formation de cristaux d'alumine à cette même température. En laissant l'échantillon pour une durée plus importante (10 heures) à 800°C, l'alumine gamma continue à croître avec la présence de deux nouveaux pics à 37,6° et 39,49°. À 1000°C d'autres pics apparaissent à 43° et à 57°, correspondant à l'alumine alpha. La lente transition de la phase  $\gamma$  à la phase  $\alpha$  lorsque la température de traitement sous air augmente a déjà été observée. La conversion totale en alumine  $\alpha$  devrait se faire aux alentours de 1200°C<sup>90</sup>.

À noter ici que le signal DRX obtenu est faible, certainement à cause de la faible quantité de matière et du faible taux de cristallisation des échantillons analysés.

La figure III.9 montre les spectres infrarouges des filaments d'alumine traités à 700°C, 800°C et 1000°C. Il n'y a pas une différence remarquable entre les trois spectres. Les liaisons  $\nu_{Al-O}$  apparaissent sur une large bande entre 600 et 900  $cm^{-1}$ .

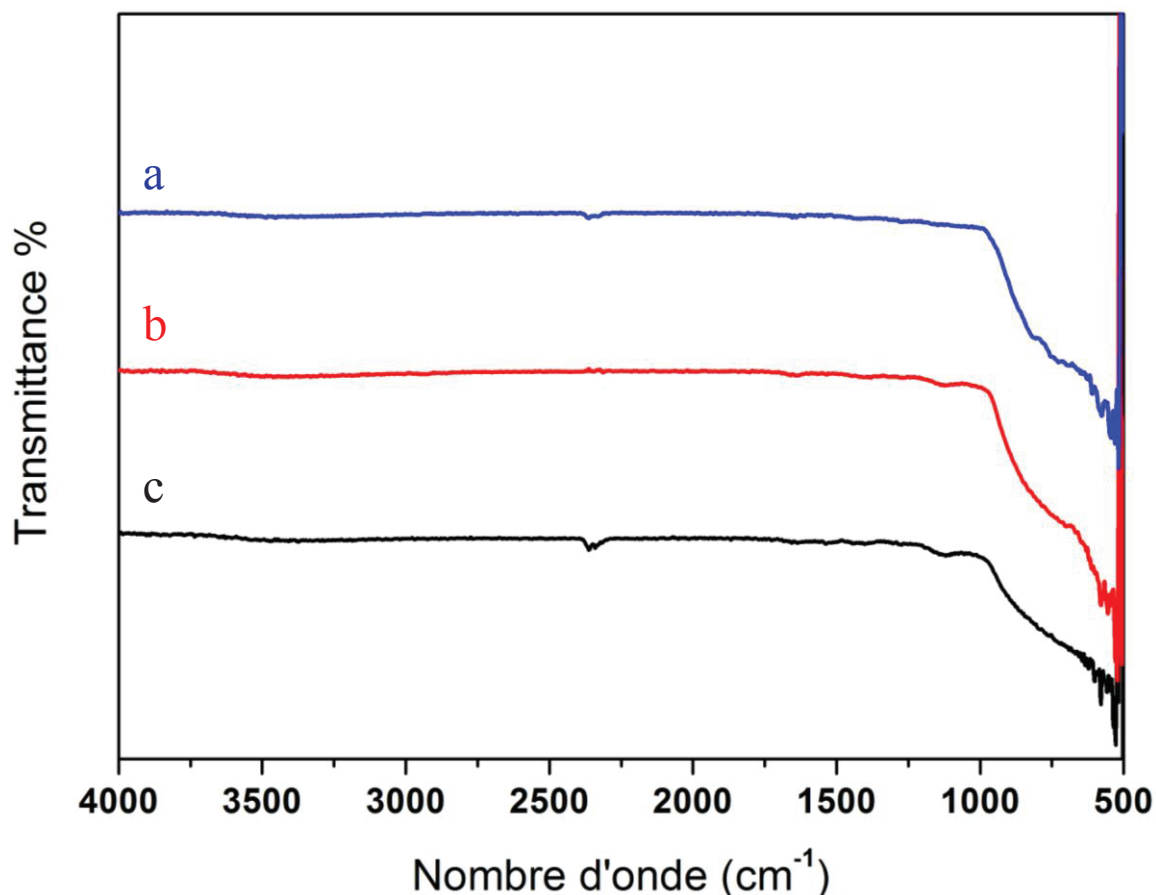


Figure III. 9: Spectres infrarouge des filaments d'alumine traités à a) 700°C, b) 800°C et c) 1000°C.

En comparant globalement les spectres infrarouges des filaments (figure III.9), il semble que la température de traitement, si celle-ci reste comprise entre 700 et 1000°C, n'ait pas d'influence sur la nature de l'alumine formée. Mais d'après une étude de Boumaza *et al.*<sup>107</sup>, la présence de la phase gamma de l'alumine a été mise en évidence par un épaulement à 800  $cm^{-1}$  et d'une bande à 600  $cm^{-1}$ . Tandis que pour l'alumine alpha l'épaulement à 800  $cm^{-1}$  disparaît pour avoir une forte apparition à 650  $cm^{-1}$  et 600  $cm^{-1}$ . Dans notre cas et pour l'échantillon à 700°C on voit clairement la bande à 600  $cm^{-1}$  et l'épaulement à 800  $cm^{-1}$  (figure III.9 (a)) qui a tendance à diminuer en augmentant la température à 800°C (figure III.9 (b)) et à 1000°C (figure III.9 (c)) en remarquant une faible apparition de la bande à 650  $cm^{-1}$ , ce qui est cohérent avec la disparition progressive de l'alumine gamma au profit de l'alumine alpha.

## 2.2. L'isopropylate d'aluminium

L'isopropylate d'aluminium est pas ou peu soluble, et dans le cadre de cette étude, nous avons choisi l'éthanol absolu comme solvant.

Pour l'électrofilage de la solution de PVP, nous nous sommes basés sur une étude précédemment réalisée au laboratoire où les paramètres et les conditions d'électrofilage ont été optimisés pour une concentration massique de 7% en PVP <sup>108</sup>. En utilisant les mêmes conditions, on obtient les filaments montrés en figure III.10. Ils présentent une distribution en taille assez homogène. Les paramètres d'électrofilage utilisés sont une tension de 10 kV et une distance de 10 cm. La distribution en taille des filaments (figure III.10 (c)) montre que le diamètre des filaments varie entre 350 et 500 nm, tandis que la longueur des filaments peut atteindre plusieurs centimètres.

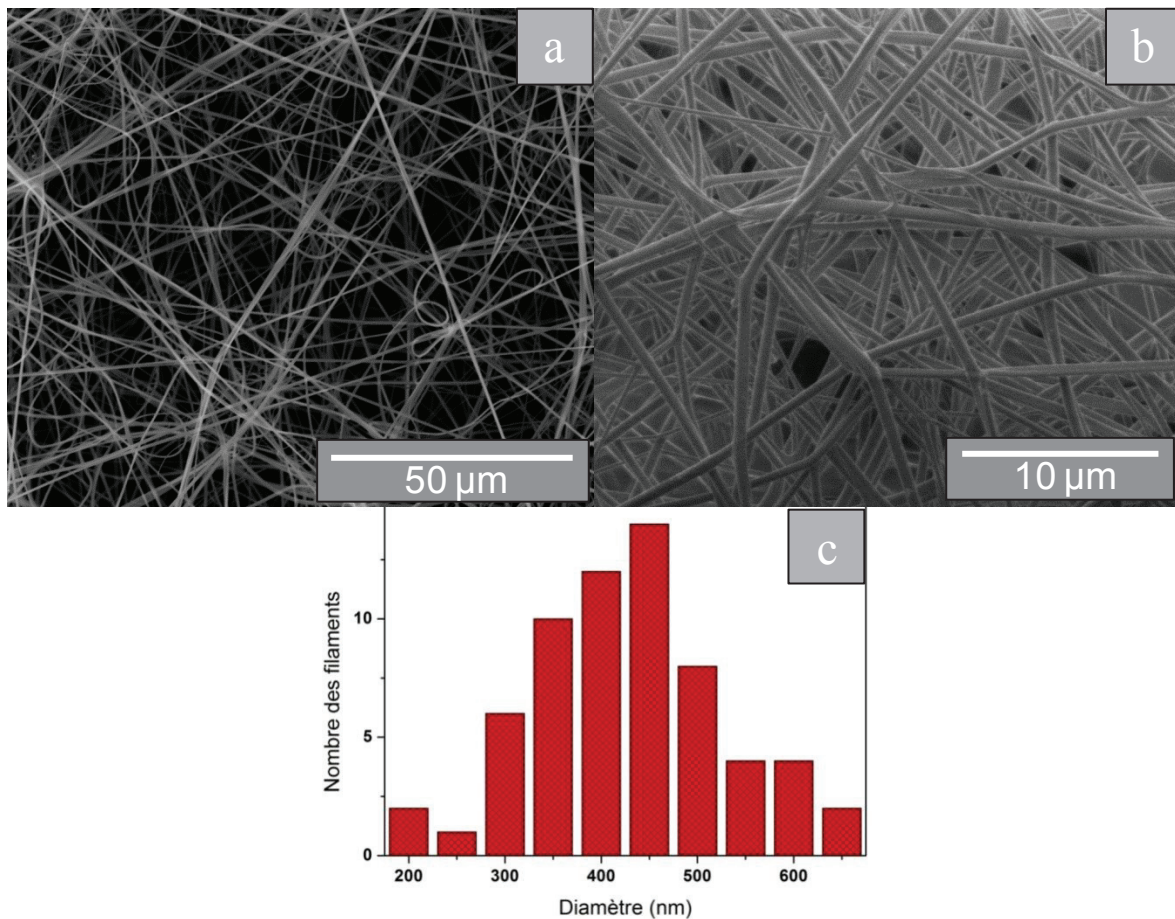
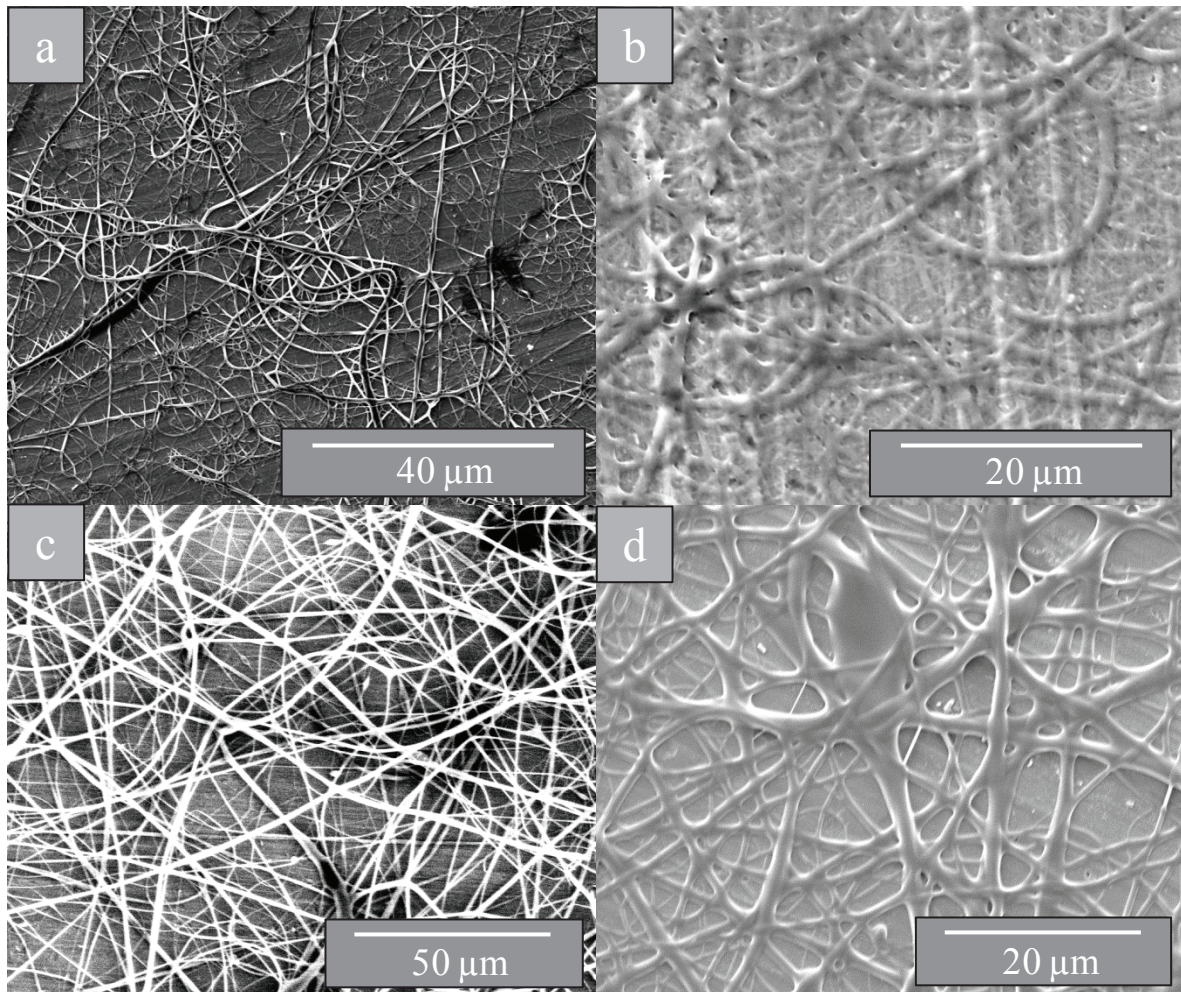


Figure III. 10: Images MEB des filaments de PVP dilué dans l'éthanol à 7% : (a) faible grandissement (b) fort grandissement ; c) Distribution en taille des filaments.

En ajoutant le précurseur (isopropylate d'aluminium) à la solution, cette dernière devient turbide et visqueuse, présentant une grande difficulté à être extrudée même avec une faible concentration en précurseur. La Figure III.11 montre des micrographies MEB des

résultats d'électrofilage des deux solutions agitées durant une nuit, avec deux rapports précurseur/PVP égal à 0,1 et 0,05.



**Figure III. 11: Images MEB des filaments d'isopropylate d'aluminium avec un rapport Précurseur/PVP= 0,1 a) faible grandissement, b) fort grandissement et avec un rapport Précurseur/PVP= 0,05 (c) faible grandissement, (d) fort grandissement**

Pour un rapport massique du précurseur/PVP égal à 0,1, les filaments sont plutôt collés d'une façon rendant leur séparation difficile (figure III.11 (a,b)). En diminuant le rapport massique à 0,05 on voit qu'à faible grandissement les filaments semblent séparés (figure III.11 (c)). Mais sur une autre zone de l'échantillon, on remarque que les filaments sont sous forme de rubans et ils sont bien collés sur le support constitué d'un papier d'aluminium (figure III.11 (d)). Ce phénomène peut être dû à la présence du solvant qui n'a pas pu s'évaporer de manière correcte après l'électrofilage. Ces filaments sont quasiment impossibles à récupérer et isoler du collecteur. De ce fait nous n'avons pas poursuivi l'étude au-delà. Une étude très récemment parue <sup>109</sup> montre la possibilité d'obtenir des filaments d'alumine de meilleure qualité en utilisant de l'acide nitrique et en préparant deux solutions, la première contenant le précurseur et la deuxième le PVP avant de faire le mélange pour obtenir un rapport Précurseur/PVP =

1/3. Cette dernière procédure de préparation n'a pu être étudiée compte tenu du fait qu'elle n'est apparue que trop récemment dans la littérature.

### 3. Discussion et conclusion

Le tableau III.1 résume les résultats de la littérature pour l'obtention de nanostructures d'alumine par électrofilage. Nos résultats avec des précurseurs identiques sont notés pour comparaison.

Précurseur d'alumine	Référence	Polymères	Solvants	Précurseur /Polymère (masse)	Qualité des filaments
Nanoparticules de Boehmite	110	PVA	H <sub>2</sub> O	--	++
Acétate d'Al	111	PVP	EtOH+acide acétique	1/3	+
	105	PEO ; PVA	H <sub>2</sub> O	--	-
Chlorure d'Al	87	PVA	H <sub>2</sub> O	5/1	++
	Ce travail	PVA	H <sub>2</sub> O	1/5	++
Nitrate d'Al	105	PEO ; PVA	H <sub>2</sub> O	--	-
	86	PVP+urée	H <sub>2</sub> O+ EtOH	2,3	+
	112	PAN	DMF	1/1	+
	Ce travail	PVP	H <sub>2</sub> O+ EtOH	2,3	-
Pentanedionate d'Al	90	PAN	DMF	1/1	++
	89,113	PVP	EtOH+C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	1/1	++
	Ce travail	PAN	DMF	1/1	++
Isopropylate d'Al	109	PVP	EtOH+ acide nitrique	1/3	++
	Ce travail	PVP	EtOH	0,05; 0,1	+

**Tableau III. 1 : Les différents précurseurs utilisés et les conditions associées pour l'obtention de nanofilaments d'alumine par électrofilage.**

Plusieurs précurseurs d'aluminium ont été utilisés dans la littérature afin d'obtenir des nanostructures d'alumine par électrofilage. Parmi ces précurseurs on a les nanoparticules de boehmite<sup>110</sup> utilisés avec du PVA dans de l'eau afin d'obtenir des filaments d'alumine avec un diamètre de 200 nm à 1000°C. Un deuxième précurseur est l'acétate d'aluminium, celui-ci a été utilisé avec du PVP dans l'éthanol et de l'acide acétique pour obtenir des filaments avec un diamètre inférieur à 500 nm<sup>111</sup>. Il a été aussi utilisé avec du PVA et du PEO comme polymères pour obtenir des filaments mais présentant des nodules en leurs structures<sup>105</sup>.

Pour le chlorure d'aluminium que nous avons pu essayer, nous avons obtenu des filaments d'alumine avec un diamètre moyen de 150 nm. Ces filaments présentent une taille plus faible que celle obtenue dans la littérature (diamètre moyen égal à 400 nm)<sup>87</sup> due à la plus faible quantité du chlorure d'aluminium utilisée. Pour le nitrate d'aluminium, on trouve dans la littérature une étude faite avec du PEO et du PVA<sup>105</sup>, mais les auteurs ont eu une difficulté durant la récupération des filaments et cela a empêché la caractérisation de l'échantillon. Le nitrate d'aluminium a été également testé dans une solution contenant du PVP+urée+eau+éthanol. Dans une autre étude<sup>86</sup>, les auteurs ont obtenu des filaments bien formés aboutissant à la formation des tubes submicroniques après calcination. En reprenant la même expérience dans notre travail et sans l'utilisation d'urée, nous n'avons pas réussi à bien extruder la solution. Une troisième étude publiée récemment montre la possibilité d'obtenir des tubes d'alumine (~400 nm en diamètre à 1000°C) en utilisant le nitrate d'aluminium avec une solution PAN-DMF<sup>112</sup>. Pour le pentanedionate deux études montrent son utilisation avec du PVP dissout dans l'éthanol et l'acétone<sup>89,113</sup> pour obtenir des filaments avec un diamètre inférieur à 400 nm. Une autre étude<sup>90</sup> montre la réussite de l'utilisation du pentanedionate d'aluminium avec une solution PAN-DMF. En nous inspirant de cette dernière étude, nous avons obtenu des filaments qui semblent identiques. Enfin pour l'isopropylate d'aluminium on a essayé de l'utiliser avec du PVP dans l'éthanol absolu, mais des difficultés ont été rencontrées durant l'extrusion de la solution et lors du décollage des filaments du collecteur. Une étude récente<sup>109</sup> montre la possibilité d'obtenir des filaments d'alumine en utilisant l'isopropylate en combinant la méthode sol-gel à l'électrofilage.

Donc de ces quatre précurseurs que nous avons testés, seuls deux ont pu donner des résultats satisfaisants en termes de filabilité: le chlorure d'aluminium et le pentanedionate d'aluminium. Malgré sa filabilité, la solution contenant l'isopropylate d'aluminium n'a pu être utilisée par la suite compte tenu de la difficulté à retirer l'échantillon de la cible.

La figure III.12 (a) montre le spectre ATG des filaments polymères obtenus avec le chlorure d'aluminium, on remarque qu'à 600°C la perte de masse devient presque nulle et qu'à 857°C, la courbe d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) montre un pic exothermique indiquant la conversion en alumine alpha<sup>87</sup>. Pour les filaments obtenus avec le pentanedionate d'aluminium, la courbe ATG (figure III.12 (b)) montre une perte continue de masse jusqu'à 1200°C. La courbe d'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) présente un pic exothermique à 1000°C qui n'était pas identifié par les auteurs<sup>90</sup> mais qui peut être dû à la conversion de l'échantillon de l'alumine gamma en alumine alpha. Cela pourra vérifier ce

qu'on a obtenu d'après les spectres DRX. En effet les filaments avec le chlorure d'aluminium se convertissent plus facilement en alumine alpha à une température de 1000°C tandis que les filaments avec le pentanedionate présentent toujours une quantité importante de l'alumine gamma à cette température.

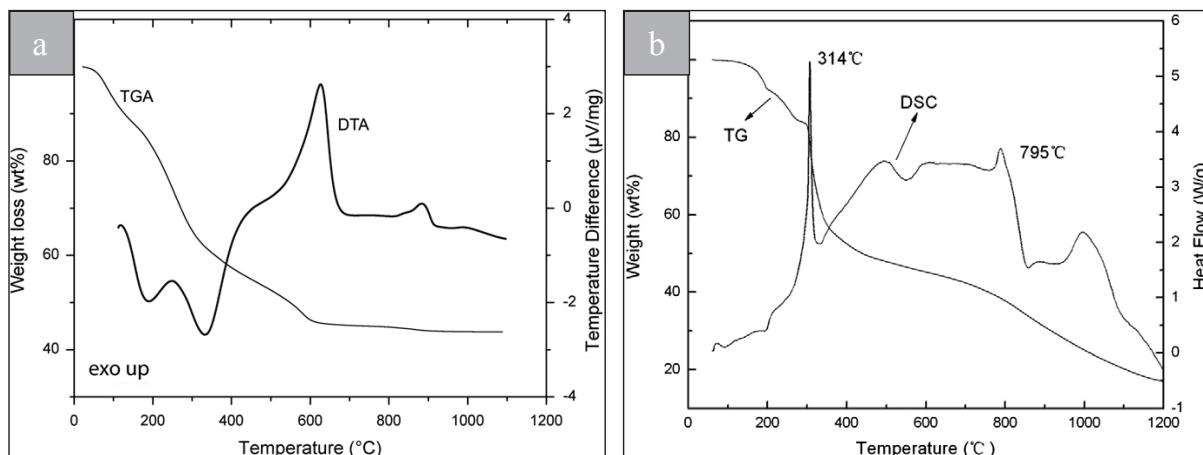


Figure III. 12 : ATG des nanofilaments a) PVA contenant du chlorure d'aluminium<sup>87</sup>, et b) PAN contenant du pentanedionate d'aluminium<sup>90</sup>.

En comparant enfin les micrographies MEB des structures des nanofilaments obtenus avec le chlorure d'aluminium et le pentanedionate d'aluminium et en prenant en considération les résultats des ATG des filaments élaborés à partir de chacun des deux précurseurs, nous avons décidé d'effectuer les tests de nitruration uniquement avec les filaments contenant le pentanedionate. La présence et la stabilité de la phase gamma entre 800°C et 1000°C des filaments obtenus en utilisant le pentanedionate d'aluminium devraient permettre de nitrurer plus facilement les filaments d'alumine<sup>114</sup>.

## II. Nitruration

### 1. Nanofilaments de nitrure d'aluminium

D'après la littérature, la nitruration de l'alumine semble complète pour des fibres micrométriques à partir de 1200°C<sup>49</sup>. Une étude montre également qu'à partir de l'alumine alpha la nitruration est plus difficile qu'à partir de la phase gamma<sup>114</sup>. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé une nitruration directe comme celle déjà décrite dans le chapitre 1 (partie I.4). La nitruration se fait selon l'équation 3 du chapitre 1.

Une étude de nitruration a été réalisée à partir de plusieurs échantillons convertis en alumine avec des traitements à 800°C et 1000°C sous air. Le premier échantillon testé est donc composé de nanofilaments d'alumine gamma obtenu par traitement sous air à 800°C de filaments PAN avec du pentanedionate d'aluminium. Après une nitruration par un traitement

à 1400°C pour une durée de 3h sous un débit de 400 mL/h d'ammoniac, l'échantillon est prêt à être analysé.

Deux autres échantillons d'alumine ont été choisis (un traité à 800°C et l'autre à 1000°C d'une façon à obtenir consécutivement un échantillon constitué totalement de l'alumine gamma et un autre constitué principalement de l'alumine gamma avec une faible quantité d'alumine alpha). Ces échantillons ont été envoyés au Japon pour faire des essais de nitruration dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Junichi Tatami (de l'Université Nationale de Yokohama) qui est un expert de ces expérimentations. Les tests de nitruration au Japon ont été effectués à une température plus élevées (1450°C) pour une durée d'une heure en utilisant un débit d'ammoniac plus conséquent (2 L/min). L'idée ici était de savoir si la nitruration serait meilleure dans ces conditions et de faire une comparaison sur le comportement des deux échantillons. Il a été envisagé de faire de la carbonitruration<sup>28</sup> mais les résultats de nitruration étaient suffisants avec de l'ammoniac seul.

### 1.1. Étude DRX

La figure III.12 montre le spectre DRX des filaments nitrurés selon différentes températures. Dans ce cas, un film en Kapton est utilisé pour maintenir l'échantillon, comme vu auparavant dans le cas des échantillons oxydes. Le Kapton diffracte en faisant sortir 3 petits pics pour des angles de 38°, 41° et 46° (figure III.13 (d)). Pour des traitements à 1400°C et au-delà pour l'alumine contenant seulement la phase gamma (figure III.13 (b,c)), les pics de diffraction correspondent à la structure cristalline du nitrure d'aluminium hexagonal selon la fiche JCPDS (n° 25-1133 annexe C). Même pour l'alumine contenant un peu de phase alpha (figure III.13 (a)), la nitruration semble complète dans les mêmes conditions sans détecter aucun pic correspondant à l'alumine.

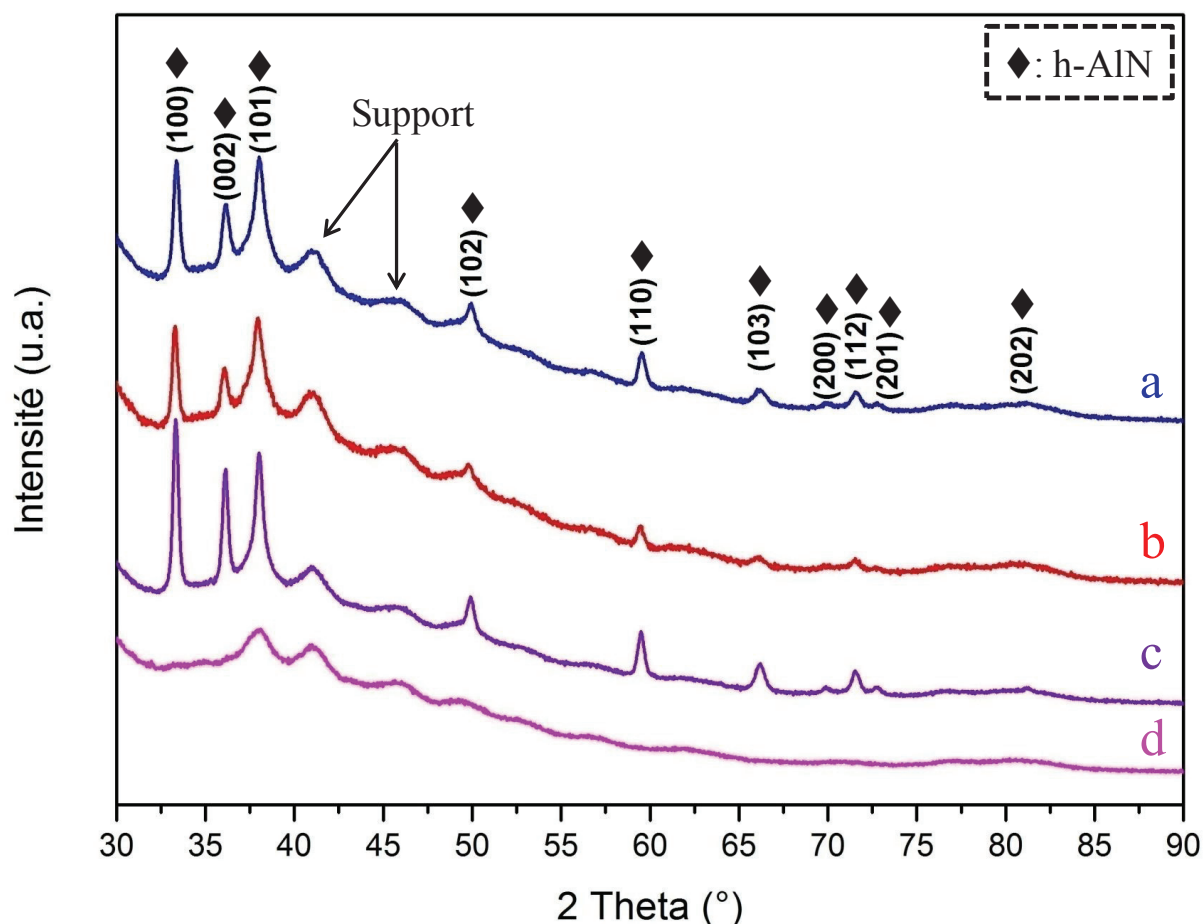


Figure III. 13 : Spectres DRX des nanofilaments, a) prétraités à 1000°C sous air puis nitrurés à 1450°C (1h) sous  $\text{NH}_3$ , b) prétraités à 800°C sous air puis nitrurés à 1450°C (1h) sous  $\text{NH}_3$ , c) prétraités à 800°C sous air puis nitrurés à 1400°C (3h) sous  $\text{NH}_3$ , d) Spectre DRX du support de Si avec le film Kapton utilisé en DRX.

À partir des diagrammes DRX de la figure III.13 on a pu faire des mesures de largeur à mi-hauteur (LMH) sur les pics correspondant aux plans (100), (002) et (101) des différents spectres, Les valeurs obtenues sont présentés dans le tableau III.2. D'après ce tableau, la taille des cristallites ne montre pas d'évolution en fonction des traitements étudiés dans ce cas là. On remarque un élargissement du pic (101) et donc une diminution de la taille de cristallites calculée. Mais nous pensons que cela est principalement dû à la présence d'un des pics du support au même angle  $2\theta$  (figure III.13 (d)).

Pour le traitement à 1400°C on remarque que la taille de cristallites est plus grande que celle obtenu avec les traitements à 1450°C et cela est attribuable à la durée du traitement qui est plus longue. Pour les deux autres échantillons traités à 1450°C, on remarque que celui contenant de la phase alpha présente une taille de particules plus large que l'échantillon avec de la phase gamma pur et cela semble cohérent avec les résultats obtenus sur la nitruration des nanopoudres<sup>115</sup>.

Plan	(100)		(002)		(101)	
	LMH	t (nm)	LMH	t (nm)	LMH	t (nm)
Alumine $\gamma$ 1400°C-3h	0,34	<b>27,24</b>	0,35	<b>27,97</b>	0,52	<b>19,3</b>
Alumine $\gamma$ 1450°C-1h	0,40	<b>23,63</b>	0,45	<b>21,61</b>	0,68	<b>14,73</b>
Alumine $\gamma+\alpha$ 1450°C-1h	0,37	<b>25,21</b>	0,41	<b>23,67</b>	0,69	<b>14,42</b>

Tableau III. 2 : Tailles des cristallites calculées à partir des spectres DRX.

### 1.2. Morphologie des filaments d'AlN

La figure III.14 montre les photos MEB obtenues pour les filaments nitrurés à une température de 1400°C. Les filaments possèdent une rugosité de surface qui semble proche de celle observée pour les filaments d'alumine. Leur longueur est ici limitée à quelques micromètres (figure III.14 (a)) puisqu'ils ont été dispersés dans un bain à ultrasons (solvant : éthanol) avant d'être déposés sur le support dédié à l'observation. Ce phénomène témoigne de la fragilité du matériau, confirmant ainsi sa nature céramique. L'analyse EDS (figure III.14 (b)) effectuée sur ces mêmes objets montre une conversion en AlN supérieure à 90% et met en évidence la présence d'aluminium avec un pourcentage atomique de 47% et celle d'azote avec un pourcentage atomique de 43% et 10% pour l'oxygène. Cette quantité d'oxygène peut être liée au transfert à l'air de l'échantillon en vue de son observation au MEB<sup>116</sup>. Ce taux de conversion se situe dans une bonne gamme comparativement à la littérature qui donne des valeurs entre 70% et 95%<sup>49,117</sup>.

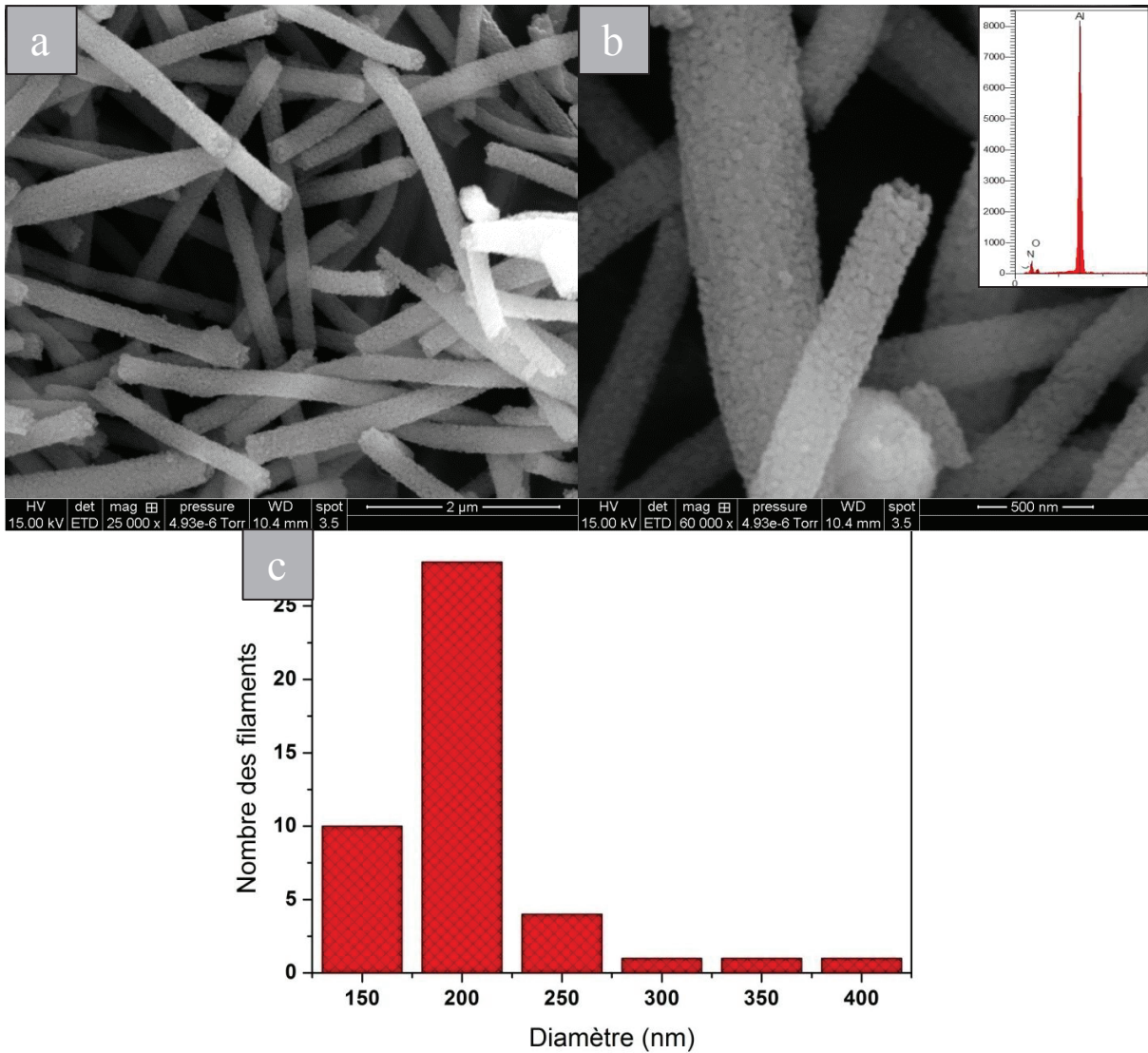


Figure III. 14 : Nanofilaments d'AlN à 1400°C, a) fort grandissement, b) faible grandissement, c) distribution en taille des filaments.

Des traitements de nitruration ont aussi été effectués à une température de 1450°C dans le but de vérifier si une légère modification de la température modifie (ou non) la microstructure finale de l'AlN. Ces traitements ont été faits à l'université nationale de Yokohama au Japon sous la supervision du professeur Junichi Tatami. On ne remarque pas de modification significative de la morphologie des filaments (figure III.15). Leur nanostructure sera présentée dans la partie suivante.

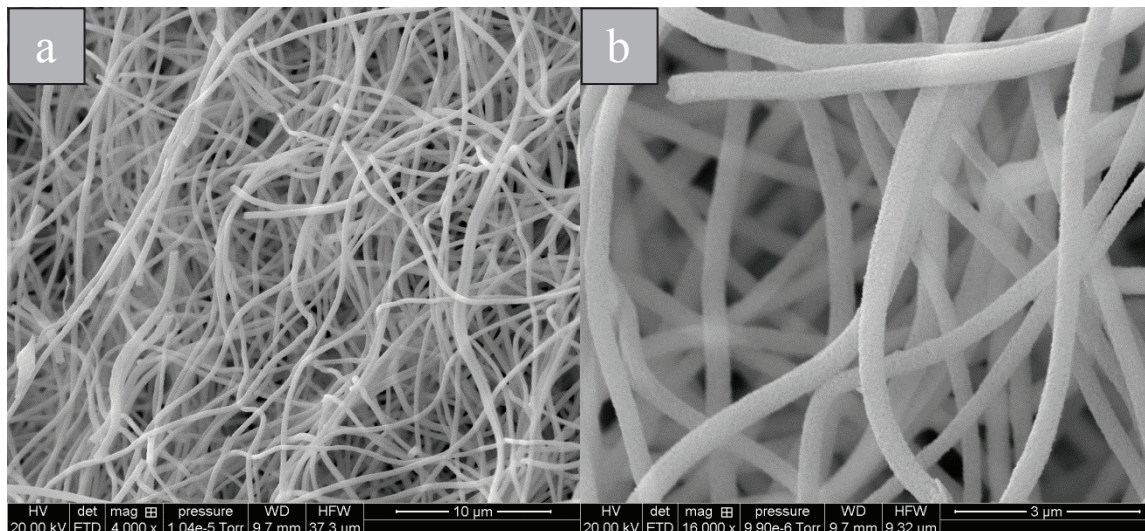
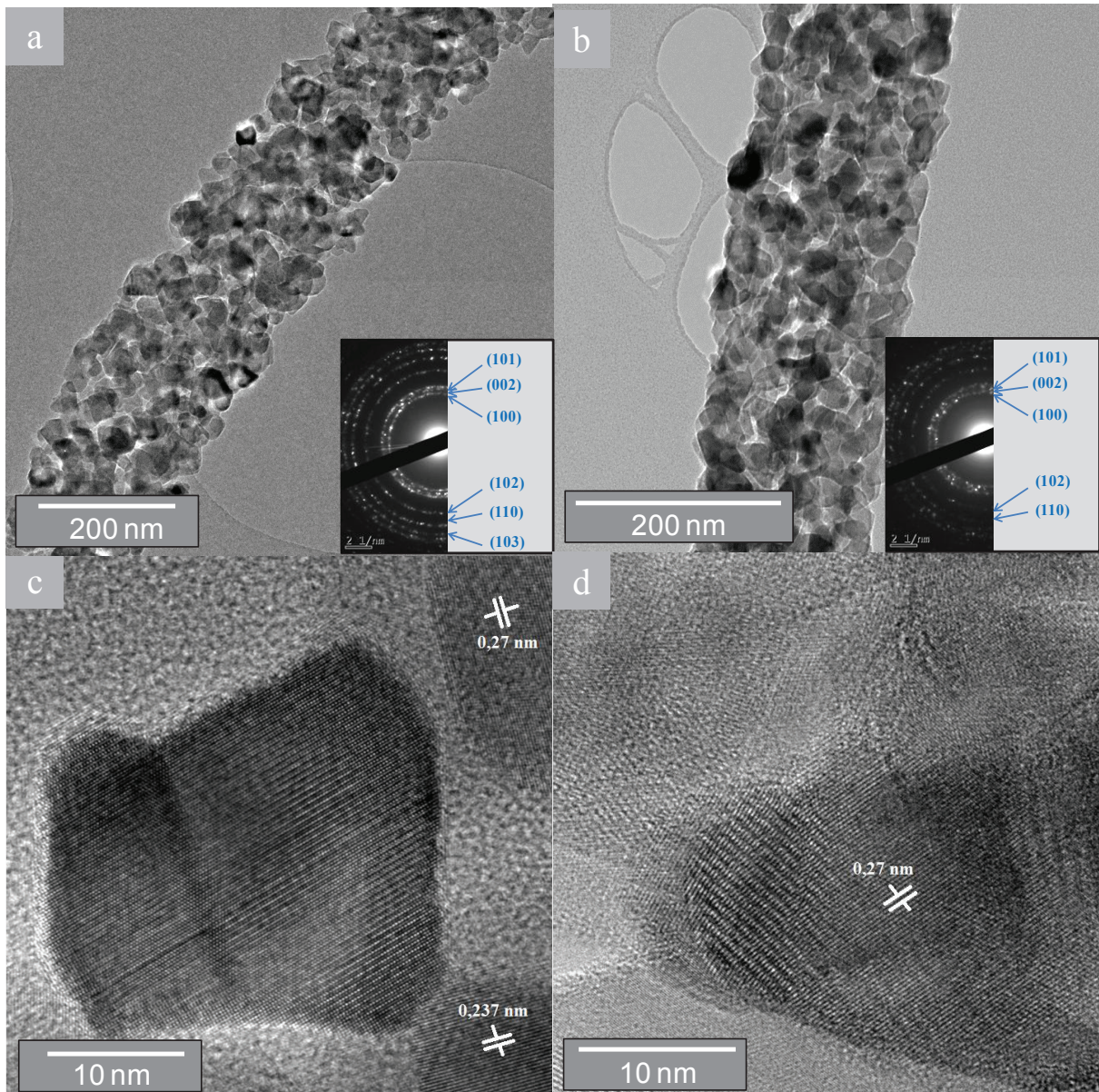


Figure III. 15: Nanofilaments d'AlN à 1450°C, a) faible grandissement, b) fort grandissement.

### 1.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les images de microscopie électronique en transmission montrent une structure accompagnée par une distribution aléatoire des nanocristaux des filaments. La rugosité de surface de ces nanofilaments observée en MEB est également observée en MET (figure III.16 (a)). L'image obtenue en MET en haute résolution des filaments précise la phase cristalline du matériau. La figure III.16 (c) met en évidence la présence des plans cristallins (100) et (101) qui correspondent respectivement aux distances interplanaires 0,269 nm et 0,2368 nm selon la fiche JCPDS (annexe C). Ainsi la figure montre une cristallite ayant une taille de 29 nm, ce qui est très proche de la taille obtenue par DRX (27,24 nm). Les cercles du cliché de diffraction permettent d'identifier la phase AlN. Ils montrent également la polycristallinité de l'échantillon et leur finesse témoigne de sa grande qualité de cristallisation. La vidéo de l'analyse tomographique en MET sur le lien en référence <sup>118</sup> montre la répartition granulaire homogène des cristallites dans le volume des filaments. À 1450°C, l'échantillon traité ne présente pas de grande différence au niveau de la cristallisation. La figure III.16 (b) montre un filament constitué par des petites particules. La figure III.16 (d) montre une cristallite d'une taille égale à 22 nm comparable à celle obtenue en DRX pour le même échantillon. Le plan (100) de l'AlN (annexe C) est aussi présenté. La polycristallinité et la composition de l'échantillon ont été aussi vérifiées par le cliché de diffraction. Une faible couche amorphe remarquée sur la surface des particules pourra expliquer la détection de l'oxygène par EDS surtout que l'enthalpie de l'alumine est plus élevée que celle de l'AlN ce qui peut favoriser la présence des couches oxydes sur la surface des particules d'AlN après mise à l'air <sup>119</sup>.



**Figure III. 16:** Images en MET conventionnel et clichés de diffraction des filaments nitrurés a) à 1400°C, b) à 1450°C, et images MET en mode haute résolution des filaments nitrurés c) à 1400°C et b) à 1450°C.

Il s'agit d'une structure dense en particules ayant une taille moyenne de 27,97 nm à 1400°C (10h) (débit  $\text{NH}_3 = 400 \text{ mL/min}$ ) qui est légèrement inférieure à celle obtenue pour les filaments plus larges où les auteurs utilisent un débit plus important (4L/min)<sup>49</sup>. Le débit d'ammoniac utilisé durant la nitruration semble avoir un effet sur la taille des particules d'après une étude de Chang *et al.*<sup>120</sup> montrant une relation entre la taille des particules qui a tendance à s'agrandir avec l'augmentation du rapport  $\text{NH}_3/\text{Al}$ . Cette étude ne s'applique pas à tout les cas puisque l'on trouve dans la littérature des particules d'AlN faisant  $\sim 47 \text{ nm}$  après nitruration des filaments d'alumine à 1250°C avec un débit de 300 mL/h<sup>117,121</sup>. On peut supposer que la nature du précurseur utilisé a un rôle prépondérant sur la taille des particules après nitruration.

### 1.4. Spectroscopie RAMAN

Pour confirmer les résultats obtenus par DRX et TEM, une étude par spectroscopie Raman a été réalisée (figure III.17). On arrive à distinguer deux pics à  $655\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  qui sont corrélés respectivement au mode vibrationnel  $E_2(\text{High})$  et  $A_1(\text{LO})$  du spectre Raman d'AlN. Le mode  $E_2(\text{High})$  présente un large pic pouvant regrouper aussi les deux modes  $A_1(\text{TO})$  et  $E_1(\text{TO})$  qui pouvaient sortir respectivement à  $610\text{ cm}^{-1}$  et  $670\text{ cm}^{-1}$ <sup>122</sup>. Le mode  $A_1(\text{LO})$  présente aussi un pic large et peut regrouper le pic  $E_1(\text{LO})$  sortant normalement à  $907\text{ cm}^{-1}$ <sup>115,123</sup>. Cet élargissement des pics pourrait être expliqué par l'effet de nanodimension<sup>124,125</sup>.

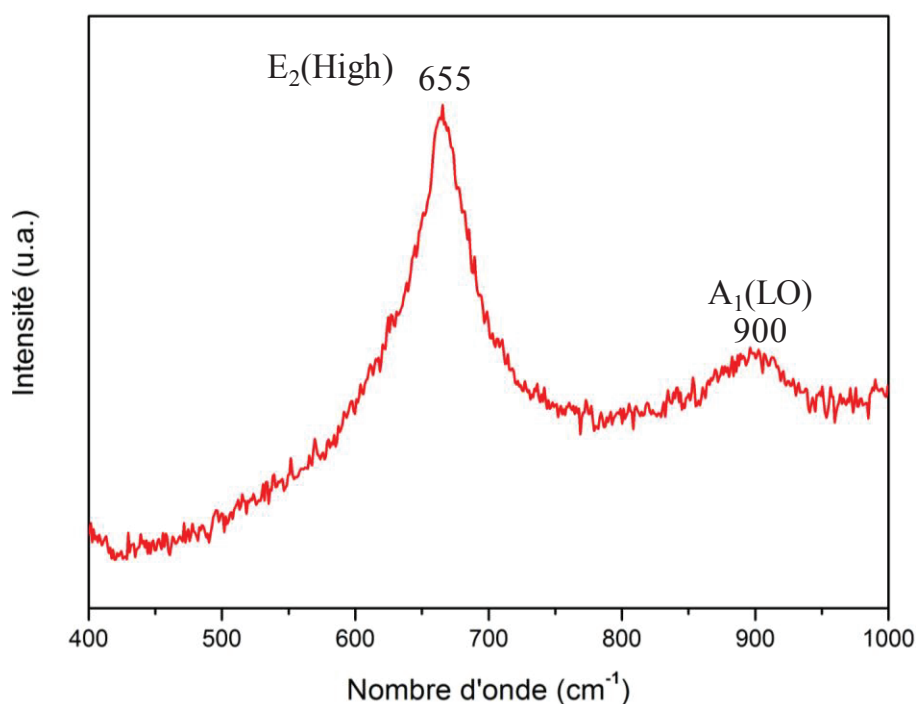


Figure III. 17: Spectre Raman des nanofilaments d'AlN traités à 1450°C.

## 2. Discussion et conclusion

On trouve dans la littérature d'autres types d'alumine nitruré comme le saphir par exemple qui a été largement étudiée dans le but d'être utilisée pour la croissance des nitrures III surtout le GaN<sup>126</sup> et l'InN<sup>127</sup>. La croissance des matériaux III-N sur un substrat de saphir nitruré présente une amélioration au niveau de la morphologie de surface ainsi qu'au niveau de la qualité cristalline de la couche déposée (soit GaN, InN ou AlN)<sup>128,129</sup>. Cette nitruration qui se fait sous ammoniac par deux méthodes principales, plasma sous ultraviolet CVD<sup>130</sup> et par plasma épitaxie par jet moléculaire sous azote<sup>128,131-133</sup>, aboutit à la formation des couches d'AlN avec une épaisseur variant de quelques nanomètres jusqu'à quelques Angströms. L'augmentation de la température n'a pas un effet très significatif sur l'épaisseur

de la couche nitrurée<sup>133</sup>. Pour comparer on voit que la nitruration des surfaces monocristallines comme le saphir est limitée par une épaisseur faible par rapport à celle des filaments d'alumine qu'on a pu nitrurer. Cela pourra être dû principalement à la polycristallinité des filaments qui facilite la diffusion de l'ammoniac entre les particules et améliore leurs conversions en AlN tout en conservant une homogénéité au niveau morphologique et en présentant une bonne qualité cristalline.

Après la conversion des nanoparticules<sup>28,115</sup> et des microfilaments<sup>49,117,121</sup> d'alumine en AlN par la méthode de nitruration directe, cette étude présente pour la première fois la nitruration des nanofilaments d'alumine par une méthode facile à mettre en œuvre. Ces derniers, que l'on a pu obtenir par électrofilage du chlorure d'aluminium et du pentanedionate d'aluminium, présentent pour le deuxième précurseur une structure propre et une stabilité de la phase gamma entre 800°C et 1000°C faisant de ces filaments de bons candidats pour la nitruration.

La nitruration est faite sous NH<sub>3</sub> au delà de 1400°C. Le matériau obtenu, sous forme de nanofilaments, correspond bien avec l'AlN hexagonal. De ce fait cette étude est la première sur la nitruration directe des nanostructures obtenues par électrofilage. Le diamètre est de l'ordre de 200 nm ±50 et il est 20 fois plus faible que celui obtenu par Suehiro *et al.*<sup>49</sup>.



# Chapitre 4:

**Filaments de nitrure d'aluminium par électrofilage simple et par coextrusion.**



Contrairement au chapitre 3, le chapitre 4 concerne l'étude de la voie non oxyde. Il s'agit d'une voie originale permettant d'élaborer des structures 1D d'AlN présentant une haute qualité chimique et dépourvus d'oxygène. Elle consiste à mettre en œuvre la voie dite des polymères précéramiques (voie PDCs, *Polymer-Derived Ceramics*) bien maîtrisée par le laboratoire des multimatériaux et interfaces (LMI). Le poly(N-ethylimino)alane est ici utilisé comme précurseur d'aluminium. Il est directement inséré dans la solution à électrofiler. On montre dans ce chapitre les différents résultats obtenus par la méthode d'électrofilage simple, puis dans un second temps en utilisant la technique d'électrofilage en coextrusion pour des raisons qui seront explicitées un peu plus loin dans ce chapitre.

## I. Filage simple

Il est important de noter que des tests de rhéologie n'ont pu être effectués sur les solutions concernées pour les deux raisons suivantes. La première est que les solvants utilisés sont trop volatiles pour permettre une mesure de visco-élasticité cohérente. La seconde raison est liée à la forte réactivité du poly(N-ethylimino)alane avec l'air, et surtout l'humidité.

### 1. Élaboration des microfilaments

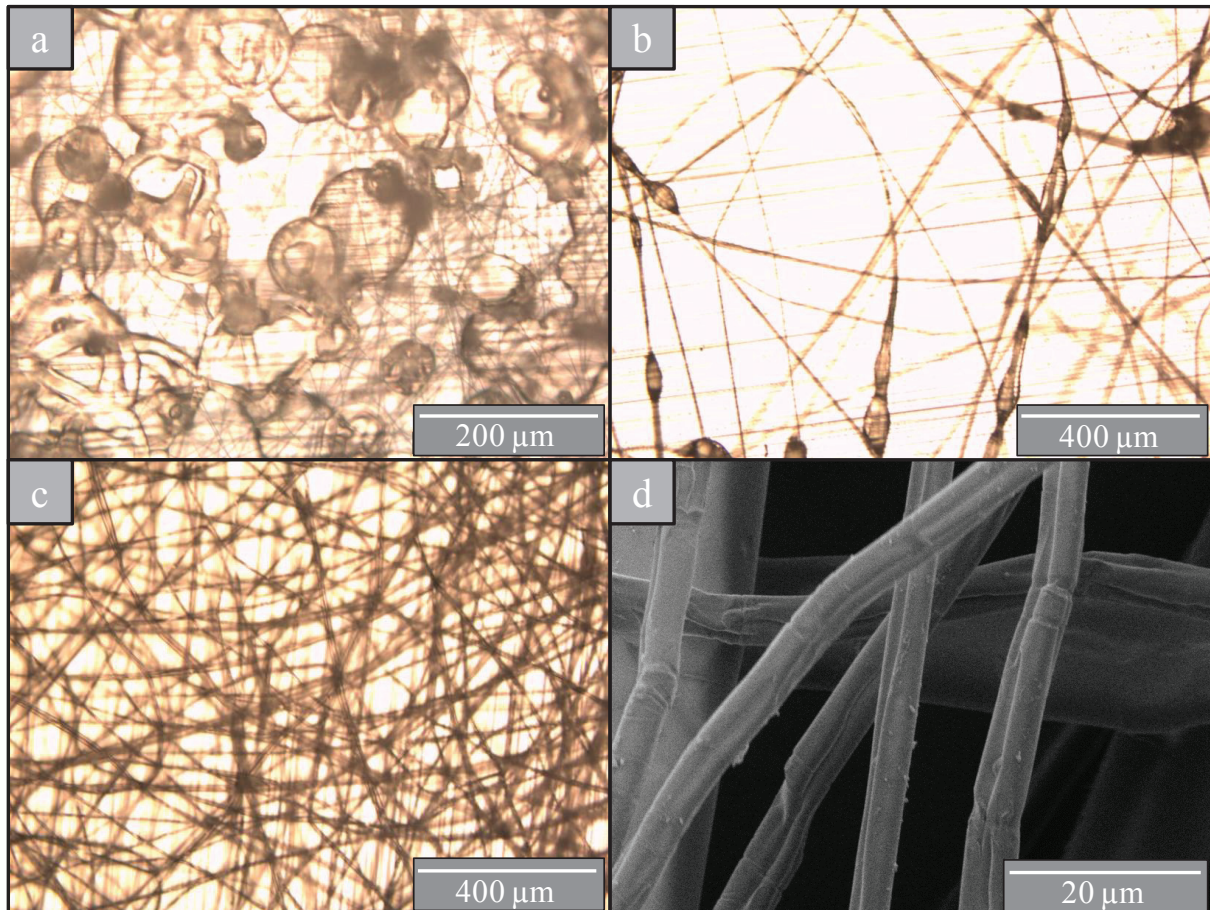
Pour assurer une filabilité à la solution du précurseur, il nous a fallu trouver un polymère filable et ne contenant pas d'oxygène et soluble dans les mêmes solvants que le précurseur, le choix s'est facilement resserré autour du polystyrène avec lequel nous avons débuté nos expériences. Comme auparavant, des tests préalables d'optimisation des conditions d'électrofilage sont effectués sur la solution contenant le polymère filable (ici le polystyrène) seul.

#### 1.1. Électrofilage du polystyrène seul

L'électrofilage du polystyrène (PS) seul dissous dans du chloroforme se fait sous air. Pour une concentration massique de 10% de PS dans du chloroforme, les résultats d'électrofilage montrent que des gouttes sont éjectées sur la cible (figure IV.1 (a)). En augmentant la concentration massique à 15%, on commence à former des filaments bien que ces derniers contiennent des « perles » (« beads » en anglais) (figure IV.1 (b)). Pour une concentration massique de 20%, la morphologie des filaments obtenus est beaucoup plus homogène (figure IV.1 (c)) et semble exempte de défauts. Ce phénomène de formation progressive de filaments en augmentant la concentration du polymère filable, déjà mentionné dans le chapitre 1 (paragraphe III.2.2.1 (a)), est lié à la visco-élasticité de la solution, elle-même directement liée à la concentration du polymère et à sa masse moléculaire. L'image

MEB du même échantillon (figure IV.1 (d)) montre une morphologie spéciale en forme de bande étirée ou « filament double ».

Pour les expérimentations suivantes, utilisant le polystyrène comme polymère, c'est la concentration massique de 20% en polystyrène qui a logiquement été conservée.



**Figure IV. 1 : Images de microscopie optique des solutions de polystyrène dans du chloroforme électrofilées avec différentes concentrations : a) 10%, b) 15%, c) 20% ; d) Image MEB du polystyrène dans du chloroforme électrofilé avec une concentration de 20%.**

Selon une étude de l'équipe du professeur Reneker.<sup>134</sup> une telle structure de filaments double pourrait être expliquée par la pression atmosphérique qui force les filaments à s'aplatir durant l'évaporation du solvant dans certaines conditions de viscosités (figure IV.2 (a)). Les filaments prennent une forme elliptique après ce phénomène (figure IV.2 (b)) avant de s'aplatir sous forme de ruban. Parfois (comme dans le cas du polystyrène), la rigidité et la répulsion des charges de la structure limitent la formation des rubans plat et favorise l'obtention des filaments doubles<sup>134</sup> (figure IV.2 (c)). Nous ne sommes pas parvenus à éviter la formation de ce type de structures dans les conditions de filage que nous avons jugées comme étant acceptables.

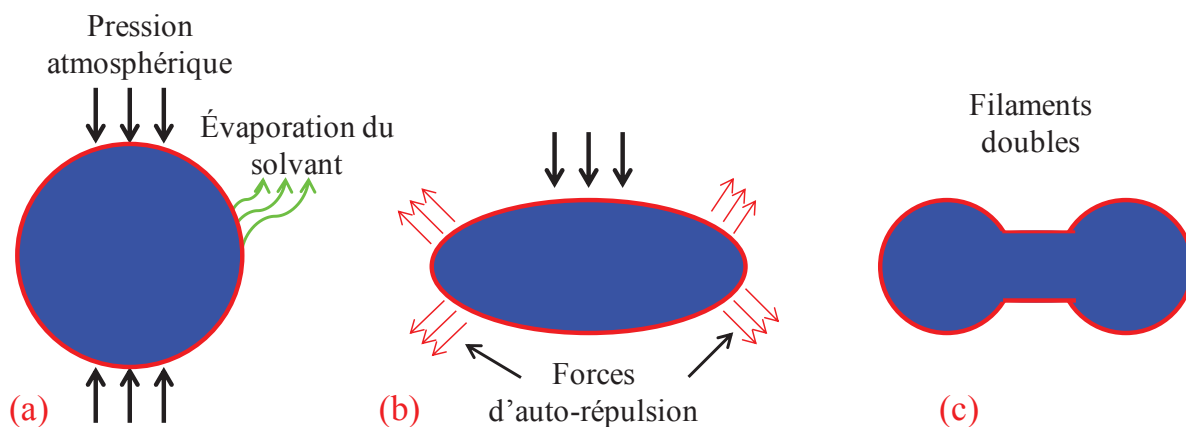


Figure IV. 2: Schéma décrivant la formation des structures de filaments doubles.

### 1.2. Électrofilage avec le précurseur

La solution initiale injectée dans la seringue contient une quantité de précurseur respectant le rapport massique précurseur/polystyrène = 0,1. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une distance de 5 cm, une tension de 12 kV et un débit égal à 1 mL/h. La figure IV.3 montre les structures obtenues par électrofilage qui correspondent à des filaments collés deux à deux de façon à former des filaments doubles de surface très lisse, et de diamètre moyen de 5  $\mu\text{m}$  pour chaque filament.

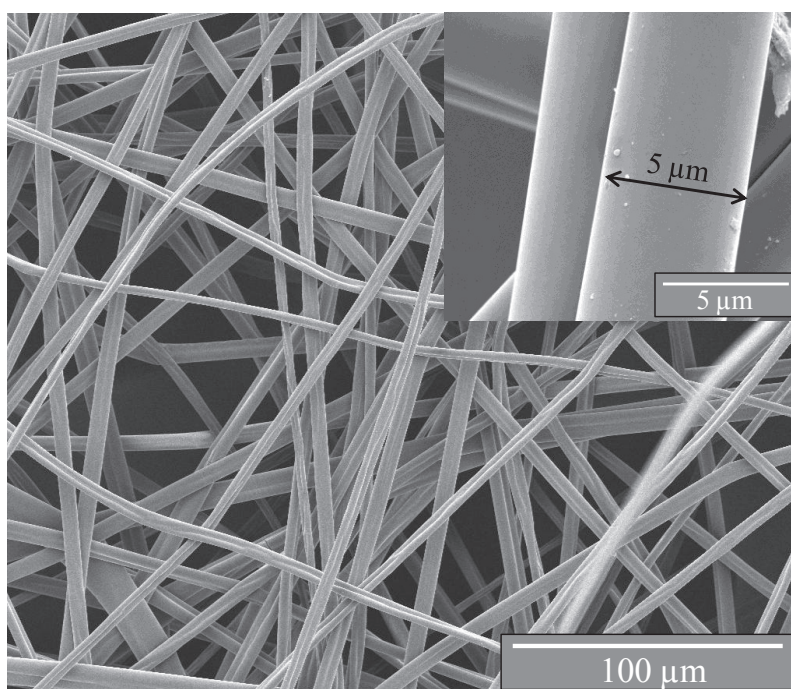


Figure IV. 3 : Filaments obtenus par électrofilage du précurseur d'Al avec du polystyrène dans du chloroforme.

Les filaments polymères sont convertis en céramique par un traitement thermique sous flux d'ammoniac jusqu'à 1000°C pour une 1h, avec une rampe à 1°C/min en conservant toujours le palier d'une heure à 50°C (chapitre II.2.2.2). La figure IV.3 montre que les

filaments après traitement à 1000°C conservent leur morphologie (structure de filament double). On remarque une rugosité apparente sur la surface de ces filaments qui pourrait se former lors de la décomposition du polystyrène, le mélange PS/précurseur étant considéré homogène au départ au sein des filaments. Le diamètre d'un filament unique est de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$  ce qui peut faire une largeur de 6  $\mu\text{m}$  pour deux filaments collés entre eux. On remarque que la forme des doubles filaments est légèrement différente lorsque les filaments comportent du précurseur. En effet, les deux parties cylindriques semblent collées l'une à l'autre dans ce cas alors qu'elles sont séparées par une fine bande lorsque la solution est électrofilée en l'absence de précurseur. Cela correspondrait à une forme intermédiaire entre les figures IV.2 (b) et (c). Nous pouvons penser que 2 paramètres peuvent modifier le comportement de la solution pendant l'électrofilage :

- la présence de précurseur.
- la nature de l'atmosphère de filage.

Tout d'abord, le précurseur étant un solide soluble, l'évaporation (même partielle) du solvant lors du filage conduit à la précipitation du précurseur dans le filament. Il est fort probable que cette matière sèche rende davantage rigide le filament contenant également le PS et limite fortement le déplacement des chaînes de PS au sein même du volume des filaments pourrait éviter à la forme elliptique (figure IV.2 (b)) d'évoluer vers la forme finale présentée sur la figure IV.2 (c).

La nature de l'atmosphère peut également jouer un rôle puisque les filaments de PS ont été extrudés sous air alors que ceux contenant de l'aluminium l'ont été en boîte à gants sous  $\text{N}_2$ . Une étude de Du *et al.* en 2013<sup>135</sup> montre une relation entre le taux d'humidité et la formation de rubans ou de doubles filaments, il montre des structures de filaments doubles obtenues pour des faibles taux d'humidité. La formation de ces structures a été expliquée par l'interaction synergique de l'instabilité de flexion du jet électrofilé, et la rigidité des matériaux polymère au cours du procédé. Une autre étude<sup>136</sup> montre que le diamètre des filaments obtenus sous un taux d'humidité réduit est beaucoup plus large que celui des filaments électrofilés sous un taux d'humidité élevé.

Une analyse EDS (figure IV.4) a été faite sur ces filaments traités à 1000°C et montre la présence d'aluminium avec un pourcentage atomique de 38%, d'azote à hauteur de 29% et une quantité d'oxygène de 26% provenant principalement de l'oxydation de l'échantillon durant son transfert à l'intérieur de la chambre du MEB. La même analyse fait donc ressortir

environ 7% de carbone, présent dans le scotch carbone qui permet de maintenir l'échantillon sur le support d'observation. À cette température, les filaments ne montrent pas une grande stabilité thermique sous air et ils sont facilement altérés par la présence d'oxygène. À titre de comparaison, les nanofilaments d'AlN traités à 1400°C obtenus par la voie oxyde (chapitre 3) présentent une meilleure stabilité à l'air, sans doute en raison de leur meilleure cristallisation au-delà de 1400°C.

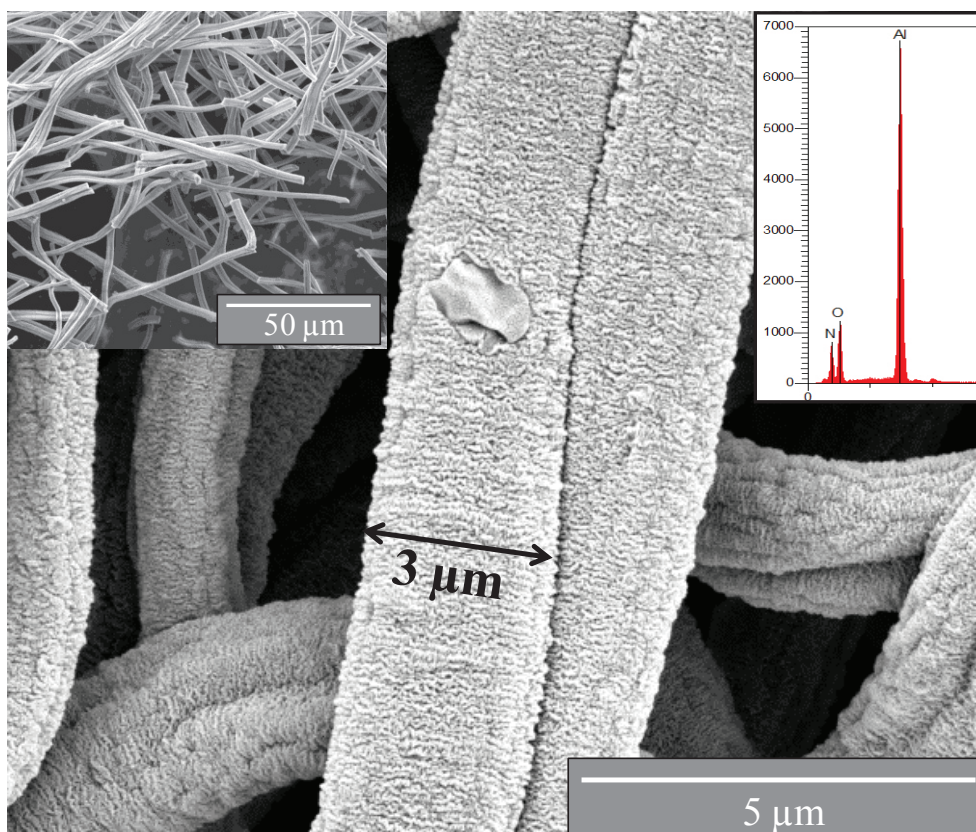


Figure IV. 4: Filaments (PS + précurseur d'Al) traités à 1000°C sous  $\text{NH}_3$ .

Ne parvenant pas à atteindre une dimension submicronique pour les filaments à base de PS, quelques tests ont été dédiés à l'étude du filage avec du styrène. L'idée de départ était de filer le styrène en même temps qu'il polymérise de manière à travailler avec des viscosités de solution plus faibles et essayer de fabriquer plus facilement des filaments submicroniques. La réaction de polymérisation étant relativement lente (malgré la présence d'amorceur de polymérisation), il n'a pas été possible de filer cette solution. L'ajout d'une faible quantité de PS dans la solution n'a pas permis de résoudre le problème d'extrusion, et la forte volatilité du styrène, jouant le rôle de solvant dans ce cas, perturbe considérablement la stabilité du jet à la pointe de l'aiguille.

Cette approche, pourtant originale, n'a pas été explorée davantage compte tenu des difficultés rencontrées.

### 1.3. Discussion

Pour mieux comprendre l'obtention d'une taille micronique des filaments d'AIN (diamètre variant entre 3 et 6 $\mu\text{m}$ ), on trouve dans la littérature que le polystyrène a été principalement utilisé soit avec le DMF seul<sup>137,138</sup> soit avec un mélange THF-DMF<sup>139-141</sup> comme solvants durant les expérimentations d'électrofilage. En utilisant le DMF seul comme solvant, Kim *et al.* en 2005<sup>142</sup> ont obtenu des filaments faisant un diamètre variant entre 3,3 et 9,8  $\mu\text{m}$  en indiquant que cette taille est due à une mauvaise évaporation du solvant des filaments. Demir *et al.* en 2010<sup>138</sup> ont pu réduire ce diamètre à 6,19  $\mu\text{m}$  en maîtrisant mieux les paramètres d'électrofilage. En utilisant un mélange des deux solvants THF-DMF, on trouve que le diamètre des filaments se réduit pour atteindre des valeurs submicroniques pour la première fois pour des filaments du polystyrène<sup>139-141</sup>.

Une étude récente de Liu *et al.*<sup>139</sup> montre la possibilité d'obtenir des structures de polystyrène homogènes en surface avec un diamètre de 200 nm en utilisant un rapport volumique THF-DMF égale à 1. Les auteurs ont également identifié pour un rapport supérieur à 2, la formation d'une structure double des filaments ressemblant à celle que nous avons obtenue. D'après les auteurs, la formation de cette structure est due à l'évaporation du THF, favorisant la formation d'espaces vides (lacunes) sur la surface des filaments qui ont tendance à s'allonger longitudinalement et à se solidifier. Ce phénomène a été également observé avec l'utilisation du THF seul<sup>142,143</sup> et avec un mélange acétone-DMF<sup>137</sup> où l'acétone est le solvant volatil dans ce cas. Cette explication pourrait aussi s'appliquer dans notre cas surtout du fait que l'on utilise un solvant très volatile (le chloroforme).

Au cours de cette étude, des tests ont été effectués avec le DMF malheureusement sa réactivité chimique avec le précurseur, même faible, ne permet pas de réaliser un filage stable. De ce fait, nous nous sommes dirigés par la suite vers un polymère filable autre que le PS, mais restant soluble dans le même type de solvant que le précurseur. Notre choix s'est porté sur le Kraton® qui est un copolymère dérivé du polystyrène et du butadiène (cf Chapitre 2). Il est connu pour ses propriétés d'auto-organisation dans des conditions spécifiques pour former des cylindres ou des lamelles de dimension nanométrique. Le challenge ici était de vérifier si des structures originales d'AIN pourraient être obtenues à partir de ce tri-block styrène-butadiène-styrène (SBS).

## 2. Élaboration des microtubes

La filabilité du Kraton a pu être testée dans plusieurs solvants : THF, butanone, toluène et chloroforme sachant que ce copolymère est soluble dans chacun d'eux<sup>144</sup>.

### 2.1. Électrofilage du Kraton

En premier lieu, les conditions testées n'ont pas permis de filer le Kraton lorsqu'il est solubilisé dans le butanone, ou encore dans le toluène. En effet quels que soient les paramètres étudiés, seules des gouttes sont présentes sur la cible. La très faible conductivité électrique du toluène, (constante diélectrique  $\epsilon = 2,4$ ) peut être problématique ici (absence de filabilité). Si la conductivité électrique est trop faible, la solution présente une faible concentration de charges empêchant la formation du jet. Par comparaison, la constante diélectrique du toluène est deux fois plus petite que celle du chloroforme ( $\epsilon = 4,8$ ).

Pour le THF ( $\epsilon = 2,2$ ) sa faible conductivité a pu être compensée par une augmentation de la concentration du Kraton (augmentation de la visco-élasticité). 20% massique de Kraton dans le THF suffisent pour produire des filaments de qualité correcte. À 17% les filaments ont tendance à se souder au niveau des points de contact ce qui est certainement dû à la présence résiduelle de solvant lorsque les filaments atteignent la cible.

En ce qui concerne le chloroforme, qui possède une conductivité plus importante que le THF, une concentration massique de 17% de Kraton semble suffisante pour obtenir des filaments homogènes, sans « jointement » au niveau des points de contact. Cela est certainement lié à une évaporation suffisante du solvant lors de l'électrofilage. Pour la suite de l'étude, c'est le chloroforme qui a été choisi comme solvant pour la solution de filage.

La figure IV.5 montre l'homogénéité des filaments de Kraton filés à partir d'une solution contenant du chloroforme, avec les paramètres optimaux (10 cm, 10 kV et 1 mL/h). Les filaments possèdent un diamètre important d'environ 10 à 20  $\mu\text{m}$ . Quelles que soient les conditions qui ont été testées, les diamètres de filaments restent dans ce cas de l'ordre de 10 à 15  $\mu\text{m}$ .

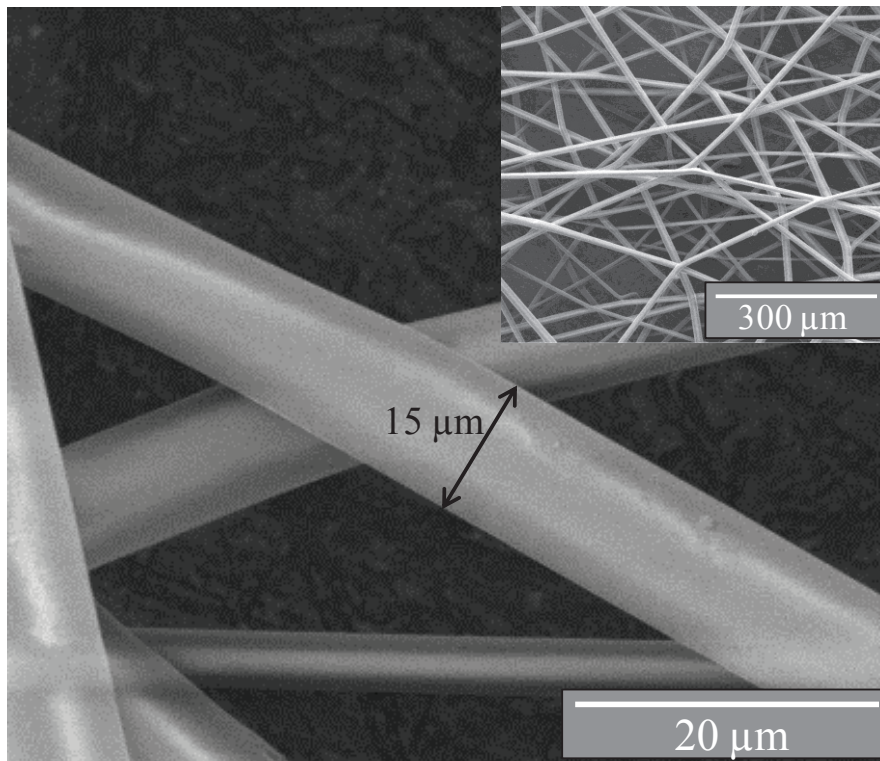


Figure IV. 5 : Images MEB des filaments obtenus avec une concentration massique égale à 17% de Kraton dans le chloroforme.

## 2.2. Électrofilage avec le précurseur

Les paramètres d'électrofilage de la solution du précurseur d'AlN avec le Kraton et le chloroforme ont été optimisés pour avoir une distance de 10 cm, une tension de 12 kV et un débit de 1 mL/h. En comparaison avec les conditions de filage du copolymère seul, le champ électrique a été légèrement augmenté en présence du précurseur (augmentation de 0,2 kV/cm). L'échantillon présente une distribution en taille au moins bimodale, avec des diamètres d'environ 800 nm et d'autres variant de 2 à 5 µm. Il y a donc une nette diminution du diamètre des filaments lorsque le Kraton est électrofilé en présence du précurseur. Nous tenterons de comprendre pourquoi dans la partie 2.5.

Pour un fort grandissement (figure IV.6), nous pouvons observer des rainures sur la surface de l'échantillon. L'utilisation d'une solution à base de chloroforme conduit dans ce cas à la formation d'une rugosité de surface qui se forme lors de l'électrofilage dans une atmosphère dépourvue d'humidité. En l'absence du précurseur précéramique, et dans les mêmes conditions de filage, les filaments sont lisses en surface et cela peut être essentiellement dû à l'évaporation du solvant et d'un problème de miscibilité entre le précurseur et le Kraton qui est non apparent lors de la préparation de la solution. Ceci semble

modifier la structuration de surface des filaments. Une explication plus fine sur l'origine de cette fine croûte de surface sera proposée un peu plus loin dans ce chapitre (paragraphe 2.4).

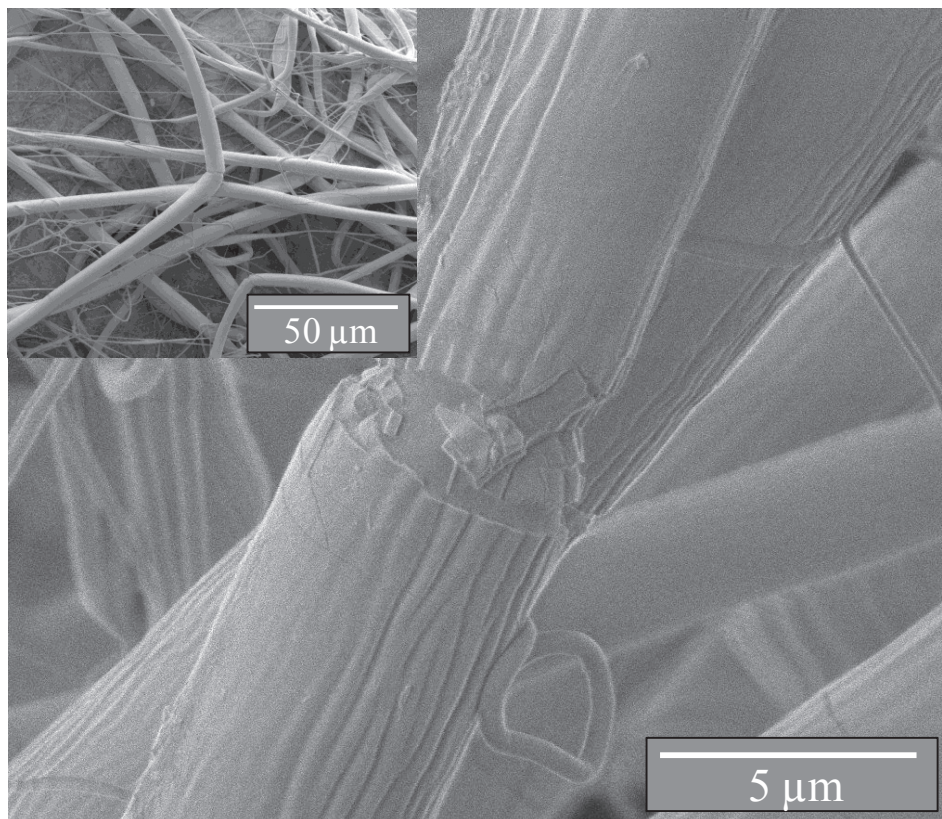


Figure IV. 6: Images MEB des filaments de précurseur d'Al+Kraton.

### 2.3. Conversion Polymère-céramique

La conversion des filaments en AlN a été étudiée pour des traitements thermiques se déroulant sous ammoniac dans le but de convertir en céramique le précurseur d'aluminium et de favoriser la décomposition du copolymère. Des tests préliminaires effectués sous azote jusqu'à 1000°C montrent la présence d'un résidu noir liée au carbone, tandis que sous ammoniac l'échantillon traité est de couleur blanche, présumant de l'élimination d'une grande partie du carbone.

D'après les images MEB, on s'aperçoit assez nettement que les structures formées sont des tubes (figure IV.7) et non des filaments, et possèdent un diamètre externe qui semble identique à celui des filaments bruts de filage (800 nm et entre 2 et 5 µm). La surface externe des tubes présentent le même type de rainures avant et après traitement thermique ce qui semble indiquer que la couche de surface dans les filaments polymères est principalement composée de précurseur d'aluminium, d'autant que l'épaisseur de la paroi des tubes est faible ce qui pourrait correspondre à la faible quantité d'aluminium dans le filament polymère.

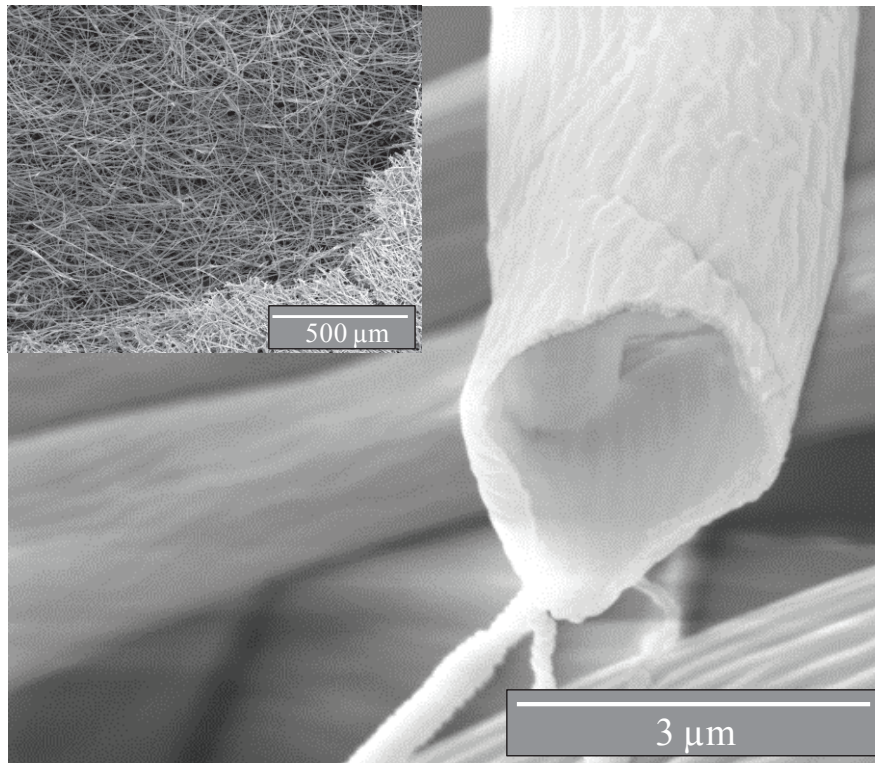


Figure IV. 7: Images MEB des tubes d'AlN obtenus avec un palier d'une heure à 50°C.

#### 2.4. Mécanisme de formation des tubes

La figure IV.8 montre la courbe ATG du Kraton seul traité sous ammoniac jusqu'à 1000°C. On observe une décomposition de masse rapide entre 320°C et 470°C. Lorsqu'une température de 1000°C est atteinte, une perte de masse de 96% et non pas de 100%. La nacelle contient alors un faible résidu gris clair qui est probablement du carbone n'ayant pas réagi.

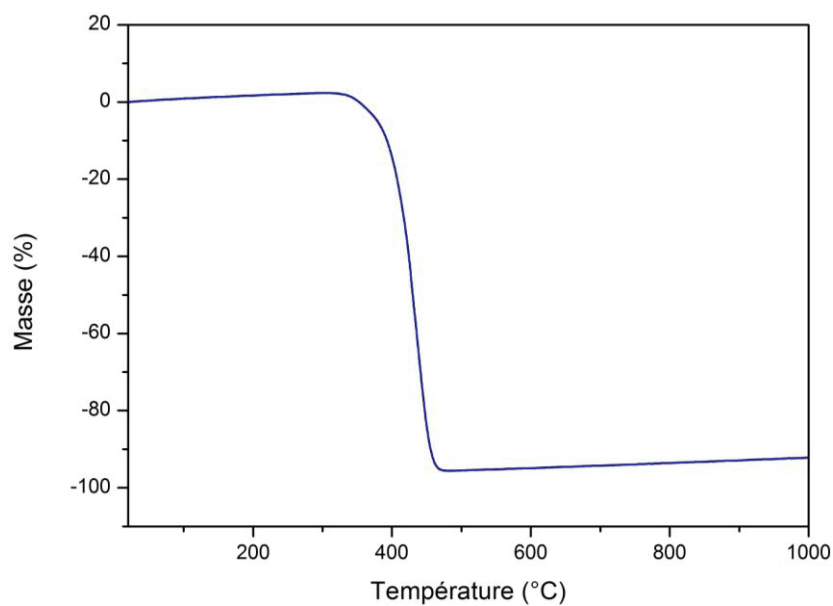


Figure IV. 8: Spectre ATG sous NH<sub>3</sub> du Kraton sous forme de gros grains.

Pour essayer de mieux comprendre le phénomène d'obtention des tubes et non pas des filaments, des traitements thermiques sous ammoniac ont été faits à des températures de 300°C et 500°C, les températures entre lesquelles a lieu la décomposition du Kraton.

À 300°C, la matière présente à l'intérieur des filaments commence à sortir par des fissures présentes à la surface des filaments polymères (figure IV.9 (a)). Des analyses EDS réalisées sur la partie intérieure des filaments montrent une présence importante du carbone avec une faible présence d'aluminium (figure IV.9 (b)). Des pourcentages atomiques de 86,79% pour le carbone, 0,64% pour l'aluminium et 9,37% pour l'oxygène ont été détectés (il reste également des traces de chloroforme). Ce carbone correspond principalement au Kraton localisé à l'intérieur des filaments. Sur la partie externe (« croûte »), le spectre EDS montre une présence plus importante d'aluminium (5,73%) et d'oxygène (32,71%) (figure IV.9 (c)). Cela permet de confirmer que le précurseur d'aluminium utilisé dans ce cas se positionne en surface des filaments. Sa présence semble être décelée dans la partie intérieure (Kraton) mais il n'est pas exclu que le faisceau d'électron interagisse également avec la surface compte tenu de la taille du volume sondé et du faible numéro atomique des éléments détectés.

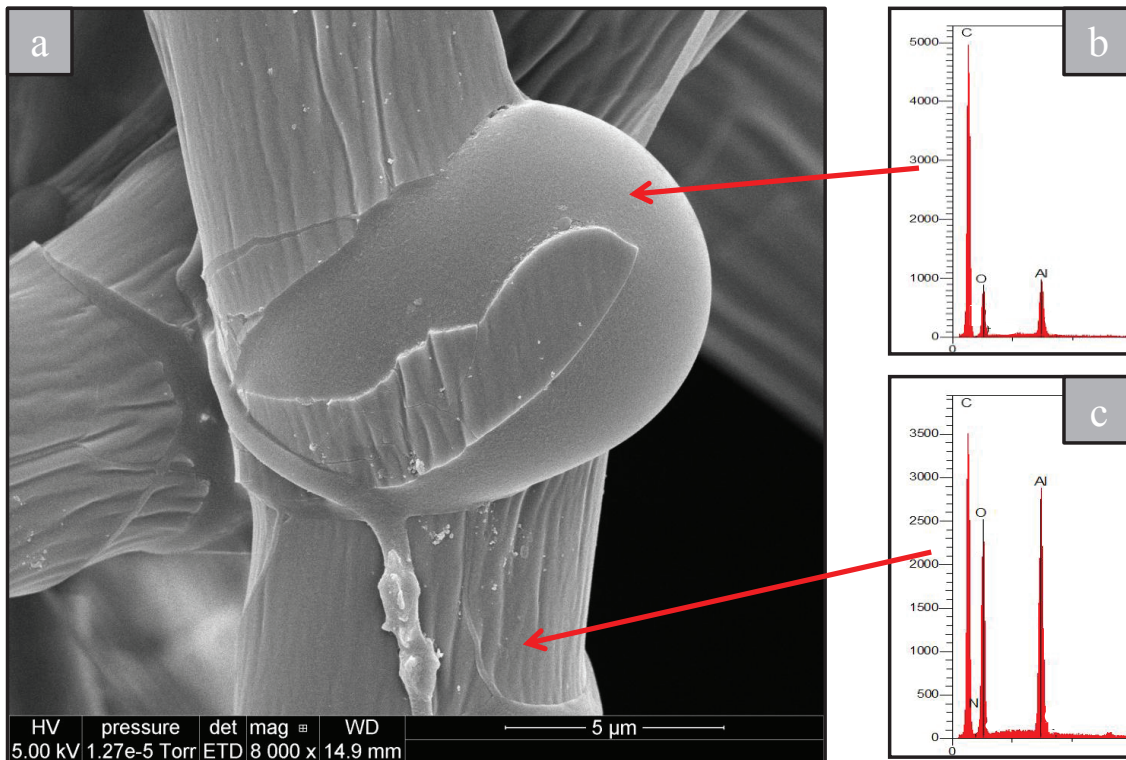


Figure IV. 9: Filaments traités à 300°C (a), spectre EDS: partie intérieure (b), partie supérieure (c).

Nous avons voulu comprendre si cette non miscibilité des deux polymères correspondait à un état stable ou non de la matière. Pour cela, un test a été fait dans la boîte à gants en déposant sous forme d'un film sur un substrat de silicium de la solution contenant le

Kraton et le précurseur. Après séchage, le film obtenu est ainsi décollé du substrat, coupé à froid (température de l'air liquide) et déposé sur un support MEB de manière à réaliser une observation en coupe. La face qui était en contact avec le substrat apparaît en bas sur l'image MEB de la figure IV.10 (a). Le dépôt paraît homogène et une couche superficielle semble s'être formée. Une analyse cartographique a par la suite permis de montrer la répartition des éléments chimiques sur cette surface (figure IV.10 (b)). La présence du carbone (couleur rouge) sur la partie basse de l'échantillon est très claire alors que la partie supérieure correspond uniquement à la présence de l'aluminium (couleur bleu). Il faut noter que la tâche bleu sur la gauche de l'image représente un bord de l'échantillon, il ne s'agit pas dans ce cas d'une zone pour laquelle l'aluminium pénétrerait dans le Kraton. Ce test nous permet de conclure qu'à partir de cette solution, le précurseur a toujours tendance à se localiser à l'interface filament/air ce qui explique le phénomène d'obtention des tubes et non pas des filaments après les traitements thermiques.

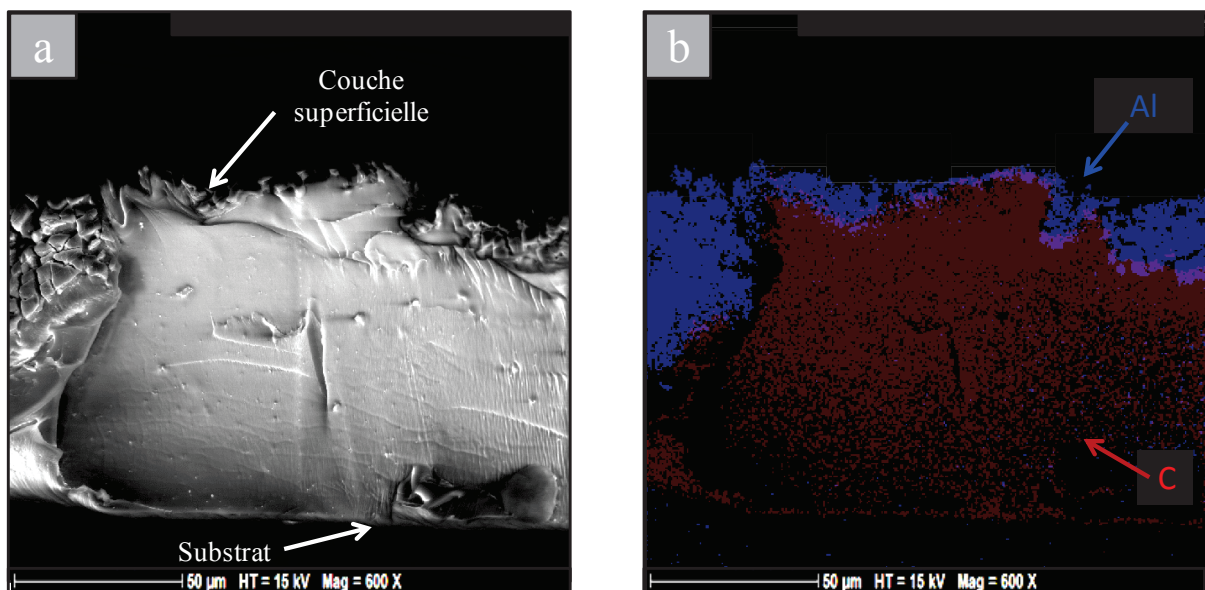


Figure IV. 10: Coupe longitudinale du film de la solution polymère (Kraton+précurseur d'Al): a) photo MEB, b) analyse cartographique.

Des mesures de tension de surface ont été réalisées pour vérifier si ce comportement était lié à cette grandeur. Le solvant seul (chloroforme) donne une valeur de 26 mN/m alors que la solution chloroforme+Kraton à 17% donne à une valeur de 36 mN/m. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir une valeur fiable de tension de surface pour la solution contenant l'aluminium à cause de la forte sensibilité à l'air du précurseur.

Le traitement thermique à 500°C sous NH<sub>3</sub>, juste après la décomposition du Kraton (d'après le graphe d'ATG du Kraton), aboutit à l'obtention des tubes (figure IV.11 (a)) confirmant les résultats déjà obtenus. Une analyse EDS (figure IV.11 (b)) montre la présence principale d'aluminium et d'oxygène (quantité d'oxygène liée à l'oxydation de l'échantillon lors de sa mise à l'air et du scotch carbone du support MEB).

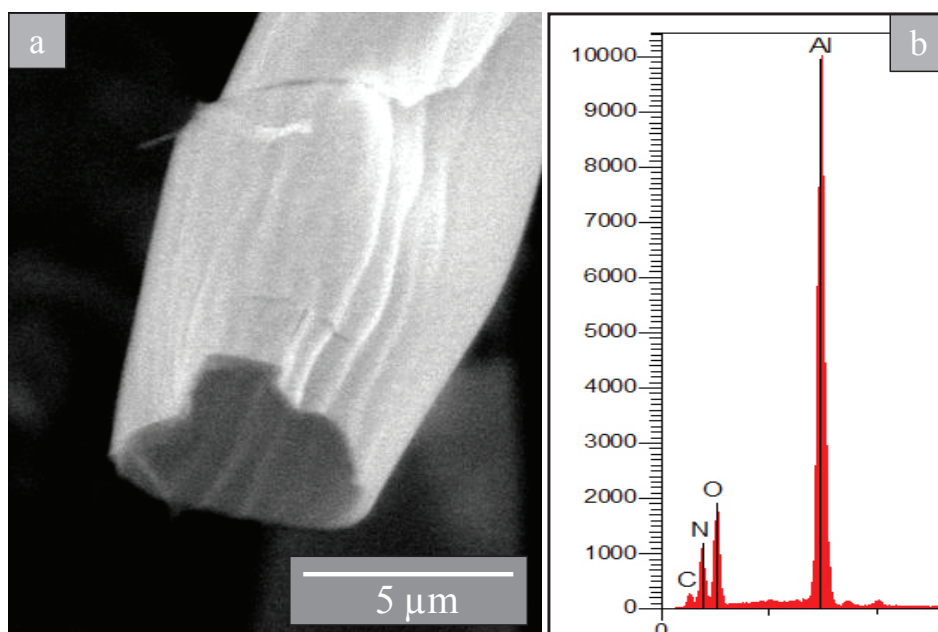


Figure IV. 11: Filaments traités à 500°C, a) Image MEB, b) Analyse EDS.

### 2.5. Diminution du diamètre des filaments de Kraton en présence de poly(N-ethylimino)alane

En comparant les images MEB des filaments de Kraton pur (figure IV.5) et de Kraton + précurseur d'Al (figure IV.6), nous avons noté une différence de diamètre 3 fois plus faible en ajoutant le précurseur. Il est fort possible que la diminution du diamètre en présence de précurseur soit liée au fait que ce dernier, se positionnant en périphérie du filament, joue un rôle de barrière à l'évaporation du solvant (chloroforme) lors de l'électrofilage. Dans ce cas, le filament sècherait moins rapidement durant son « vol » entre la pointe de l'aiguille et la cible ce qui pourrait permettre un étirage plus important de la solution. Il ne faut également pas omettre que le champ électrique est plus élevé de 0,2kV/cm en présence de précurseur ce qui peut également favoriser une légère diminution de diamètre des filaments polymères.

L'épaisseur de la paroi observée sur la figure IV.11 (a) correspond à l'épaisseur théorique calculée qui est de l'ordre de 80 nm. Ce calcul tient compte de la teneur en aluminium dans la solution de départ, et est basé sur l'hypothèse qu'il n'y a pas de variation du diamètre externe du microfilament pendant le traitement thermique, et que le retrait

longitudinal est négligeable devant le retrait radial (Annexe D). À noter que le diamètre des filaments avant traitement est conservé après leur traitement à 1000°C (figure IV.12).

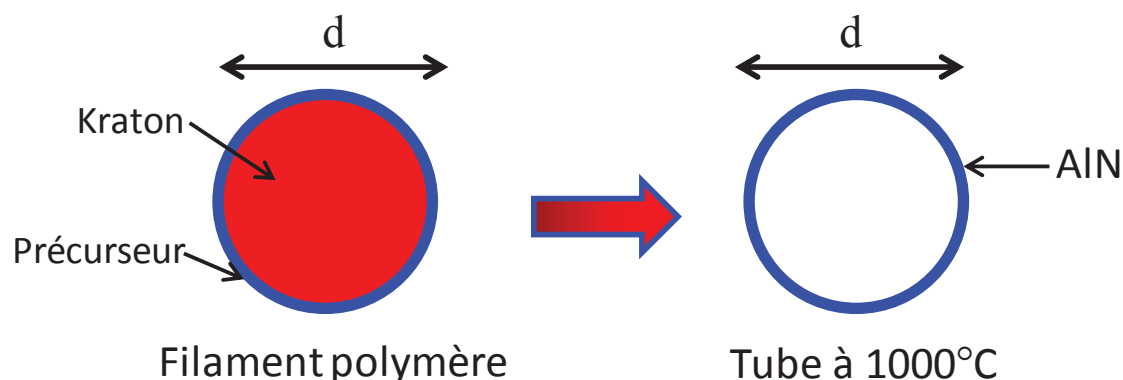


Figure IV. 12: Schéma montrant la section des filaments avant et après traitement.

Nous venons de voir que la présence de précurseur dans la solution à électrofiler permet de favoriser une diminution du diamètre des filaments. Mais cette diminution n'est pas suffisante pour atteindre l'échelle nano. C'est pourquoi nous avons cherché à essayer de diminuer davantage cette taille en modifiant la conductivité électrique de la solution à électrofiler, en ajoutant un sel conducteur.

## 2.6. Conductivité électrique de la solution

La conductivité électrique a un rôle important sur la filabilité de la solution. Un sel conducteur soluble dans le chloroforme, le tetrabutylammoniumtetrafluoroborate ( $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{BF}_4))$ ) a été utilisé. La conductivité de la solution a été mesurée en augmentant la teneur du sel dans la solution. La relation entre la conductivité de la solution et la teneur en sel conducteur dans la solution est presque linéaire selon le graphe de la figure IV.13. Au delà d'une teneur de 17 mg de sel par mL de solution (équivalent à  $75 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), la solution se sature (limite de solubilité) et prend une couleur blanche. Cela signifie que bien qu'il soit encore possible d'augmenter la conductivité électrique au-delà de  $75 \mu\text{S}/\text{cm}$ , la solution contient des particules de sel précipitées.

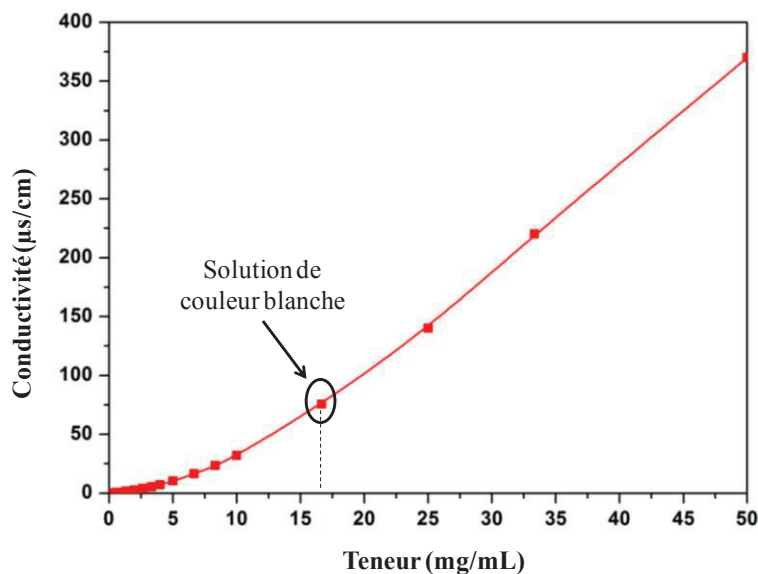


Figure IV. 13: Courbe représentant la variation de la conductivité en fonction de la concentration en sel conducteur dans la solution.

La (figure IV.14 (a)) montre une photo de microscopie optique des filaments polymères électrofilés ( $d=5\mu\text{m}$ ,  $T=10\text{kV}$ , débit=  $1\text{mL/h}$ ), les filaments ne semblent pas posséder de défauts. En ajoutant du sel conducteur pour obtenir une teneur de  $12\text{ mg/mL}$  (en-dessous de la limite de solubilité), les résultats montrent une grande hétérogénéité des filaments obtenus avec un changement net de leur morphologie et une importante présence de gouttes sur la cible (figure IV.14 (b)).

Dans la littérature, différents articles mentionnent l'utilisation de sels conducteurs dans le but d'éliminer les perles formées sur les filaments tout en améliorant la filabilité de la solution. Par contre, l'augmentation de la conductivité de la solution polymère aboutit à l'augmentation des charges de surface du jet d'électrofilage et le rend davantage filable<sup>145</sup>. Une fois que la conductivité électrique élevée est assurée, toute la solution extrudée semble être électrofilée (absence de spray) ce qui pourrait d'ailleurs expliquer une augmentation du diamètre des filaments obtenus<sup>68,146-148</sup>. Pour limiter cette augmentation du diamètre, une diminution de la concentration de la solution est nécessaire<sup>149</sup>. Dans notre cas, l'augmentation de la conductivité électrique semble nécessaire pour limiter la précipitation du polymère à la pointe de l'aiguille. Les résultats obtenus suggèrent qu'un phénomène d'interconnexion entre les filaments conduit à la formation de filaments fins secondaires entre les filaments principaux. Ce phénomène d'interconnexion entre filaments a été déjà observé pour des filaments de Nylon après l'ajout d'un sel ionique<sup>150</sup>.

Finalement les tests préliminaires avec l'ajout de sel n'étant pas concluant, nous n'avons pas poussé plus loin cette voie.

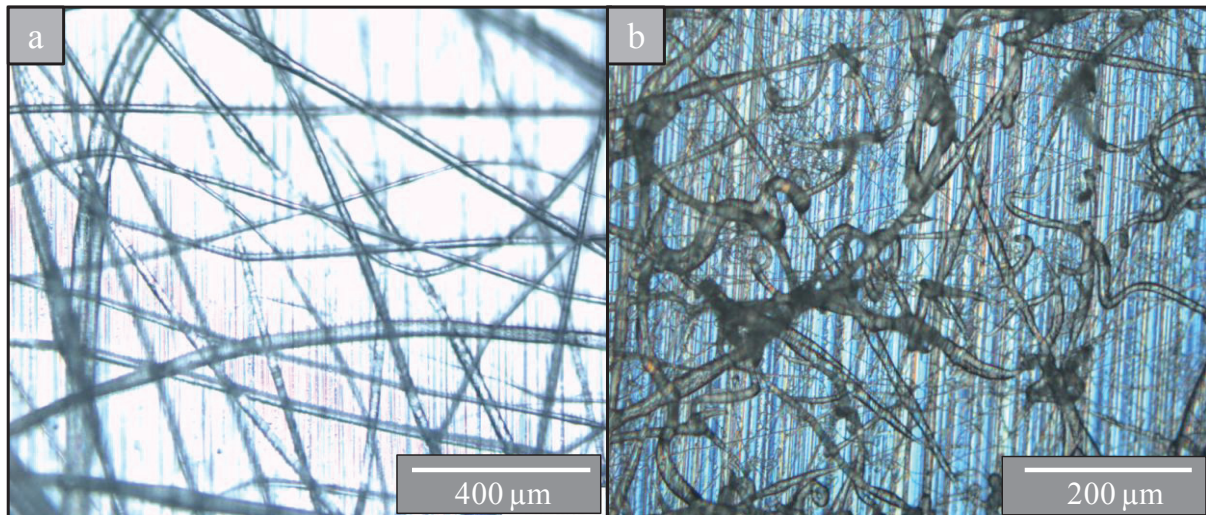


Figure IV. 14: Filaments polymères électrofilés: a) sans sel conducteur, b) avec sel conducteur.

## 2.7. Discussion et conclusion

En comparant ces résultats avec la littérature, on trouve que Fong *et al.*<sup>151</sup> ont pu produire des filaments de Kraton (SBS) avec un diamètre submicronique. Ce diamètre réduit, est principalement dû au couple solvant THF-DMF utilisé où le DMF a un rôle d'amélioration de stabilité du jet d'électrofilage. Ce couple de solvants présente aussi les meilleurs résultats d'électrofilage pour le PS (paragraphe I.1.4). Durant leurs expériences, ces auteurs ont obtenu parfois des filaments plus fins (de l'ordre de 3 nm de diamètre) présentant des perles de taille moyenne égale à 60 nm. Ils ont également observé la séparation des deux polymères, polystyrène (PS) et polybutadiène (PB) après coloration des structures avec du tetroxyde d'osmium suivie d'une observation microscopique. L'observation montre une répartition surfacique du PB sur les filaments. Ce dernier résultat peut expliquer la répartition du précurseur d'Al sur la surface des filaments dans notre cas, qui est certainement due à un attachement avec le PB du SBS qui a tendance à diffuser sur la surface. Concernant le diamètre des filaments en utilisant le chloroforme, on trouve dans la littérature qu'il varie principalement entre 2,3 et 5,1 µm<sup>152</sup>. Ces valeurs sont comparables avec celle que l'on a pu obtenir. Ce diamètre peut d'ailleurs facilement augmenter avec la concentration de la solution

Dans cette partie, nous avons utilisé deux polymères filables, le polystyrène et le Kraton, qui ont permis de fabriquer des microfilaments et des microtubes, respectivement. Bien que dans le cas des tubes d'AlN des diamètres submicroniques aient pu être obtenus, une large partie des filaments contenus dans le même échantillon est de dimension micronique. Ce type de structure est d'ailleurs tout à fait inédit si l'on consulte la littérature. Le filage simple

semble donc être limité ici par le problème d'évaporation rapide du solvant lors de l'éjection (« vol ») du filament, même si le précurseur permet de limiter légèrement ce phénomène.

Nous avons donc proposé d'utiliser une méthode de coextrusion afin de confiner et étirer plus fortement le liquide contenant le précurseur.

## II. Filage en coextrusion

Dans cette méthode, deux solutions sont utilisées : l'une étant définie comme solution intérieure, et l'autre comme solution extérieure. Dans le but d'obtenir des filaments les plus fins possibles, la solution contenant le précurseur est ici disposée au centre du dispositif alors que la solution extérieure peut être composée soit de solvant pur, soit d'une solution de polymère filable. La configuration inverse, avec la solution filable à l'extérieur, sera étudiée dans un second temps.

### 1. Influence de la nature du solvant en solution extérieure

Dans cette partie, la solution extérieure est constituée d'un solvant pur, et cela dans le but de réduire l'évaporation rapide de la solution centrale, contenant le précurseur (figure IV.15).

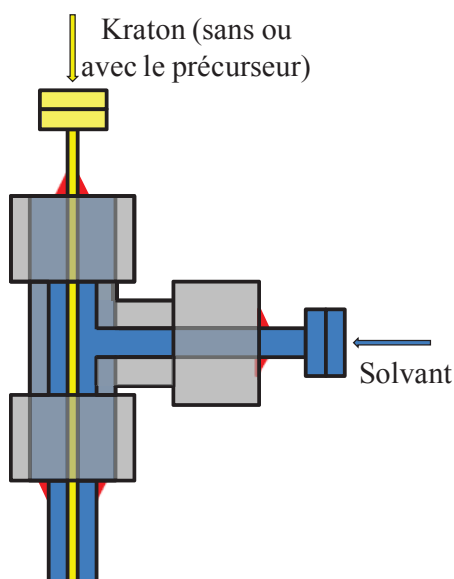


Figure IV. 15: Schéma de l'aiguille de coextrusion utilisant un solvant comme solution extérieure.

#### 1.1. Électrofilage sans le précurseur

Les tests préliminaires ont été effectués sous air sans l'ajout du précurseur à la solution intérieure. Les essais d'électrofilage avaient pour but d'observer l'impact de chaque solvant sur la structure finale des filaments obtenus et de définir des conditions de référence avant de passer à l'étape de filage en présence du précurseur. Deux solutions intérieures sont utilisées

consécutivement, la première est une solution à 19% massique de Kraton dans du toluène et la deuxième une solution à 17% massique de Kraton dans du chloroforme. Seul le Kraton a été testé car un diamètre plus faible de filaments a pu être obtenu, en comparaison avec l'étude du polystyrène (partie précédente). Le chloroforme, le toluène et le DMSO ont été utilisés à tour de rôle comme solution extérieure de façon à avoir deux types de solvants, le premier pouvant solubiliser le polymère (chloroforme et toluène) et le deuxième non (DMSO). Le DMSO n'était pas utilisé lorsque la solution intérieure contient du chloroforme. Le DMF pur n'a pas été utilisé pour une raison de légère incompatibilité avec le précurseur.

#### 1.1.1. Kraton+toluène en solution intérieure

En premier lieu, une solution intérieure du Kraton dans du toluène a été utilisée avec trois types de solvants en solution extérieure (les paramètres optimisés d'électrofilage sont résumés dans le tableau IV.1):

##### **a) Chloroforme**

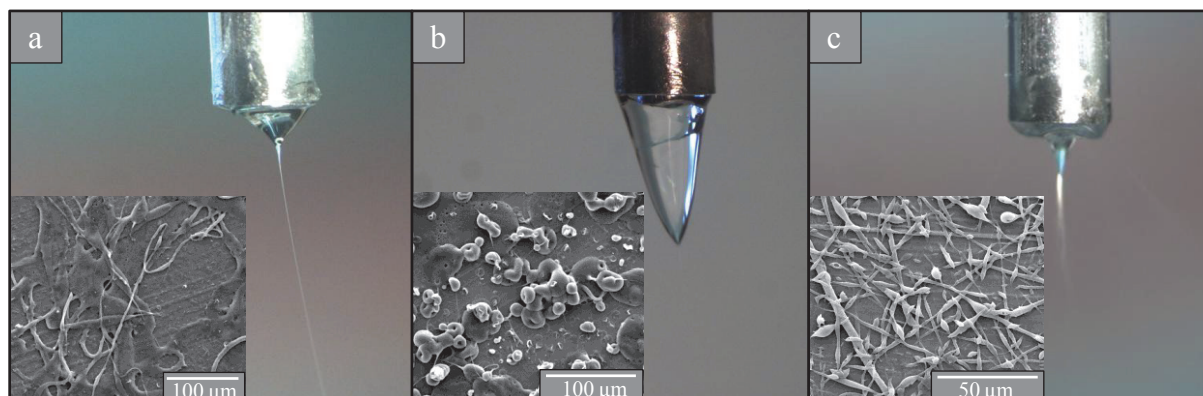
Avec le chloroforme (solvant pouvant solubiliser le polymère), on parvient à obtenir un cône de Taylor stable (figure IV.16 (a)). Les filaments obtenus ont une structure large faisant quelques micromètres en diamètre et très poreuse. On remarque la formation de « flaques » sur la cible dues à l'importante présence du solvant qui n'a pas eu suffisamment de temps pour s'évaporer durant le temps de vol du filament.

##### **b) Toluène**

Dans le cas du toluène (solvant pouvant solubiliser le polymère) on remarque la formation d'un grand cône de Taylor pour quelques secondes avant que le volume de solution correspondant ne soit éjecté vers la cible et que le filage fonctionne de nouveau (figure IV.16 (b)). Les structures récupérées sont sous forme de gouttes de polymère contenant parfois quelques filaments. D'après la littérature <sup>153,154</sup>, l'utilisation du même solvant en cœur et en coque peut améliorer la qualité du filage dû à la réduction de la tension d'interface des deux solutions, mais dans notre cas la dilution de la solution ne permet pas de conduire à un filage stable, quels que soient les débits d'extrusion utilisés. La dilution de la solution de cœur au niveau du cône de Taylor favorise le spray de la solution de manière périodique durant l'étape de filage.

**c) DMSO**

Le test réalisé avec le DMSO, solvant ne solubilisant pas le copolymère, n'a pas permis de conclure à un filage satisfaisant de l'ensemble des deux solutions (figure IV.16 (c)). Au bout de l'aiguille, une fois le cône de Taylor formé, la solution sèche rapidement et parfois on observe une formation de deux jets (cas de la photo présentée figure IV.16). Certaines parties des filaments obtenus font près de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces zones sont reliées entre elles par des segments pour lesquels le filament possède un diamètre très largement submicronique. Le DMSO favorise donc légèrement le filage de la solution toluène + Kraton. Il possède une constante diélectrique ( $\sim 47$ ) 10 fois supérieure à celle du chloroforme, et 20 fois supérieure à celle du toluène. Il est donc logique d'observer une amélioration de la filabilité de la solution <sup>155</sup>, bien qu'aucune condition n'ait permis de fabriquer des structures de morphologie homogène.



**Figure IV. 16: Photos des aiguilles durant la coextrusion du Kraton et du toluène en solution intérieure avec une concentration de 19%, avec en solution extérieure: a) chloroforme, b) toluène et c) DMSO, avec les images MEB correspondantes en insert.**

Solution intérieure	Solution extérieure	Distance (cm)	Tension (kV)	Débit intérieur (mL/h)	Débit extérieur (mL/h)
Kraton+toluène (19% massique)	chloroforme	10	8,7	0,5	1,0
	toluène	10	10	0,5	1,0
	DMSO	10	8,4	0,5	1,0

**Tableau IV. 1: Paramètres d'électrofilage optimisés en fonction des différents solvants utilisés en coextrusion avec une solution intérieure de Kraton+toluène.**

### 1.1.2. Kraton+chloroforme en solution intérieure

Les expérimentations suivantes sont menées avec une solution de kraton dans du chloroforme comme solution intérieure, et deux solvants différents en solution extérieure (les paramètres optimisés d'électrofilage sont résumés dans le tableau IV.2):

#### a) Chloroforme

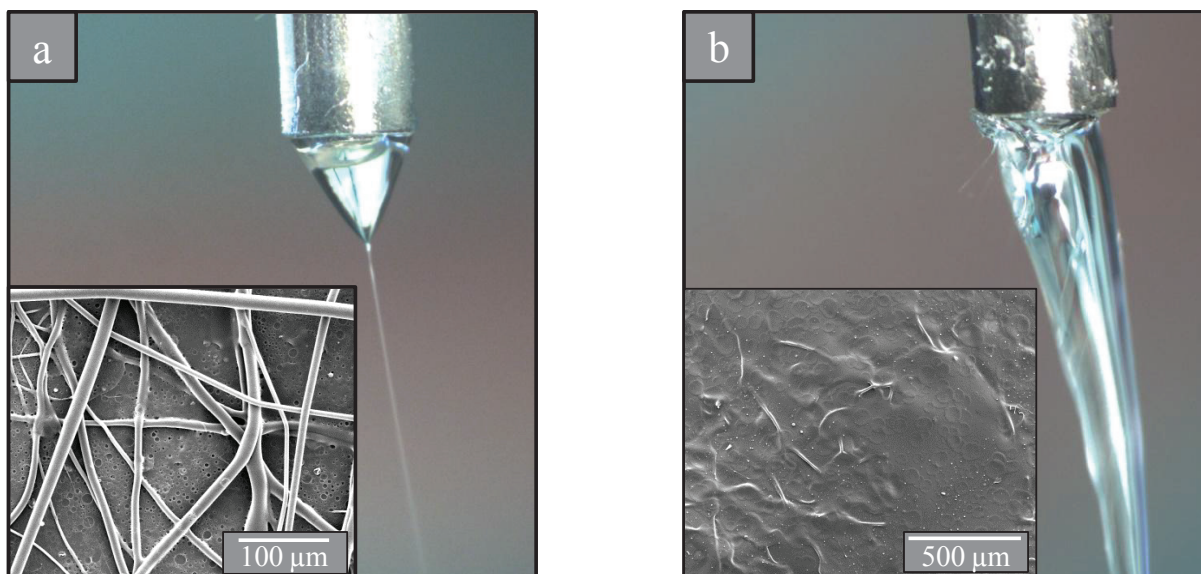
En utilisant le chloroforme en solution extérieure, on arrive à obtenir un cône de Taylor relativement stable (figure IV.17 (a)), interrompu parfois par un séchage au bout de l'aiguille. La structure des filaments obtenus est poreuse faisant une dizaine de micromètres en diamètre. Il faut noter ici que la porosité visible en surface provient essentiellement de l'humidité de l'atmosphère de filage (air). La présence du chloroforme en solution extérieure a limité le phénomène de séchage pour former partiellement des filaments élargis ou sous forme de rubans sans avoir un effet positif sur la diminution du diamètre. L'effet de dilution est ici fortement présent mais il n'a pas été possible de travailler avec des concentrations de Kraton plus élevées pour des problèmes pratiques liées à l'extrusion de la solution.

#### b) Toluène

Avec le toluène en solution extérieure, les solutions permettent difficilement d'obtenir un bon électrofilage comme le montre la photo de l'aiguille (figure IV.17 (b)). Le cône de Taylor se maintient difficilement et cela est probablement dû à la faible conductivité du toluène qui limite l'étirage de la solution. La surface de la cible est recouverte par quelques filaments dont le diamètre est supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , mais la majeure partie de la surface est revêtue d'une nappe de polymère. Ce phénomène pourrait être attribué à la plus faible volatilité du toluène que celle du chloroforme si l'on cherche à comparer les deux cas étudiés de cette partie 1.1.2.

Solution intérieure	Solution extérieure	Distance (cm)	Tension (kV)	Débit intérieur (mL/h)	Débit extérieur (mL/h)
Kraton+chloroforme (17% massique)	chloroforme	10	6,2	0,5	1,5
	toluène	10	10	0,5	1,5

**Tableau IV. 2: Paramètres d'électrofilage optimisés en fonction des différents solvants utilisés en coextrusion avec une solution intérieure de Kraton+chloroforme.**



**Figure IV. 17:** Photos des aiguilles durant la coextrusion du Kraton avec le chloroforme en solution intérieure et en solution extérieure: a) chloroforme, b) toluène, avec les images MEB correspondantes en insert.

Le tableau IV.3 résume les différents résultats obtenus selon plusieurs tests faits en coextrusion. Les solutions aboutissant à l'obtention des filaments sont: 1) le kraton et le toluène en solution intérieure et le DMSO en solution extérieure, 2) le kraton et le chloroforme en solution intérieure et le chloroforme ou le toluène en solution extérieure. Ces expérimentations seront reproduites dans la partie suivante dans la boîte à gants tout en ajoutant le précurseur d'aluminium au système.

Solution intérieure	Solution extérieure	Résultats	Qualité
Kraton+toluène (19%)	chloroforme	Filaments larges, flaques	-
	toluène	Des gouttes, mauvais filage	--
	DMSO	Filaments larges interconnectés par des filaments submicroniques	+/-
Kraton+chloroforme (17%)	chloroforme	Filaments larges et poreux	+/-
	toluène	Filaments larges (~10μm)	+/-

**Tableau IV. 3:** Résultats et qualités d'électrofilage en coextrusion selon les différents solvants.

### 1.2. Électrofilage avec le précurseur

En se basant sur les résultats précédents, des essais d'électrofilage ont été ainsi réalisés en ajoutant le précurseur aux deux solutions intérieures déjà utilisées et en utilisant en solution extérieure les solvants les plus convenables selon la partie précédente. Le tableau IV.4 montre les paramètres d'électrofilage optimisés pour chacune des cas expérimentations

se déroulant en boîte à gants sous N<sub>2</sub>. Quel que soit le solvant utilisé, des structures larges et dissymétriques sont observées par MEB (figure IV.18).

Solution intérieure	Solution extérieure	Distance (cm)	Tension (kV)	Débit intérieur (mL/h)	Débit extérieur (mL/h)
Précurseur+Kraton+chloroforme (17%)	chloroforme	5	11	0,5	1,0
	toluène	5	13	0,8	1,5
Précurseur+Kraton+toluène (19%)	DMSO	10	8	0,5	1,0

Tableau IV. 4: Paramètres d'électrofilage optimisés en fonction des différents solvants et polymères utilisés en coextrusion en présence du précurseur.

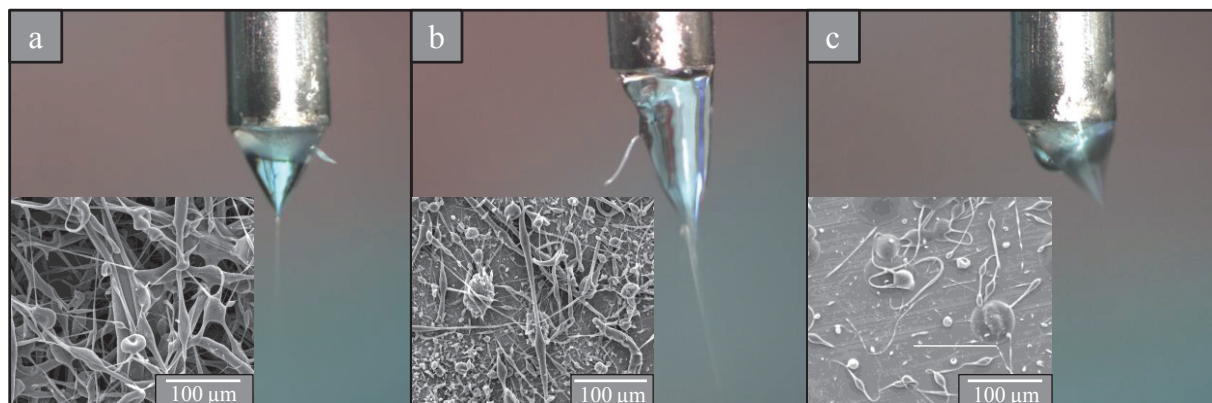


Figure IV. 18: Photos des aiguilles durant la coextrusion du précurseur d'aluminium avec le Kraton dans du chloroforme comme solution intérieure et en solution extérieure: a) chloroforme, b) toluène et c) coextrusion avec le précurseur d'aluminium avec de Kraton dans du toluène comme solution intérieure et DMSO en solution extérieure, avec inserts les images MEB correspondantes.

Compte tenu des résultats d'électrofilage sans précurseur (figures IV.16 (c)), nous aurions pu nous attendre à ce que le DMSO soit le meilleur solvant pour la solution externe mais le résultat est pourtant contraire à cela. Il est dans ce cas fort probable que la présence du précurseur à l'interface Kraton/DMSO soit à l'origine d'une forte perturbation du filage, le précurseur n'étant pas soluble dans le DMSO. Le tableau IV.5 résume le critère de réussite de l'électrofilage suivant les configurations testées.

Solution intérieure	Solution extérieure	Résultats	Qualité
Précurseur+Kraton+toluène	DMSO	Mauvais électrofilage	-
Précurseur+Kraton+chloroforme	Chloroforme	Structures larges et dissymétries	+/-
	Toluène	Structures larges et dissymétries	+/-

**Tableau IV. 5: Résultats d'électrofilage en coextrusion en présence du précurseur en fonction des différents solvants utilisés.**

### 1.3. Discussion

D'après Elahi *et al.*<sup>156</sup>, les solvants utilisés dans les solutions intérieures possèdent un effet important sur la morphologie finale des structures. Dans nos expérimentations, et en utilisant le chloroforme comme solvant de la solution intérieure (figure IV.17 (b)), on remarque la formation d'une couche solide dans le cône de Taylor lors de l'électrofilage. Cette couche est identifiée par Li *et al.*<sup>157</sup> en tant que couche d'interface entre les deux solutions core-shell lorsqu'un solvant très volatil est utilisé, et cela du fait de l'évaporation du solvant. Dans notre cas, en observant au MEB les filaments récupérés, on remarque une structure sous forme de ruban (très claire sur les figures correspondantes). La formation des rubans a été également observée dans la littérature avec l'utilisation du chloroforme en solvant intérieur<sup>157</sup> et elle était expliquée par la formation du vide qui prend la place du solvant après son évaporation en transformant la structure des filaments en structure ruban. Par contre après l'ajout du précurseur à la solution intérieure, nous remarquons une limitation des rubans obtenus (figure IV.18 (a et b)). Cela pourrait être dû principalement à la diffusion du précurseur vers la surface des filaments du jet intérieur limitant de ce fait l'évaporation du solvant. Ces structures de rubans n'étant pas observées avec le toluène (solvant avec une plus faible volatilité) (figure IV.16), ceci valide l'influence de la forte volatilité du solvant sur la forme finale des structures 1-D.

Finalement l'utilisation d'un solvant comme solution extérieure n'a pas permis d'aboutir à une réduction correcte du diamètre des filaments et nous nous sommes dirigés vers l'utilisation d'un couple polymère-solvant pour la solution extérieure et tenter d'améliorer la filabilité de l'ensemble tout en maintenant l'effet de confinement de la solution de coeur.

## 2. Influence de la nature du polymère de la solution extérieure

Dans le but de bien étirer la solution du précurseur, nous avons proposé de remplacer le solvant composant la solution extérieure (partie 1) par un couple polymère-solvant très facilement filable. Notre choix s'est rapidement orienté vers le couple PAN-DMF (figure IV.19). Le PAN ne devrait pas se solubiliser dans la solution contenant du toluène ou du chloroforme. Le PS est en revanche soluble dans le DMF, une étude de 2004 a d'ailleurs porté sur les paramètres de filage de ce type de solution<sup>155</sup>. Bien que le précurseur d'aluminium et le DMF ne soient que faiblement compatibles, il faut penser que dans ce cas les deux solutions ne devraient que partiellement se mélanger au niveau de l'extrémité de l'aiguille. Cela devrait limiter le contact entre le DMF et le précurseur d'aluminium. La semi-miscibilité des deux solutions possède de meilleures chances de réussite en co-extrusion, comme cela a déjà été démontré dans la littérature<sup>100</sup>.

Compte tenu des deux études citées ci-dessus, nous avons décidé de réaliser le co-filage avec le PAN (dans le DMF) en solution extérieure, et le précurseur + copolymère Kraton en solution intérieure. L'influence de la nature du solvant de la solution contenant le précurseur est également étudiée.

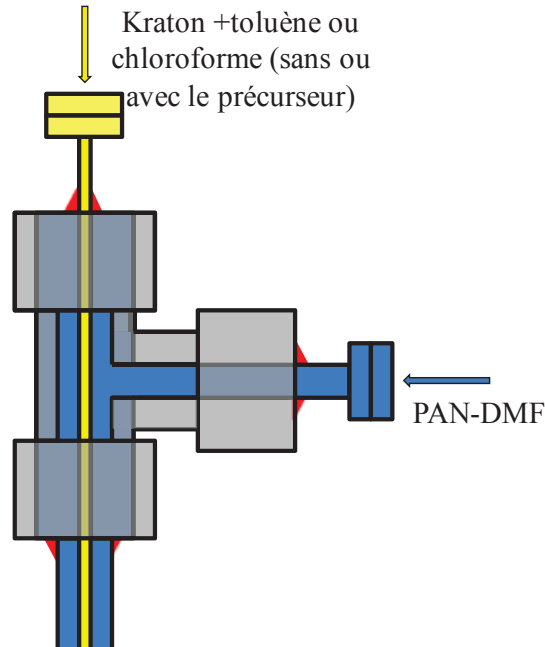


Figure IV. 19: Schéma de l'aiguille en coextrusion utilisant une solution de PAN/DMF en extérieure.

## 2.1. Électrofilage sans le précurseur

Dans un premier temps nous avons commencé en faisant des tests sous air sans précurseur dans la solution intérieure. Les essais avaient pour but de vérifier la possibilité d'obtenir une coextrusion en utilisant ces deux solutions polymères :

### a) Kraton+chloroforme en solution intérieure

Pour la solution avec le kraton dans du chloroforme en solution intérieure ( $d = 10\text{cm}$ ,  $T = 12\text{kV}$ ,  $d_{\text{int}} = 0,5\text{ mL/h}$ ,  $d_{\text{ext}} = 1,5\text{ mL/h}$ ), la solution au bout de l'aiguille présente une partie qui sèche et qui correspond probablement au kraton et une partie bien filable correspondant à la solution PAN-DMF (figure IV.20 (a)). Les filaments obtenus présentent pour la première fois des tailles submicroniques (inférieures à  $1\mu\text{m}$ ) en coextrusion, mais la présence de précipité dans le cône empêche d'identifier s'il s'agit bien d'une coextrusion ou s'il y a électrofilage des deux solutions séparément (formation de 2 jets).

### b) Kraton+toluène en solution intérieure

Pour la solution avec le kraton et le toluène en solution intérieure ( $d = 10\text{cm}$ ,  $T = 11\text{kV}$ ,  $d_{\text{int}} = 0,5\text{ mL/h}$ ,  $d_{\text{ext}} = 1,5\text{ mL/h}$ ), le cône de Taylor est bien formé et reste relativement stable (figure IV.20 (b)), les filaments obtenus ayant un diamètre submicronique.

Compte tenu de ce résultat intéressant en termes de réduction du diamètre des filaments, ces deux solutions seront électrofilées dans la partie suivante en ajoutant le précurseur.

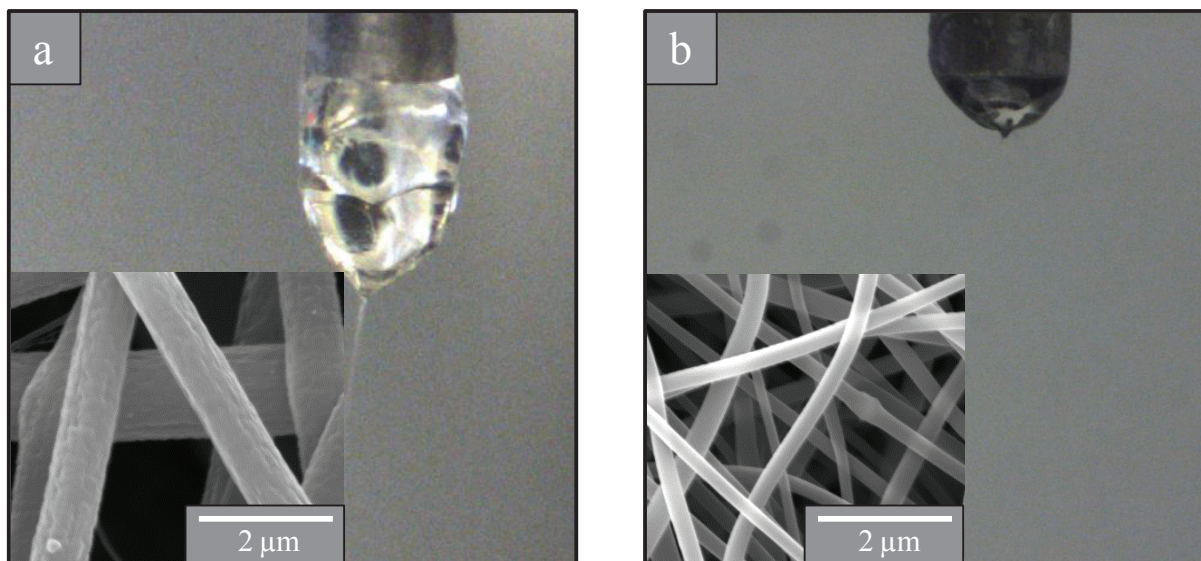


Figure IV. 20: Photos des aiguilles durant la coextrusion en utilisant en solution extérieure du PAN-DMF et en solution intérieure du Kraton dans a) du chloroforme, ou b) du toluène.

## 2.2. Électrofilage avec le précurseur

Dans un deuxième temps, la coextrusion est faite dans la boîte à gants à l'abri de l'air à cause de la présence du précurseur, en utilisant les mêmes solutions que dans la partie précédente, et en ajoutant simplement du précurseur d'aluminium à la solution intérieure.

### a) Précurseur d'Al+Kraton+chloroforme

En utilisant cette solution et après optimisation des paramètres d'électrofilage ( $d=10\text{cm}$ ,  $T=14,75\text{kV}$ ,  $d_{\text{int}}=0,5\text{mL/h}$ ,  $d_{\text{ext}}=1,5\text{mL/h}$ ), on observe, comme lors du filage sans précurseur, le phénomène de séparation des deux solutions (solution intérieure et solution extérieure) au bout de l'aiguille (figure IV.21 (a)) ce qui peut favoriser la formation de deux jets séparés le premier contribuant à la formation des nanofils de PAN et le deuxième à des structures du kraton+précurseur. Les filaments obtenus sont toujours de l'ordre submicronique.

### b) Précurseur d'Al+Kraton+toluène

Dans ce cas et après optimisation des paramètres d'électrofilage ( $d=10\text{cm}$ ,  $T=12\text{kV}$ ,  $d_{\text{int}}=0,5\text{mL/h}$ ,  $d_{\text{ext}}=1,5\text{mL/h}$ ), l'étirement au bout de l'aiguille montre une bonne coextrusion (figure IV.21 (b)) contribuant à la formation des filaments nanométriques.

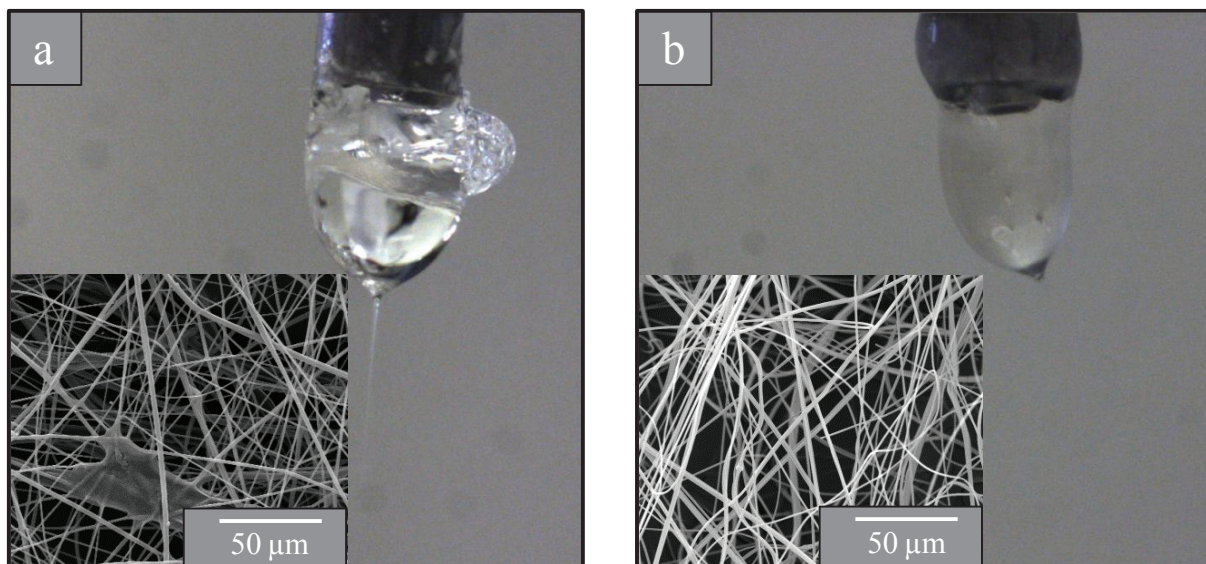


Figure IV. 21: Photos des aiguilles durant la coextrusion du précurseur d'aluminium avec de Kraton dans du chloroforme (a) ou du toluène (b) comme solution intérieure et du PAN/DMF en solution extérieure.

## 2.3. Discussion et conclusion

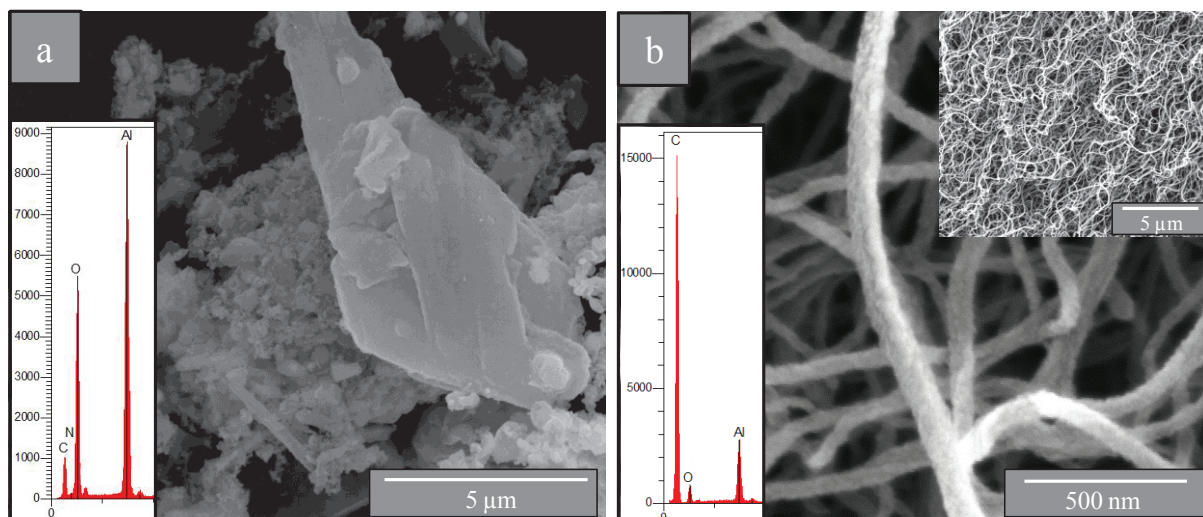
Dans cette partie, une solution extérieure composée d'un couple polymère-solvant (PAN-DMF) aisément filable a été utilisée. Les deux solvants, chloroforme et toluène ont été

utilisés dans la solution cœur, et dans les deux cas des structures submicroniques ont été obtenues. Par contre en utilisant le chloroforme avec le Kraton dans la solution intérieure, une couche solide dans le cône de Taylor (due à la forte volatilité du solvant <sup>157</sup>) comme celle déjà identifiée dans la partie précédente, a été observée (figure IV.20). En ajoutant le précurseur, le cône de Taylor devient moins stable dû à une diffusion de la solution intérieure à la surface (figure IV.21). Dans le cas de l'utilisation du toluène (solvant posant moins de problème de volatilité), le filage était stable avec un cône de Taylor bien formé (figure IV.20 (b), figure IV.21 (b)). Selon la littérature, la diminution de la concentration de la solution intérieure aboutit à la réduction du diamètre des filaments intérieurs <sup>158</sup>, tandis que l'augmentation de la concentration extérieure aboutit à l'augmentation du diamètre des filaments obtenus <sup>159</sup>. Une étude publiée récemment <sup>160</sup> présente une coextrusion du PAN/SBS (PAN en extérieure et SBS en intérieure) mais en solubilisant le SBS avec du THF-DMF. Les auteurs ont toutefois obtenu des filaments de taille submicronique.

Pour conclure, en utilisant un polymère aisément filable en solution extérieure (PAN-DMF), nous avons réussi à obtenir des filaments de taille submicronique en utilisant en solution intérieure le précurseur avec le Kraton et un solvant (toluène ou chloroforme). Les échantillons obtenus seront traités thermiquement sous ammoniac dans la partie suivante.

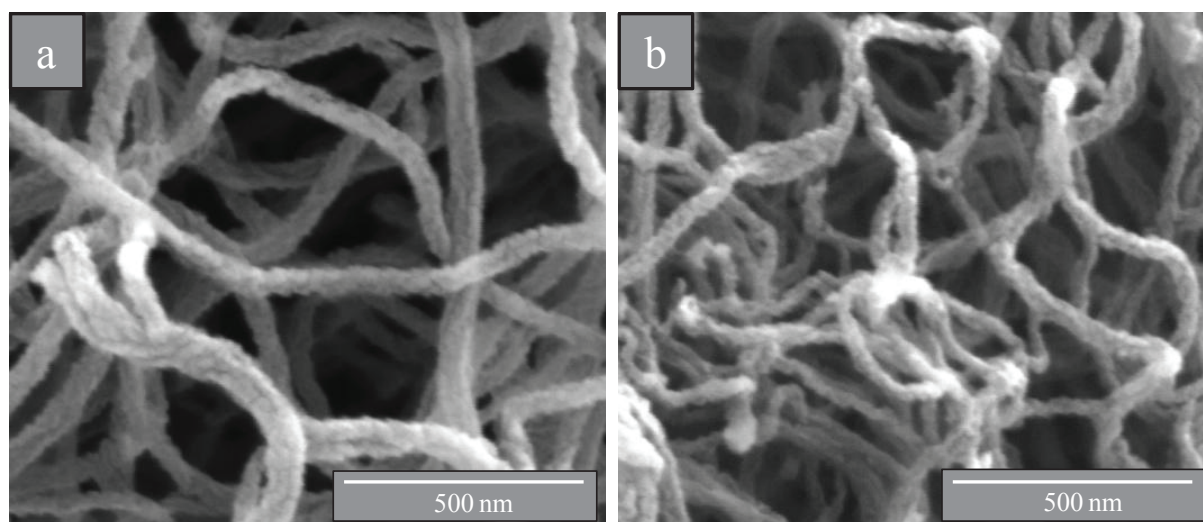
### 3. Traitements thermiques

Les deux échantillons sont traités thermiquement à une température de 1000°C pour une durée d'une heure sous ammoniac. Pour l'échantillon contenant le précurseur avec du Kraton et chloroforme en solution intérieure, l'image MEB (figure IV.22 (a)) montre la présence des structures sous forme de blocs sans observer aucune présence des filaments. Cela peut expliquer qu'il n'y avait pas vraiment eu une coextrusion d'où la présence de blocs provenant principalement de la solution intérieure. Le spectre EDS montre une importante présence d'aluminium et une faible présence de carbone provenant principalement de scotch carbone de fixation, le spectre montre aussi une présence d'oxygène provenant probablement de l'oxydation de l'échantillon durant son transfert au MEB. L'échantillon contenant le précurseur avec du Kraton et du toluène en solution intérieure, après traitement, présente des nanostructures sous forme de filaments (figure IV.22 (b)). Ces filaments ont un diamètre inférieur à 100 nm et présentent une structure homogène. L'étude EDS de l'échantillon montre la présence de l'aluminium avec une faible quantité d'oxygène, ainsi qu'une large quantité de carbone pouvant éventuellement expliquer la couleur noir de l'échantillon.



**Figure IV. 22:** Images MEB des filaments traités à 1000°C obtenus en coextrusion avec du PAN-DMF en solution extérieure et en solution intérieure, a) précurseur+Kraton+chloroforme, b) précurseur+Kraton+toluène avec leurs spectres EDS en insert.

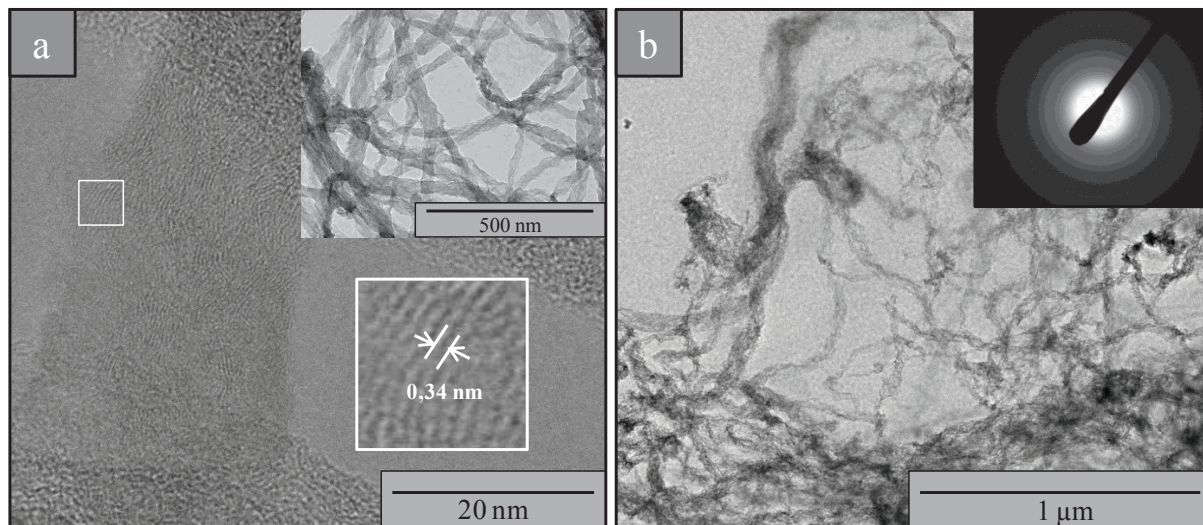
Pour essayer d'éliminer la quantité de carbone restante, des traitements thermiques à des températures plus élevées (1400°C et 1600°C) ont été réalisés sous azote. À 1400°C, les filaments conservent la même structure par rapport aux filaments à 1000°C (figure IV.23 (a)) tandis qu'à 1600°C, on remarque une réduction apparente du diamètre des filaments (inférieur à 60 nm) (figure IV.23 (b)) en conservant toujours la couleur noire sur l'échantillon (indiquant la présence du carbone).



**Figure IV. 23:** Images MEB des filaments électrofilés et traités à différentes températures: a) 1400°C, b) 1600°C.

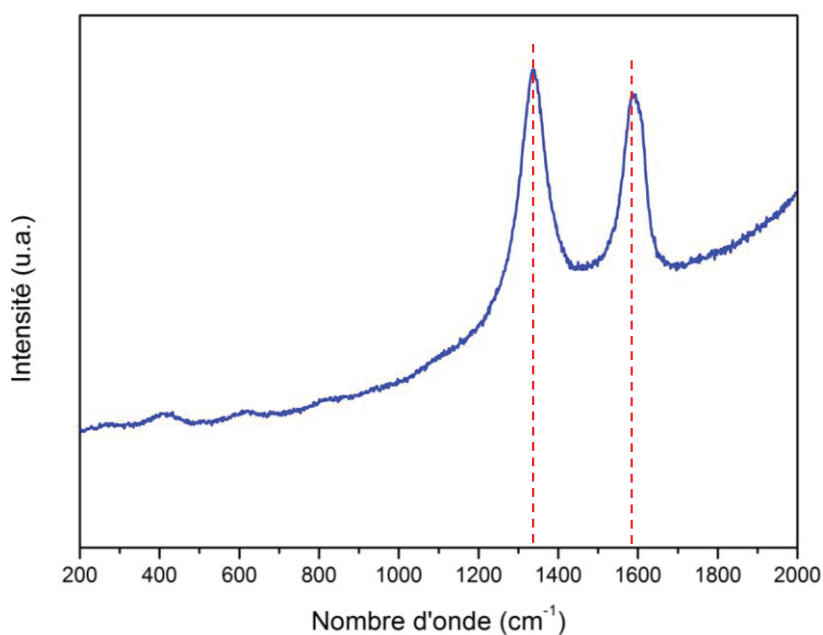
L'observation MET des filaments traités à 1000°C montre l'homogénéité de leur structure (insert de la figure IV.24 (a)) et l'image METHR montre quelques plans qui se réfèrent au carbone (figure IV.24 (a)). À 1600°C, le TEM confirme la réduction en diamètre

des structures (figure IV.24 (b)) et un cliché de diffraction montre que l'échantillon est plutôt amorphe.



**Figure IV. 24: Images METHR des filaments traités à 1000°C et leur image en MET conventionnel en insert (a) et image MET conventionnel des filaments traités à 1600°C et le cliché de diffraction correspondant en insert (b).**

Une étude Raman a également été faite sur l'échantillon, montrant la présence de deux bandes intenses à  $1336\text{ cm}^{-1}$  et à  $1586\text{ cm}^{-1}$  (figure IV. 25) correspondant à la bande D (bande attribué au désordre et l'imperfection des cristallites du carbone) et la bande G (mode  $E_{2g}$  de vibration du graphite) <sup>161,162</sup>. Ce spectre ne présente pas de différence par rapport à celui obtenu pour des microcristallites de graphite <sup>163</sup>.



**Figure IV. 25 : Spectre Raman des filaments traités à 1600°C.**

### 3.1. Discussion à propos de la quantité de carbone résiduelle

Pour bien comprendre d'où provient la quantité de carbone dans les filaments, une étude des spectres ATG des deux polymères utilisés (Kraton et PAN) a été faite. Le spectre ATG du Kraton sous  $\text{NH}_3$  montre que sa décomposition totale se fait entre  $380^\circ\text{C}$  et  $460^\circ\text{C}$  (figure IV.26 (a)). Pour le PAN le spectre montre qu'il subit deux décompositions la première entre  $250^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  durant laquelle il perd 50% de sa masse et la deuxième commence à une température de  $650^\circ\text{C}$  (figure IV.26 (b)). On peut donc conclure ici que le PAN couvre toujours les filaments du Kraton contenant le précurseur d'Al jusqu'à sa décomposition totale à  $1000^\circ\text{C}$ . Il est probable que le Kraton ait du mal à se décomposer surtout en présence de la couche de PAN limitant son contact avec l'atmosphère ( $\text{NH}_3$ ), ce qui favorise sa présence et retarde sa décomposition. C'est pourquoi on obtient des filaments avec une grande quantité en carbone à  $1000^\circ\text{C}$ . Notons que dans ce cas ce sont effectivement des filaments et non des tubes qui sont obtenus alors que le filage du précurseur dans une solution qui contient du Kraton doit normalement conduire à l'obtention de tubes comme nous l'avons vu dans la partie I.2. Nous pouvons ici invoquer le fait que le Kraton ne semble pas pouvoir être extrait des filaments aussi facilement que dans le cas des microtubes ce qui génère des filaments à la fois riches en Al et en C. Pour les traitements à plus haute température, ils n'ont pu être réalisés sous ammoniac pour des raisons techniques. Un traitement à haute température sous  $\text{NH}_3$  permettrait de former un mélange  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  et de favoriser le départ du carbone grâce cette atmosphère réductrice.

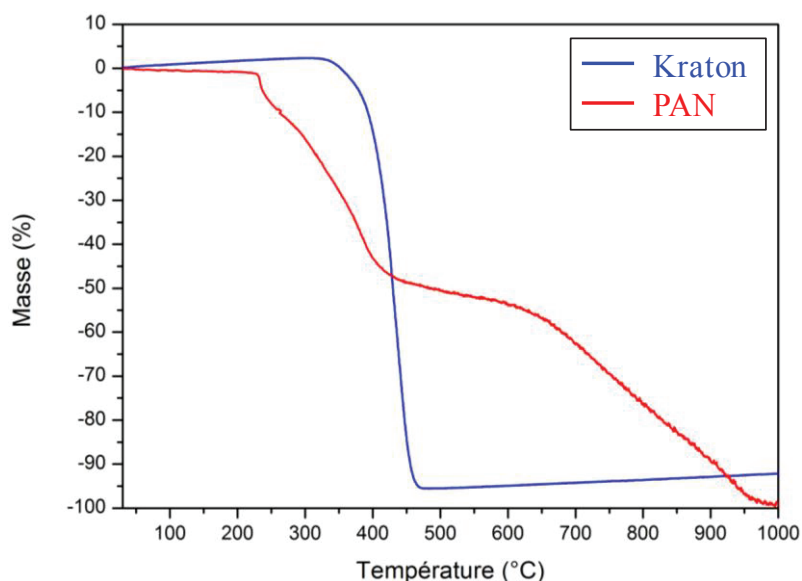


Figure IV. 26: Spectres ATG du Kraton et des filaments de PAN jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  sous  $\text{NH}_3$ .

### 3.2. Vérification de la présence de l'aluminium dans l'échantillon

Afin de s'assurer que ces derniers échantillons contiennent bien de l'Al, nous avons réalisé un traitement à 600°C sous air (figure IV.27). Le matériau récupéré est de couleur blanche et les résultats montrent des nanostructures de filaments attachées à des billes, tandis que la quantité récupérée est très faible. Le spectre EDS placé en insert sur la figure IV.27 (b) montre que l'échantillon est constitué essentiellement d'aluminium et d'oxygène ce qui confirme la présence de cet élément, en faible quantité toutefois.

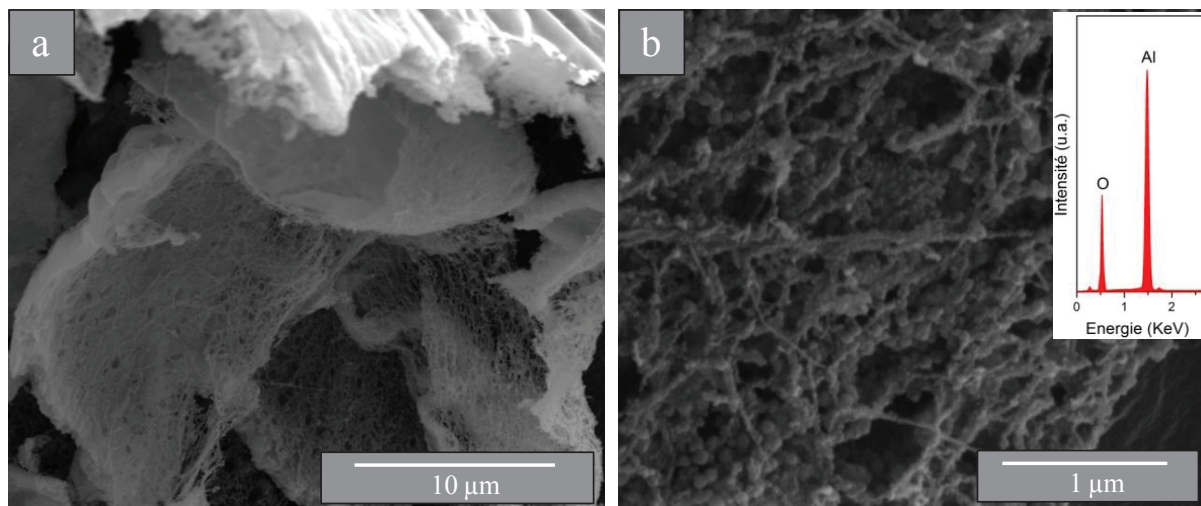


Figure IV. 27: Filaments traités à 1000°C sous  $\text{NH}_3$  puis à 1600°C sous  $\text{N}_2$  puis à 600°C sous air, a) MEB à faible grandissement, b) MEB à fort grandissement avec un spectre EDS en insert.

## 4. Conclusions et discussion

Dans cette dernière partie, nous avons utilisé l'électrofilage en coextrusion dans le but de réduire le diamètre des filaments à une dimension submicrométrique. La solution intérieure contient le précurseur avec un solvant filable tandis que nous avons considéré deux stratégies pour la solution extérieure, selon qu'elle contient seulement un solvant ou un polymère ajouté au solvant. Dans le premier cas, les structures obtenues présentent des défauts structuraux et une taille de l'ordre micronique et cela pourrait être dû essentiellement à une dilution de la solution intérieure. L'homogénéité des filaments et la réduction de leur diamètre ont été réalisées en ajoutant un polymère filable, le PAN, à la solution extérieure. Ce polymère qui assure un bon étirement de la solution intérieure réduit également le diamètre des filaments à une valeur submicronique. Une étude de Bazilevsky *et al.*<sup>164</sup> montre que le débit de la solution PAN/DMF est suffisamment efficace pour faire tirer une solution de cœur initialement peu filable. Les auteurs montrent aussi une analyse théorique confirmant ces résultats.

Après traitement à 1400°C et 1600°C sous azote, les filaments présentent une large quantité de carbone provenant probablement de la mauvaise décomposition du Kraton enrobé par le PAN. La présence de l'aluminium à l'intérieur des filaments a été vérifiée par un traitement sous air. Des traitements sous ammoniac à plus haute température ou sous hydrogène à une température plus basse sont proposés comme perspectives dans le but d'éliminer la quantité de carbone afin d'obtenir les filaments de nitrure d'aluminium. Des tests avec des teneurs en aluminium plus élevées permettraient de vérifier s'il est possible diminuer le retrait dimensionnel ayant lieu au cours du traitement thermique.

### III. Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer que le simple fait de modifier les conditions de filage d'une solution contenant toujours le même précurseur d'aluminium offrait la possibilité de préparer des microfilaments et des microtubes de nitrure d'aluminium. De plus, des nanofilaments ont également été fabriqués mais des expérimentations complémentaires doivent être menées afin de déterminer les conditions de traitement permettant d'éliminer le carbone excédentaire. Une autre voie pourrait être celle visant à faire subir un prétraitement aux nanofilaments jusqu'à 100°C sous  $\text{NH}_3$  de manière à stabiliser le précurseur d'aluminium qui devrait se trouver à l'interface Kraton/PAN et tenter de solubiliser le cœur de la fibre en Kraton (qui est stable sous  $\text{NH}_3$  jusqu'à 300°C). Cette étape permettrait peut-être de s'affranchir de la présence du Kraton pour le traitement à haute température.

Parallèlement au travail de ce chapitre, une autre voie de préparation des nanofilaments d'AlN a été investiguée. Cette voie, permettant de répliquer la morphologie de nanofilaments avec le précurseur d'aluminium, fait l'objet du cinquième et dernier chapitre de cette thèse.

# Chapitre 5:

## Nanostructures de nitrure d'aluminium obtenues par l'approche "Template"

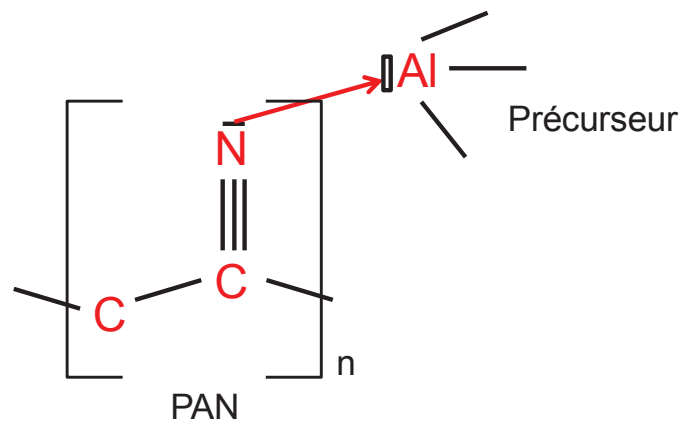


Dans ce chapitre, une nouvelle méthode de mise en forme a été utilisée. Le précurseur d'aluminium est dans ce cas déposé à la surface des filaments électrofilés. Les filaments polymères jouent ainsi le rôle de support sacrificiel (appelé "template" en anglais). Le polymère « support » doit présenter une bonne filabilité, offrir la possibilité d'atteindre des diamètres submicroniques, ne pas contenir d'oxygène et, si possible, favoriser l'accroche du précurseur à sa surface. Ce cahier des charges a permis de rapidement isoler le PAN, que nous avons déjà utilisé pour des expérimentations antérieures. Outre les différents tests d'optimisations et de caractérisations qui seront présentés, une étude microstructurale fine et une comparaison des approches oxyde et non-oxyde seront effectuées en fin de ce chapitre.

## I. Étude du procédé d'imprégnation

### 1. Stratégie et résultats préliminaires

Le PAN possède des groupements nitriles ( $C\equiv N$ ) dont l'azote permet de mettre à disposition son doublet non liant. Le précurseur d'aluminium joue plutôt un rôle d'acide de Lewis avec la présence de l'aluminium sous sa forme tricoordinée, présentant une case quantique vide. La mise en commun des deux espèces pourrait donc permettre de favoriser l'accroche du précurseur sur les filaments de PAN *via* une stabilisation par interaction azote-aluminium, comme proposé sur la figure V.1. Une discussion concernant cette étude mécanistique est effectuée dans la partie II.2 de ce chapitre.



**Figure V. 1: Mécanisme proposé pour stabiliser l'accroche du précurseur d'aluminium à la surface des filaments de PAN.**

Pour effectuer les premiers tests, une solution de PAN solubilisée dans du DMF est électrofilée sous air avec un débit de 1 mL/h, une tension de 15 kV et une distance de 10 cm. La figure V.2 (a) montre une photo MEB des filaments obtenus après l'électrofilage présentant une homogénéité apparente, le diamètre des filaments est réparti entre 400 et 600

nm avec une grande population autour de 480 nm (figure V.2 (b)). Ces diamètres sont comparables à ceux des filaments de PAN couramment trouvés dans la littérature <sup>165,166</sup>.

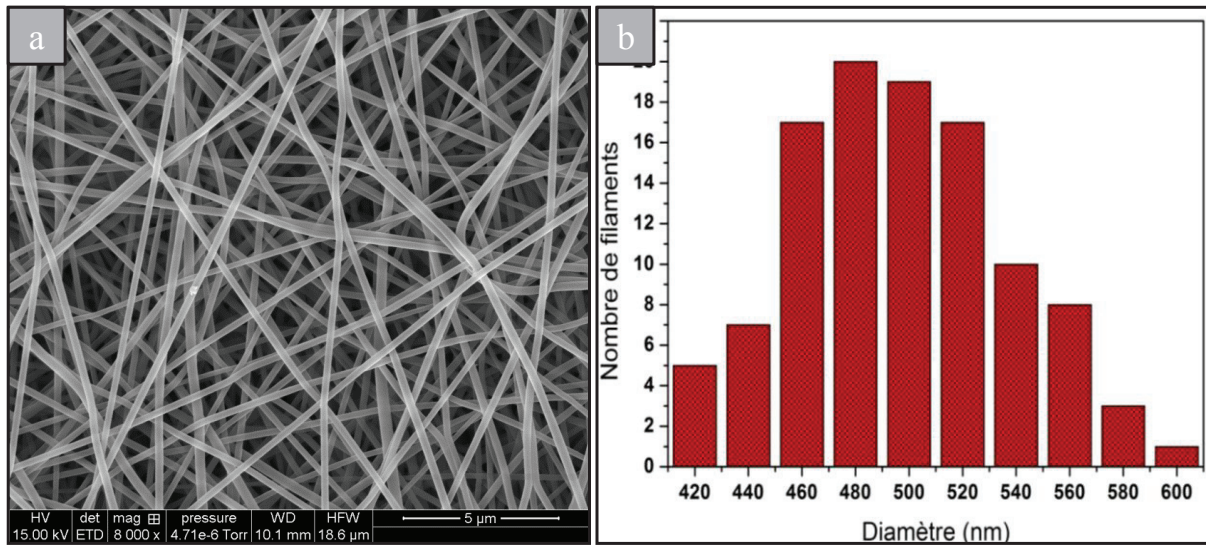


Figure V. 2: Image MEB des filaments de PAN électrofilés sous air (a) et leur distribution en diamètre (b).

Ces filaments servant de support sacrificiel, sont introduits en boîte à gants (purge sous vide) puis imprégnés pour une durée d'une heure dans une solution à base de chloroforme contenant le précurseur  $(\text{HAlNEt})_n$ , avec une concentration massique de 2%. La durée ainsi que la concentration ont été initialement choisies arbitrairement. Par la suite, le protocole de départ vise à laisser sécher naturellement l'échantillon sur un papier absorbant dans la boîte à gants. La figure V.3 (a) présente une photo MEB des filaments après imprégnation et séchage de l'échantillon. Les filaments sont reliés entre eux par une nappe rigide dont l'épaisseur semble correspondre à celle des filaments. La morphologie des filaments a été conservée donc nous pouvons penser que le dépôt inter-filamentaire devrait correspondre au précurseur d'aluminium. Après traitement sous  $\text{NH}_3$  à  $1000^\circ\text{C}$  (figure V.3 (b)), un échantillon blanc est extrait du four et les filaments sont toujours présents, avec un diamètre plus faible. Cela signifie que le précurseur semble se fixer à la surface des filaments comme nous l'espérons au départ. La nappe initialement observée se retrouve sur la majeure partie de l'échantillon traité à  $1000^\circ\text{C}$ , impliquant que celle-ci correspondait également à du précurseur avant traitement et non à du PAN. .

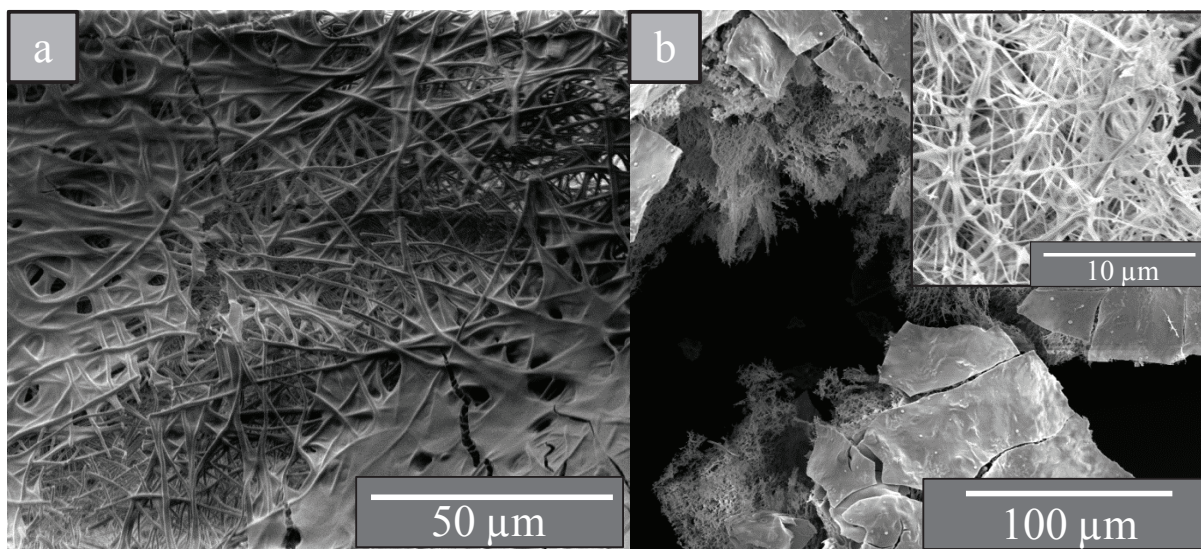


Figure V. 3: Images MEB des filaments PAN après imprégnation (a) filaments avant traitement, b) filaments traités à 1000°C.

Compte tenu de ces observations, les conditions d'imprégnation doivent être optimisées de manière à tendre vers des échantillons ne contenant que des filaments.

## 2. Optimisation

Les tests d'optimisation comprennent une comparaison entre différents solvants pour la solubilisation du précurseur, différentes méthodes de rinçage et différentes concentrations du précurseur. L'effet du temps et de la nature de l'atmosphère de filage du PAN a également été investigué. Pour mieux comparer les résultats, des observations MEB ont pu être effectuées pour des échantillons traités à 1000°C, température à laquelle la conversion en céramique du précurseur et l'élimination du PAN doivent être totales.

### 2.1. Influence de la méthode de rinçage/séchage

Dans le but d'éliminer l'excès de précurseur réparti entre les filaments, nous avons proposé de réaliser une étape de rinçage des filaments juste après l'étape d'imprégnation, et pour cela nous avons utilisé les deux méthodes suivantes:

#### 2.1.1. Rinçage par immersion dans le solvant

La première méthode consiste à rincer directement l'échantillon après l'étape d'imprégnation dans une solution contenant le même solvant mais pur. Après un rinçage de quelques secondes dans 2 mL de solvant, l'échantillon est disposé à l'horizontale sur du papier absorbant pour le séchage (figure V.4 (a)). La figure V.4 (b) montre une photo MEB des

filaments « type » obtenus, ces filaments présentant une structure sans défauts de surface apparemment synonyme de l'élimination du précurseur en excès.

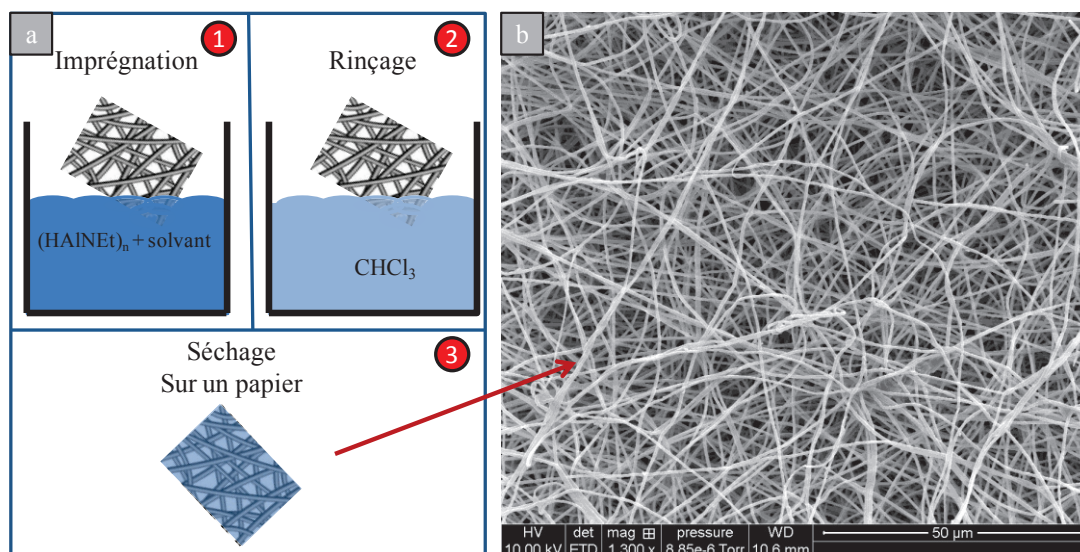


Figure V. 4: Filaments obtenus après rinçage avec du chloroforme.

Dans ce cas, différents temps d'immersion ont pu être testés afin d'obtenir une durée optimale. Pour une durée de 10 secondes, l'échantillon conserve la morphologie des filaments mais en présence d'un large excès du précurseur qui semble complètement engluier le matériau fibreux (figure V.5 (a)). Pour une durée de rinçage plus longue (20 secondes), le dépôt de précurseur est plus homogène (figure V.5 (b)) alors que pour une durée de rinçage supérieure à 20 secondes, le précurseur ne semble plus réparti de manière uniforme sur la surface des filaments (figure V.5 (c)). Dans ce dernier cas, on observe la présence exagérée de précurseur sous forme d'amas au niveau de certaines zones de l'échantillon. Ce phénomène semble essentiellement lié à une forte re-dissolution du précurseur lors de l'étape de « rinçage », ce qui tendrait à montrer que les molécules de poly(N-éthylimino)alane sont juste physisorbées entre elles.

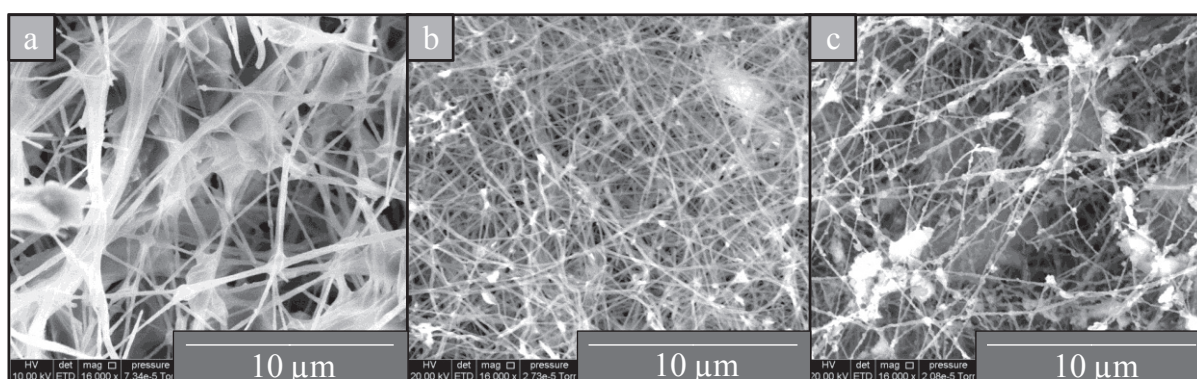


Figure V. 5: Filaments traités à 1000°C obtenus après rinçage avec du chloroforme pour différentes durées, a) 10 secondes, b) 20 secondes, c) 30 secondes.

### 2.1.2. Rinçage sous flux dynamique de solvant

Une seconde méthode de rinçage consiste à éluer l'échantillon fibreux disposé sur un filtre de laboratoire avec le solvant utilisé pour l'étape d'imprégnation. Un volume de 10 mL est ajouté par la face supérieure de l'échantillon, puis la partie inférieure du montage est tirée sous vide de manière à forcer le solvant à passer au travers de l'échantillon et du filtre. Par la suite, l'échantillon est laissé sécher pendant quelques minutes avant d'être conditionné et transféré dans la boîte à gants. L'ensemble du protocole de rinçage est évidemment réalisé sous argon. Malgré les efforts fournis pour améliorer cette étape, l'échantillon présente toujours une certaine quantité de précurseur entre les filaments au niveau de la partie en contact avec le filtre (figure V.6). Cette accumulation de précurseur est liée au fait que les dernières gouttes de solvant s'échappent du matériau fibreux par cette face. On voit nettement que ce problème est superficiel et ne concerne que les deux ou trois couches de filaments les plus externes.

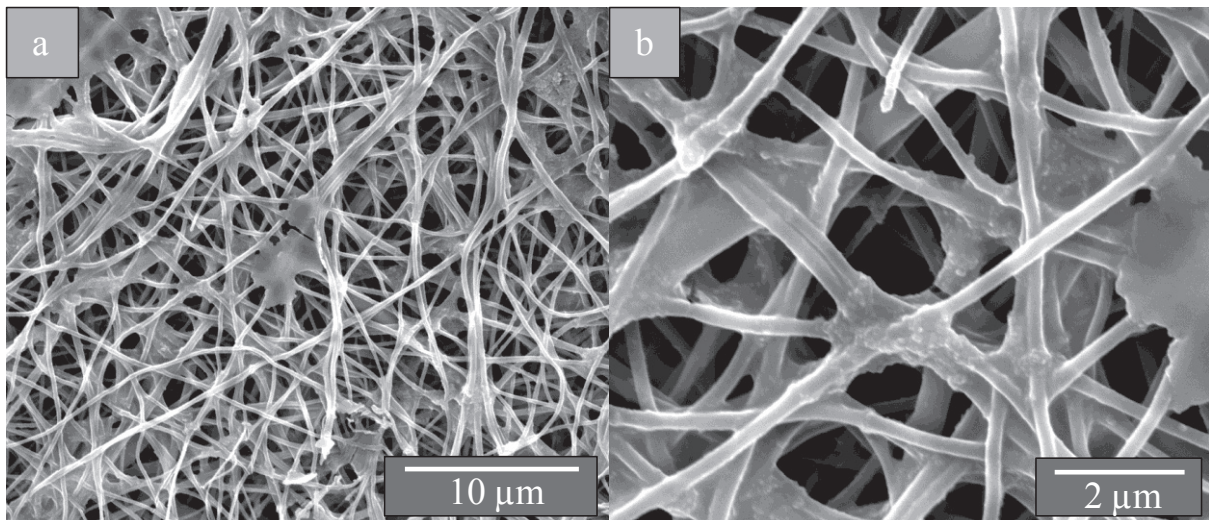


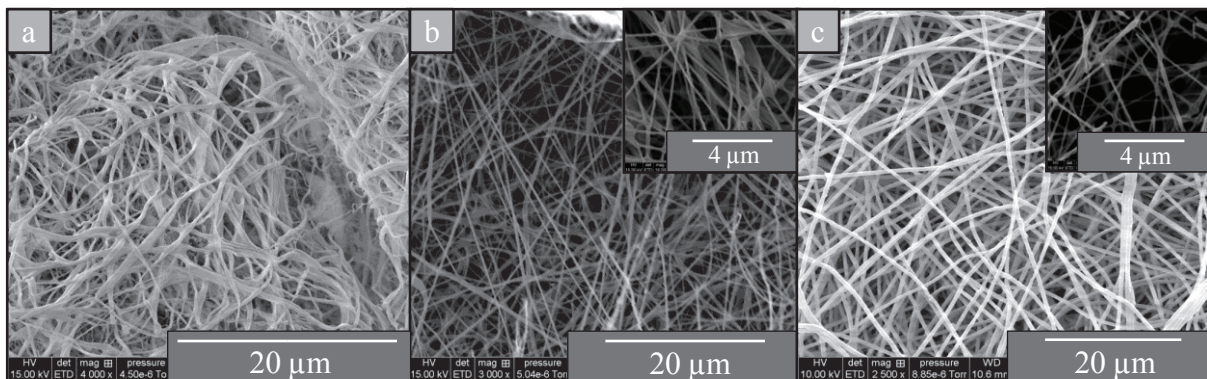
Figure V. 6: Rinçage des filaments imprégnés après élution sous vide, a) faible grandissement, b) fort grandissement.

Compte tenu de ces résultats, les expérimentations ultérieures ont été effectuées en utilisant la méthode de rinçage par immersion pour une durée de 20 secondes.

### 2.2. Choix du solvant de solubilisation du précurseur

Nous savons que le précurseur est soluble dans le THF, le toluène et le chloroforme. Nous avons donc voulu vérifier si l'utilisation de l'un ou de l'autre de ces solvants pouvait jouer un rôle sur la qualité d'imprégnation des filaments par le précurseur, et notamment sur la stabilité de la morphologie fibreuse.

Pour cette phase de l'étude, seule la nature du solvant a été modifiée. Le protocole d'imprégnation est resté le même que précédemment, en utilisant la méthode de rinçage par immersion. L'observation des échantillons à l'issue de l'étape de rinçage/séchage ne permet pas de différencier nettement la qualité des échantillons préparés à partir de toluène et de chloroforme (figure V.7 (b et c)). En revanche, on s'aperçoit que l'utilisation du THF conduit à une forte déformation des filaments, cela peut être dû à la solubilité partielle du PAN dans le THF (figure V.7 (a)). Après traitement à 1000°C, les deux autres échantillons donnent une nouvelle fois des résultats relativement proches bien que la présence de quelques « nappes » de précurseur dans le matériau imprégné dans le toluène nous ait poussés à conserver le chloroforme comme solvant pour la suite de l'étude.



**Figure V. 7: Filaments polymère de PAN imprégnés dans une solution du précurseur en utilisant différents solvants, a) THF, b) toluène, c) chloroforme (en insert filaments traités à 1000°C sous NH<sub>3</sub>).**

### 2.3. Influence de la concentration de la solution

Afin d'optimiser la concentration massique en précurseur dans la solution, nous avons réalisé plusieurs tests avec des concentrations massiques de 2% et 8%, pour obtenir des échantillons comparés après traitement à 1000°C par MEB (figure V.8). Pour une concentration de 2% (figure V.8 (a)) l'échantillon montre des structures sous forme de filaments caractérisées par une plus grande homogénéité que pour l'échantillon à 8%. La quantité de précurseur est suffisante dans la solution à 2% pour couvrir la surface des filaments de précurseur mais elle devient trop importante pour une concentration de 8%, ce qui crée une structure rigide de blocs de précurseur au milieu des filaments (figure V.8 (b)).

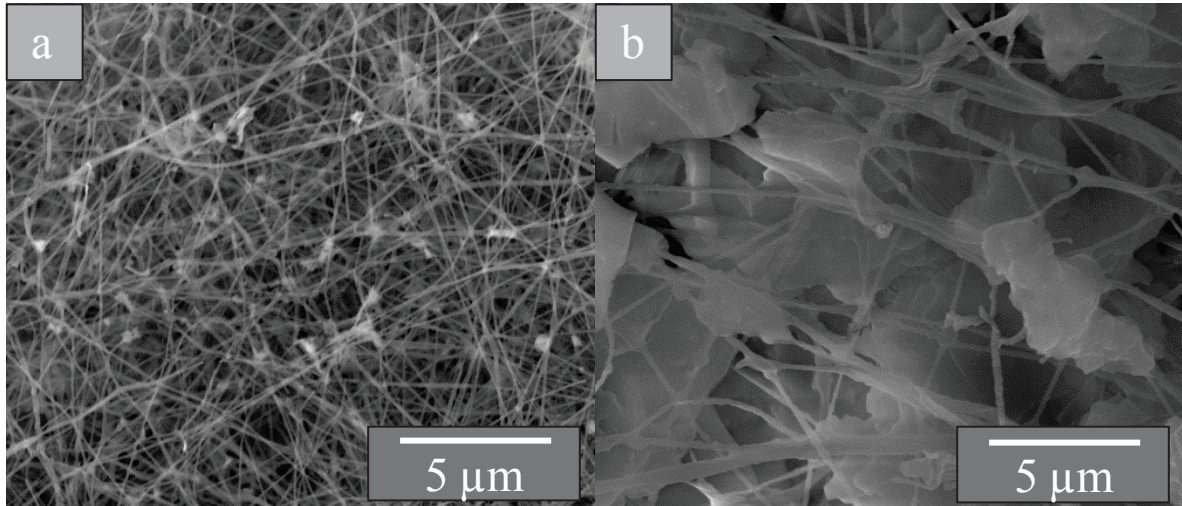


Figure V. 8: Filaments PAN traité à 1000°C après imprégnation dans une solution du précurseur à une concentration massique de a) 2% et b) 8%.

Le calcul suivant a pour but de déterminer l'épaisseur maximale de précurseur qui pourrait être déposée à la surface des filaments. A partir des volumes de solvant+précurseur utilisés expérimentalement dans cette étude, il faut rappeler que chaque test a été effectué avec un échantillon de dimensions suivantes : 2 cm x 1 cm x 1 mm (pour environ 10 mg), pour un volume de 2 mL de solution contenant le précurseur.

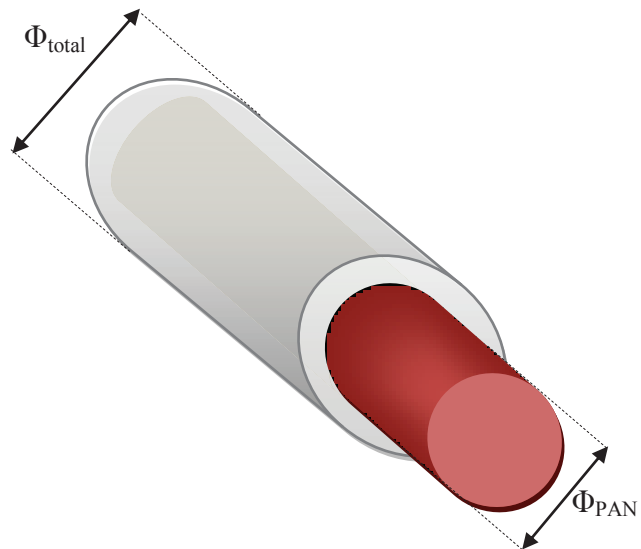
Pour estimer l'épaisseur théorique maximale du précurseur pouvant couvrir un échantillon de filaments de PAN imprégné, le calcul suivant a été fait:

**10 mg PAN** correspondent à environ  $10 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$  de PAN, et on assimile que l'échantillon à un **filament unique** dont le diamètre moyen est de 500nm, donc  $\Phi_{\text{PAN}} = 2 \times R_{\text{PAN}} = 500 \text{ nm}$

L'épaisseur de la couche de précurseur est :  $\text{ép}_{\text{préc}} = (\Phi_{\text{total}} - \Phi_{\text{PAN}})/2$

⇒ Longueur équivalente de filament

L'expression du volume d'un filament est  $V = S \times L$ , soit  $V = \pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 \times L$ .



La longueur de filaments équivalente à ce volume est :  $L = \frac{V}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2} = \frac{10 \cdot 10^{-8}}{\pi \left(\frac{500 \cdot 10^{-7}}{2}\right)^2}$

Donc  $L = 5,093 \times 10^6 \text{ cm}$  soit environ **51 km de longueur de filament**.

⇒ Surface équivalente de filament

Surface =  $2 \pi \left(\frac{\Phi}{2}\right) \times L = \pi \cdot \Phi \cdot L = \pi \cdot 500 \cdot 10^{-7} \cdot 5,093 \cdot 10^6 = 800 \text{ cm}^2$  pour 10 mg, soit une surface de **8 m<sup>2</sup> / g**.

⇒ Épaisseur maximale de la couche de précurseur

Afin de déterminer l'épaisseur maximale finale de précurseur, il faut tout d'abord calculer la quantité maximale d'aluminium présente dans la solution avant de la traduire en volume d'aluminium et de rapporter ce volume à la longueur équivalente de filament pour en déduire l'épaisseur.

**2 mL de solution** équivalent à environ 2g de solution. Pour une concentration de 2% en masse de précurseur, cela correspondrait à **~40mg de précurseur**

$$V_{\text{préc}} = 40 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3, V_{\text{préc}} = S_{\text{préc}} \times L \text{ et } V_{\text{PAN}} = S_{\text{PAN}} \times L, \text{ et}$$

$$\text{Donc } S_{\text{préc}} = V_{\text{préc}} \times S_{\text{PAN}} / V_{\text{PAN}} = 40 \times \pi \times (250)^2 / 10 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ nm}^2,$$

avec  $S_{\text{préc}} = S_{\text{total}} - S_{\text{PAN}} = \pi \times (R_{\text{total}}^2 - R_{\text{PAN}}^2)$ , on obtient alors :

$$R_{\text{total}} = (S_{\text{préc}}/\pi + R_{\text{PAN}}^2)^{1/2} = \text{ép}_{\text{préc}} + R_{\text{PAN}} \text{ d'où :}$$

$$\text{ép}_{\text{préc}} = (S_{\text{préc}}/\pi + R_{\text{PAN}}^2)^{1/2} - R_{\text{PAN}}$$

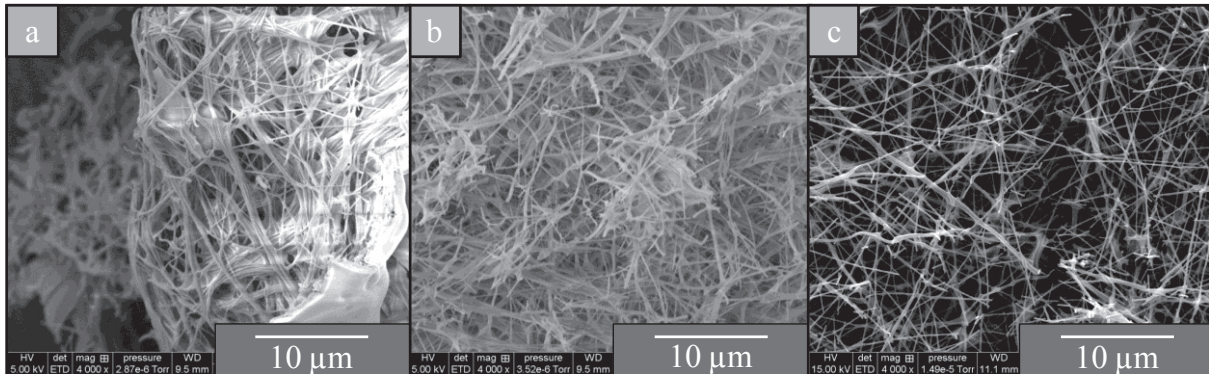
et finalement : **ép<sub>préc</sub> = 127 nm** donc **Φ<sub>total</sub> = 754 nm** (pour 2 x ép<sub>préc</sub> + Φ<sub>PAN</sub>)

Ce diamètre total (754 nm) des filaments théoriquement revêtus par tout le précurseur contenu dans la solution semble très largement supérieur à celui qui a pu être évalué jusqu'à lors. Le précurseur est ainsi en large excès dans la solution mais il a été vérifié qu'une concentration inférieure à 2% ne permettait pas d'améliorer la qualité des filaments après imprégnation, le choix de 2% semblait donc correspondre au mieux à nos attentes. Une détermination précise du diamètre total des objets, et donc de l'épaisseur déposée, est présentée dans la partie I.3.3.

#### 2.4. Influence du temps d'immersion

Nous avons voulu vérifier, pour une même concentration en précurseur dans la solution d'imprégnation, si des temps d'immersion plus longs permettraient d'augmenter la quantité de précurseur déposée à la surface des filaments. En conservant la concentration du précurseur dans le chloroforme à 2% massique, deux durées supplémentaires d'imprégnation ont été testées et les comparaisons entre échantillons ont été réalisées après traitement à 1000°C sous NH<sub>3</sub>. Pour une imprégnation de 60 minutes (figure V.9 (a)), le précurseur « englué » les filaments et crée des blocs solides. L'aspect macroscopique de l'échantillon est dans ce cas nettement différent. En diminuant le temps d'imprégnation à 30

minutes (figure V.9 (b)), les filaments possèdent un diamètre plus important qu'après 2 minutes d'imprégnation (figure V.9 (c)) et paraissent encore collés les uns aux autres avec des zones très riches en précurseur qui forment des plaques de plusieurs  $\mu\text{m}^2$ .



**Figure V. 9: Filaments de PAN imprégnés dans une solution contenant le précurseur avec différentes durées a) 60 minutes, b) 30 minutes, c) 2 minutes, puis rincés et traités à 1000°C sous  $\text{NH}_3$ .**

Bien que les conditions de rinçage soient identiques pour chacun des échantillons, le précurseur en excès semble de moins en moins bien évacué du matériau fibreux lorsque celui-ci est immergé plus longtemps dans la solution contenant le précurseur. Dans ce cas, nous pouvons aisément penser que la diffusion du précurseur dans l'échantillon fibreux possède une certaine cinétique qui impose un gradient de concentration entre la surface et le centre du matériau. Une étude en simulation présentée par Nakielski *et al.*<sup>167</sup> montre une diminution de la vitesse de diffusion d'une solution dans une nappe de filaments de taille submicronique lorsque les filaments sont mal orientés, surtout si les distances entre les filaments sont faibles<sup>168</sup>. L'augmentation du diamètre avec le temps d'immersion de l'échantillon dans la solution de précurseur pourrait donc être également liée à une augmentation de la concentration réelle en précurseur au sein du matériau fibreux avec le temps d'immersion. Une caractérisation du centre de l'assemblage fibreux a permis de montrer l'absence de zones riches en précurseur d'aluminium. Au contraire, les zones les plus riches en précurseur peuvent se retrouver sur la face inférieure de l'échantillon après séchage, ce qui prouve bien que le précurseur tend à s'extraire du matériau fibreux. Ce phénomène est certainement lié au phénomène d'évaporation du solvant (chloroforme) qui pousse le précurseur excédentaire solubilisé à migrer vers la surface de l'échantillon lors de l'étape de séchage.

## 2.5. Influence de la nature de l'atmosphère de filage du PAN

Pour éviter toute source de contamination des filaments de PAN par l'oxygène et par l'humidité, nous avons fait l'électrofilage dans la boîte à gants sous azote (alors qu'il était effectué à l'air jusqu'à présent, les filaments étant ensuite conditionnés en boîte à gants).

Nous avons optimisé les paramètres d'électrofilage qui sont une tension de 15 kV, une distance de 10 cm et un débit de 1mL/h. Afin d'évaluer l'influence de l'atmosphère de filage du PAN, les échantillons imprégnés ont été traités à 1000°C sous  $\text{NH}_3$  (figure V.10 (a)) car aucune conclusion ne pouvait être tirée à partir des observations avant traitement. Les filaments issus d'un filage sous air semblent plus homogènes après traitement (figure V.10 (b)) que ceux provenant du filage sous atmosphère inerte. Ces derniers présentent une forte porosité ou encore semblent pour certains complètement ouverts pour former des demi-tubes. Nous pouvons en conclure que le filage du PAN sous air favorise la formation de structures 1D plus homogènes après traitement. L'hypothèse privilégiée, discutée dans la partie II.2, est que la chimie de surface des filaments, prépondérante dans le mécanisme de fixation du précurseur à leur surface, est différente entre les échantillons filés sous air et ceux filés sous  $\text{N}_2$ . On peut ainsi penser qu'une présence résiduelle, même faible, d'oxygène ou d'humidité dans les filaments de PAN électrofilés à l'air pourrait permettre de faire réagir le précurseur à la surface des filaments ce qui pourrait se traduire par une certaine réactivité du précurseur vis-à-vis de la surface.

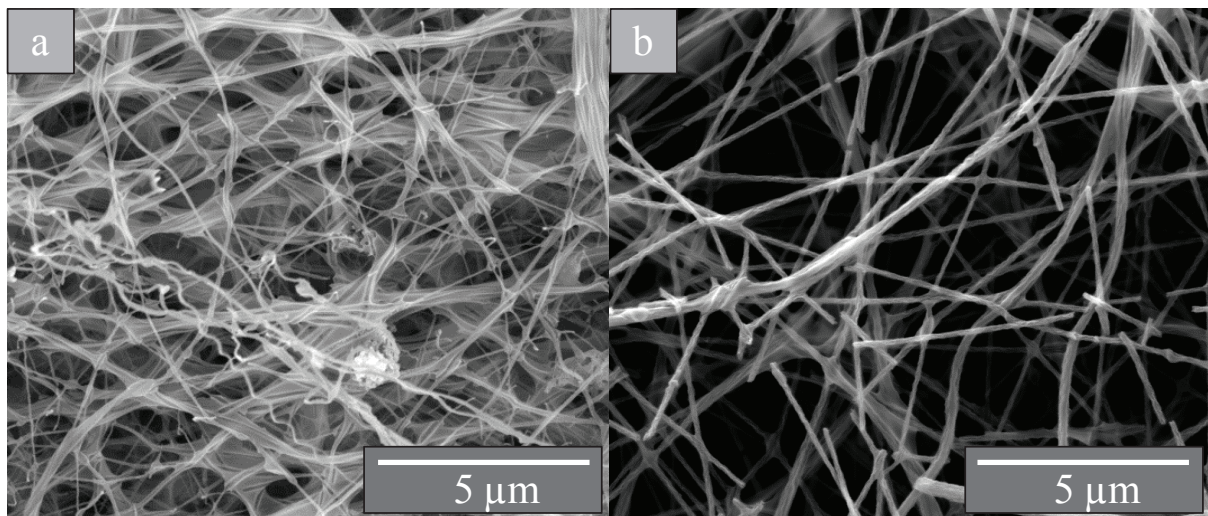


Figure V. 10: Filaments traités à 1000°C sous  $\text{NH}_3$  en utilisant le PAN électrofilé a) sous azote, b) sous air.

### 2.6. Influence de la stabilisation du PAN sous air

Les fibres de carbone fabriquées à partir de PAN sont habituellement stabilisées sous air avant d'être traitées à plus haute température sous azote. Ce traitement intermédiaire, nommé « pré-traitement » ou encore « traitement de stabilisation », évite ainsi au polymère de se décomposer trop rapidement et de conduire à une perte de la morphologie des filaments.

Dans la littérature, plusieurs études ont porté sur la stabilisation du PAN avant sa carbonisation. Les températures de pré-traitement concernées sont généralement comprises

entre 250 et 300°C. <sup>169,170</sup>. Zhou *et al.* en 2009 <sup>171</sup> et Wu *et al.* en 2012 <sup>106</sup> présentent une minimisation de la perte de masse des filaments des PAN pour une température de 280°C avec des paliers compris entre 1 et 3 heures. Nous nous sommes basés sur ces résultats pour étudier le comportement des filaments imprégnés, lorsque le PAN a été pré-traité à différentes températures. Les températures testées sont 120°C, 200°C, 280°C et 320°C avec un palier de 2 heures. En augmentant la température de pré-traitement, la couleur de l'échantillon devient plus sombre et brune pour les températures de 280 et 320°C, ce qui est cohérent avec l'étude de Wu *et al.* <sup>106</sup>.

Suite à leur stabilisation puis leur imprégnation dans la solution contenant le précurseur durant 2 minutes, les filaments sont rincés puis traités à 1000°C. Pour les filaments stabilisés à 120°C (figure V.11 (a)), des zones riches en précurseur sont présentes. Le résultat semble encore moins bon avec une stabilisation à 200°C (figure V.11 (b)), en revanche bien meilleur à 280°C (figure V.11 (c)). La dernière température testée (320°C) est nettement moins avantageuse (figure V.11 (d)), conduisant à une déformation plus importante des filaments.

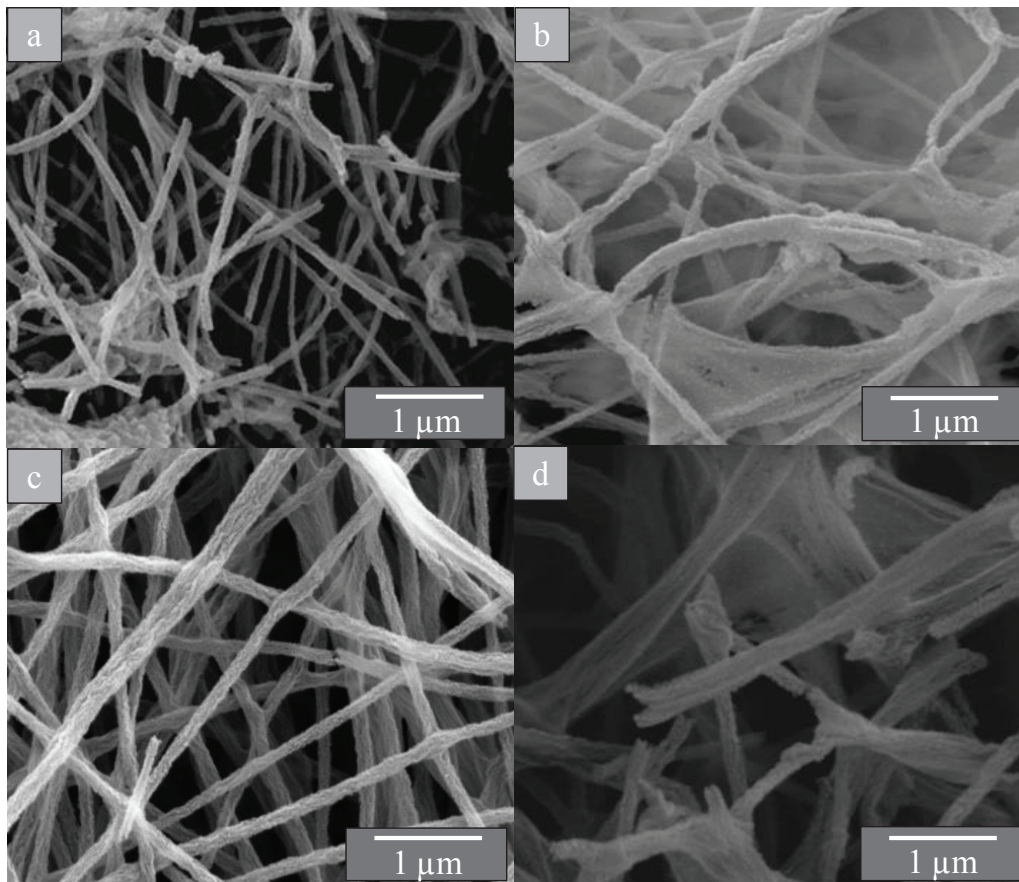


Figure V. 11: Images MEB des filaments imprégnés traités sous  $\text{NH}_3$  à 1000°C après stabilisation des filaments de PAN sous air pour une durée de 2 heures à des différentes températures, a) 120°C, b) 200°C, c) 280°C, d) 320°C.

Les filaments stabilisés à 280°C présentent une meilleure morphologie après imprégnation et céramisation et cela peut être dû à une meilleure liaison créée entre le précurseur et le PAN stabilisé.

L'objectif de la partie suivante est donc d'identifier la raison pour laquelle une stabilisation sous air permet d'obtenir de meilleures morphologies de filaments.

### **3. Discussion sur les phénomènes d'adhérence du précurseur sur la surface des filaments de PAN**

Pour mieux comprendre la répartition du précurseur sur les filaments de PAN non stabilisés et stabilisés, les échantillons ont été analysés par infrarouge et par RMN solide.

#### **3.1. Spectrométrie Infrarouge**

##### **Influence de la stabilisation du PAN sous air**

Le PAN présente les bandes vibrationnelles suivantes : 2243  $\text{cm}^{-1}$  pour la liaison  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 2929  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\nu(\text{CH}_2)$ , 1660  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{C}=\text{N}$  et 1452  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\delta(\text{CH}_2)$  (figure V.12 (b)). Après stabilisation à 280°C sous air, les différents types de liaisons C-N semblent avoir disparus de manière quasi-totale (nitrile à 2243  $\text{cm}^{-1}$ , imine à 1660  $\text{cm}^{-1}$  et amine à 1095  $\text{cm}^{-1}$ ) (figure V.12 (d)). Celles-ci ont laissé place à la formation de nouvelles liaisons caractéristiques de la formation de cycles aromatiques :  $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C}, \text{N}-\text{H})$ , et correspondant à une large bande centrée sur : 1590  $\text{cm}^{-1}$  <sup>106</sup>. Les groupements  $\text{CH}_2$  ont été remplacés par des liaisons C-H qui apparaissent dans le plan (1365  $\text{cm}^{-1}$ ) et en dehors du plan ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ , 810  $\text{cm}^{-1}$ ) des cycles aromatiques formés <sup>106,172,173</sup>.

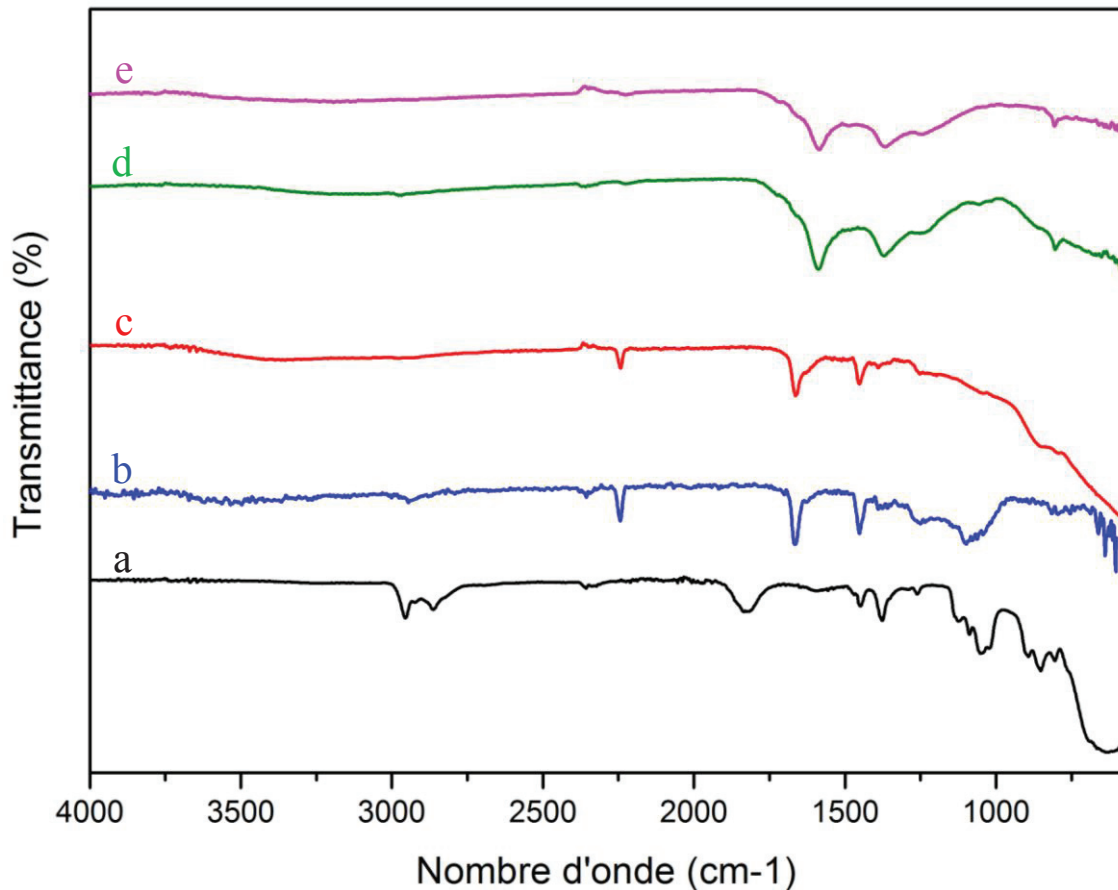


Figure V. 12: Spectres infrarouge a) du précurseur, b) des filaments PAN, c) des filaments PAN imprégnés, d) des filaments de PAN stabilisés, e) des filaments PAN stabilisés et imprégnés.

Seule la bande de faible intensité à  $1235\text{ cm}^{-1}$  est conservée et, bien que non mentionnée dans le cas des études portant sur le PAN, semblerait correspondre à l'allongement de la liaison C-N d'amines aliphatiques. Un épaulement vers  $1730\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre aux groupements C=O, en revanche aucune absorption à  $1150\text{ cm}^{-1}$  ne permettant de prouver la présence de la liaison C-O. Ces analyses sont cohérentes avec celles réalisées par Wu *et al.* qui ont également montré, à l'aide d'analyses XPS (Spectrométrie de Photoélectrons X), que des groupements carbonyles étaient bien présents pour un traitement sous air du PAN à  $280^{\circ}\text{C}$ . Suite à ces analyses, les auteurs ont proposé un mécanisme de cyclisation présenté sur la figure V.13.

Il est ainsi prouvé que des groupements carbonyles sont présents en surface des filaments de PAN stabilisés à  $280^{\circ}\text{C}$  sous air, bien que la quantité globale d'oxygène ne soit pas connue.

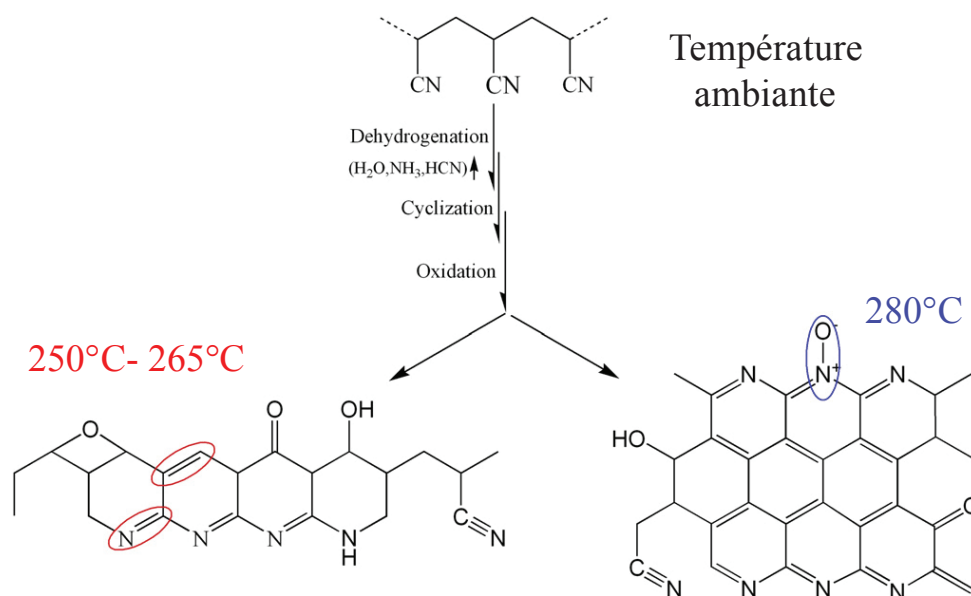


Figure V. 13: Schéma décrivant la stabilisation des filaments de PAN.

### En présence du précurseur d'aluminium

Le précurseur seul, analysé en mode ATR en utilisant une double enveloppe permettant de le protéger de l'air ambiant, présente les bandes suivantes (figure V.12 (a)) : 2963–2872cm<sup>-1</sup> - ν(C–H), 1850 cm<sup>-1</sup> - ν(Al–H), 1468–1450cm<sup>-1</sup> - δ(CH<sub>3</sub>), à ~1095cm<sup>-1</sup> - ν(C–N)) et à 706–674cm<sup>-1</sup> - ν(Al–N) <sup>92</sup>. Cette dernière bande est peu visible sur le spectre, avec une forte absorption entre 600 et 1000 cm<sup>-1</sup>. Cette forte absorption se retrouve, après imprégnation, dans les spectres des filaments de PAN et de PAN stabilisés (figures V.12 (c) et (e) respectivement). Chacun de ces deux spectres semble être la somme du spectre des filaments et de celui du précurseur. Le précurseur est donc bien présent sur les filaments mais aucune disparition ou apparition significative de bande n'est visible ce qui ne permet pas de déduire que la présence d'aluminium est liée à une réactivité avec la surface des filaments.

Des analyses par XPS effectuées par la société Science et Surfaces ont mis en évidence la présence d'oxygène dans l'environnement de l'aluminium, cependant le transfert de l'échantillon vers l'appareil d'analyse devant se faire à l'air, nous avons choisi de ne pas poursuivre les investigations par le biais de cette méthode d'analyse et avons tenté de caractériser les échantillons par une autre technique d'analyse très précise, la résonance magnétique nucléaire (RMN).

### 3.2. Résonance magnétique nucléaire

Les analyses en RMN solide ont été conduites sur les éléments <sup>27</sup>Al, <sup>15</sup>N et <sup>13</sup>C. Rappelons ici que le remplissage du rotor s'effectue dans une boîte à gants ce qui devrait

permettre d'accorder davantage d'importance à ces résultats, par rapport à ceux de l'analyse XPS, et notamment quant à la présence ou non d'oxygène dans les environnements de l'aluminium et de l'azote.

La RMN du carbone  $^{13}\text{C}$  et de l'azote  $^{15}\text{N}$  (figures V.14 (a) et (b)) permet de confirmer que la stabilisation du PAN sous air conduit à la perte des groupements nitrile ( $^{13}\text{C}$  : 121,34 ppm et  $^{15}\text{N}$  : -127 ppm) et  $\text{CH}_2$  ( $^{13}\text{C}$  : 29,74 ppm) pour laisser place à trois nouveaux environnements correspondants aux déplacements chimiques visibles en RMN du  $^{13}\text{C}$  : 152,75 ppm, 138 ppm et 114 ppm. En comparant ces résultats avec la littérature, ces déplacements chimiques pourraient peut-être correspondre aux environnements suivants : C–C, C=N, C–H pour le premier pic, puis C–O et C=O pour les second et troisième pics respectivement <sup>106</sup>.

Le précurseur seul présente 2 déplacements chimiques en RMN du  $^{13}\text{C}$ , à 40,21 et à 22,13 ppm, caractéristiques des groupements  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  et  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  respectivement. Les filaments imprégnés par le précurseur présentent un spectre RMN qui est la combinaison du spectre des filaments avant imprégnation, et de celui du précurseur, que les filaments soient stabilisés auparavant ou non. On note toutefois que la présence du signal de l'aluminium est très faible pour l'échantillon n'ayant pas subi de pré-traitement, et que les pics correspondant au précurseur se sont décalés de 8 ppm vers la droite du spectre. Les résultats de RMN  $^{15}\text{N}$  montrent que les deux déplacements chimiques du précurseur (à -331,74 et à -349,14 ppm pour les groupements  $\underline{\text{N}}\text{-Al}$  et  $\underline{\text{N}}\text{-C}$  respectivement) disparaissent totalement, après imprégnation, pour le signal des filaments de PAN non stabilisés, alors que dans le cas du PAN stabilisé il reste un pic centré autour de la valeur -345 ppm, pouvant correspondre à un environnement de type N-C, légèrement modifié par rapport au précurseur initial.

Le spectre du noyau d'aluminium  $^{27}\text{Al}$  (figure V.14 (c)) indique que le précurseur est caractérisé par un large pic dont l'intensité maximale est située à environ 110 ppm, et qui s'étend de 150 à -50 ppm. Il est connu que le matériau AlN présente un déplacement chimique unique vers 110-115 ppm ( $\text{AlN}_4$ ), ce qui est cohérent avec le spectre issu de l'analyse du précurseur. Après imprégnation, l'allure du signal change puisqu'elle présente 3 pics larges centrés sur 63,63 ppm, 33,17 ppm et 4,47 ppm, quel que soit le support sur lequel le précurseur a été déposé (filaments stabilisés ou non). Ces 3 déplacements chimiques peuvent être attribués à des environnements riches en oxygène, de type tétraédrique, pentaédrique et octaédrique respectivement. Selon les articles tirés de la littérature, il se peut également que le

domaine entre 0 et 60 ppm (pour la RMN  $^{27}\text{Al}$ ) corresponde à des environnements mixtes Al/O/N <sup>174</sup>.

**Conclusion sur la composition chimique des filaments imprégnés :**

Le précurseur semble se fixer plus facilement sur les filaments de PAN lorsque ceux-ci sont préalablement stabilisés sous air à 280°C. Dans ce cas, nous pouvons penser que la présence de groupements carbonyles de surface pourrait jouer un rôle bénéfique. Ceci est cohérent avec le fait que les filaments de PAN filés sous air semblent mieux fixer le précurseur. Il est fort probable que des traces d'humidité en surface des filaments expliquent ce phénomène, et ce malgré la purge préalable sous vide et en température des filaments.

La présence d'oxygène dans les échantillons est fortement soupçonnée après imprégnation des filaments par le précurseur puisque la RMN de l'aluminium conduit à des spectres similaires pour les échantillons imprégnés. Un spectre RMN a été acquis après avoir laissé le rotor, contenant des filaments revêtus de précurseur, ouvert pendant plusieurs jours a également donné le même signal confirmant que les 3 pics (RMN  $^{27}\text{Al}$ ) présents après imprégnation caractérisent la présence d'oxygène dans l'environnement de l'aluminium du précurseur.

Le spectre du précurseur seul ne présentant pas la même allure que les spectres après imprégnation, nous pouvons donc écarter les conditions d'échantillonnage des échantillons pour les analyses RMN. Afin de déterminer de quelle source cet oxygène peut provenir, nous avons effectué un spectre RMN sur du précurseur solubilisé dans le chloroforme en boîte à gants, puis précipité après évaporation du solvant (conditions de préparation de la solution pour l'étape d'imprégnation) (spectre « Préc. +  $\text{CHCl}_3$  » de la figure V.22). Nous avons été surpris de découvrir que, malgré les précautions de préparation des échantillons et le très faible taux d'humidité de la boîte à gants, une hydrolyse du précurseur semble avoir lieu lors de la préparation des échantillons. A ce stade de nos connaissances, nous privilégions l'hypothèse d'une hydrolyse lors de l'étape de séchage plutôt que lors de la solubilisation dans le solvant. En effet, le chloroforme utilisé possède une pureté supérieure à 99,5% et est stabilisé par des amylènes, mais l'étape de séchage se déroule dans la boîte à gants et il est fort probable que des traces d'humidité aient suffi à hydrolyser une partie du précurseur. Ce phénomène a pu être amplifié par la grande surface développée des filaments et leur refroidissement rapide lors de l'évaporation du solvant (phénomène endothermique et rapide).

Malgré ces résultats décevants d'un point de vue pureté des échantillons, nous avons

conservé ce protocole de préparation en boîte à gants pour la suite de l'étude compte tenu du fait que ces résultats n'ont pu être obtenus que très récemment.

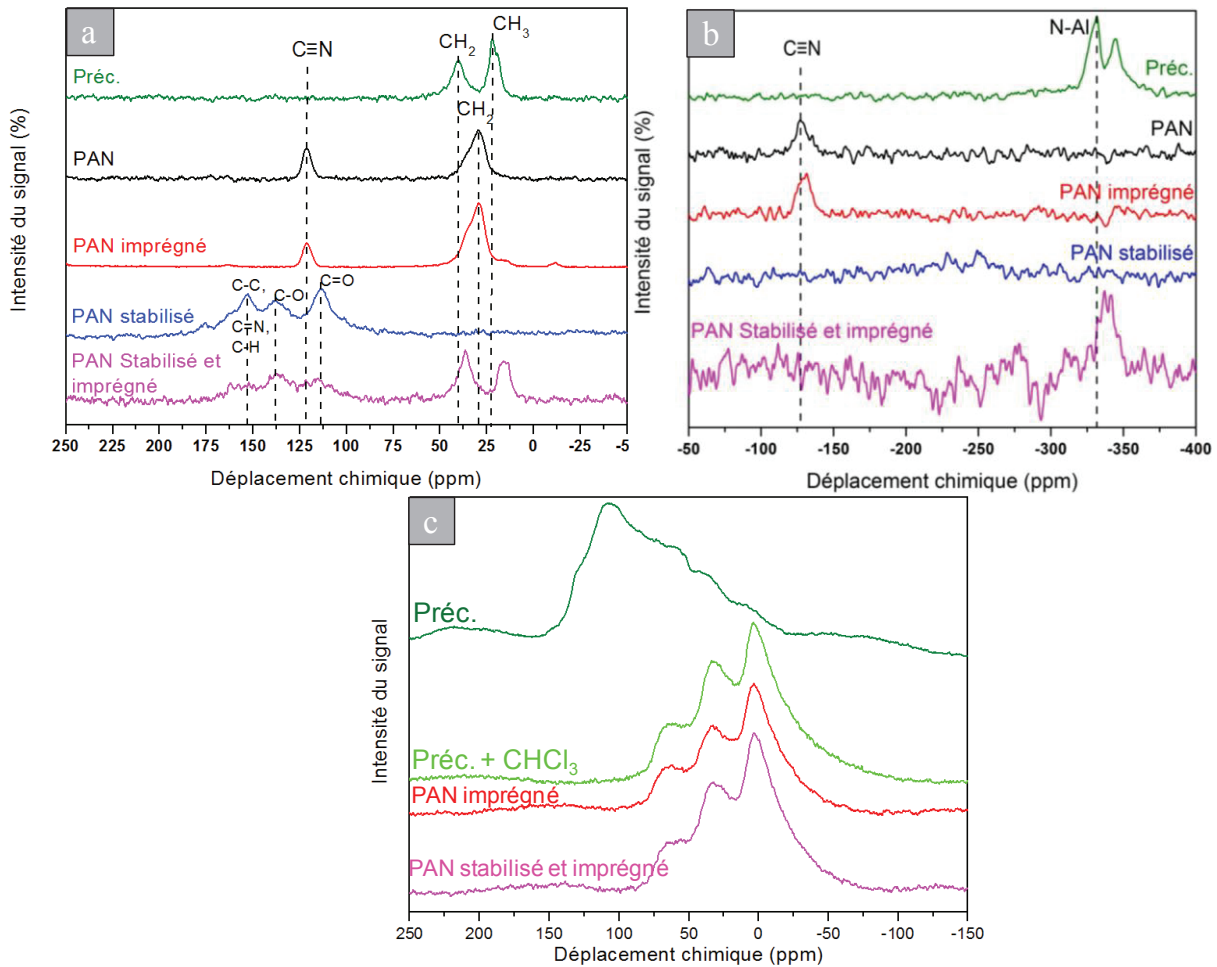


Figure V. 14: Spectres RMN du précurseur, des filaments PAN et des filaments PAN imprégnés dans une solution contenant le précurseur pour les noyaux a)  $^{13}\text{C}$ , b)  $^{15}\text{N}$  et c)  $^{27}\text{Al}$ .

### 3.3. Échantillons « type »

Tous les paramètres d'optimisation seront pris en compte pour la suite des expérimentations. Pour résumer, l'échantillon "type", caractérisé plus finement par la suite, est élaboré comme suit : l'imprégnation des filaments de PAN (stabilisés ou non) (volume de l'échantillon: 1cm x 2cm x 1mm) faisant 10 mg en masse se fait dans la boîte à gants pour une durée de 2 minutes dans 2mL de solution contenant 2% en masse de précurseur dans du chloroforme. Puis, un rinçage de quelques secondes dans une solution de chloroforme (volume 2 mL) et un séchage de quelques minutes sur un papier absorbant avant stockage, caractérisation puis traitement thermique.

La figure V.15 (a) montre une forte uniformité et homogénéité après imprégnation des filaments de PAN électrofilés sous air, et cela est dû à la répartition homogène du précurseur

sur les filaments. La distribution en diamètre des filaments montre un diamètre moyen de 520 nm (figure V.15 (b)) avec une augmentation moyenne de 40 nm par rapport aux filaments avant imprégnation. Cela voudrait dire qu'il s'agit d'une épaisseur de couche de 20 nm.

Les filaments de PAN stabilisés à 280°C présentent une rugosité de surface après l'imprégnation (figure V.15 (c)) qui n'est pas visible dans le cas des filaments de PAN non stabilisés. La présence d'oxygène en surface de ces filaments est certainement responsable de ce phénomène. En tenant compte du diamètre des filaments stabilisés avant imprégnation, nous pouvons déduire que l'épaisseur de précurseur déposée est également de l'ordre de 20 nm (figure V.15 (d)). Ceci implique que le prétraitement n'a d'influence que sur l'extrême surface des filaments et ne modifie en rien le comportement, décrit dans la partie I.2.4, du précurseur en fonction du temps d'immersion.

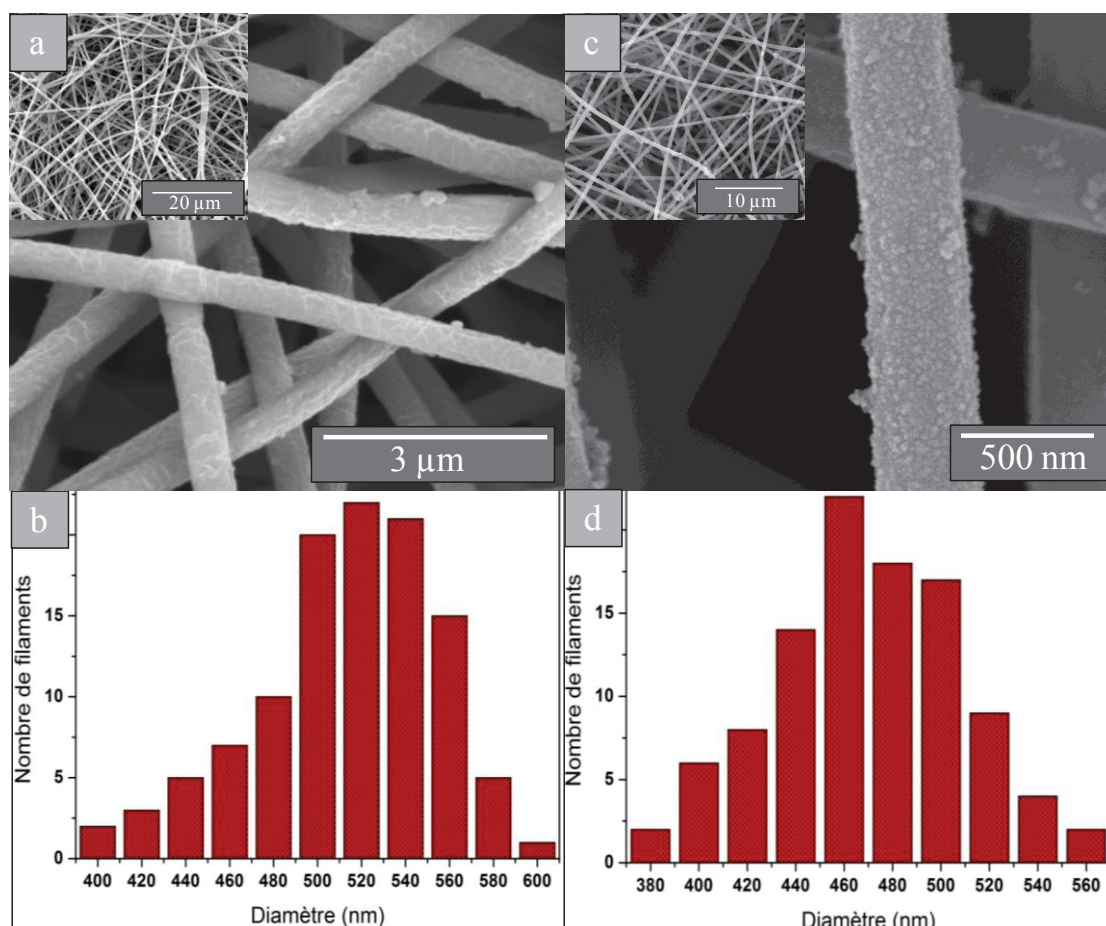


Figure V. 15: Images MEB des filaments de PAN imprégnés dans la solution du précurseur a) PAN normal b) distribution en taille des filaments en utilisant le PAN normal, c) PAN stabilisé à 280°C, d) distribution en taille des filaments en utilisant le PAN stabilisé.

En se basant sur les calculs effectués dans le paragraphe I.2.3., on peut estimer qu'une épaisseur de 20 nm correspond à 14% de la masse totale de précurseur présente dans la solution d'imprégnation. La phase de rinçage de l'échantillon doit éliminer une partie du

précurseur qui est en excès mais que cet excès est nécessaire à la formation d'une couche homogène sur les filaments. A titre d'exemple, une concentration de 0,5% de précurseur dans la solution ne suffit pas à former une couche homogène. Il apparaît donc que le couple « temps d'immersion / temps de rinçage » permet de contrôler avec précision la qualité finale de l'échantillon. Des observations MET ont pu être réalisées afin de vérifier l'épaisseur de la couche de précurseur réellement déposée (figure V.16). Une couche variant entre 10 et 20 nm confirme les résultats obtenus par MEB sur les échantillons de PAN stabilisé ou non (figure V.15). La rugosité de surface et de petits amas de précurseur, déjà observés en MEB des filaments après l'ajout du précurseur, apparaissent aussi clairement pour les échantillons stabilisés sous air (figure V.16 (c et d)). La détermination d'une épaisseur de dépôt est dans ce dernier cas plus délicate. On peut néanmoins estimer à au moins 10 à 20 nm de dépôt de précurseur en surface des filaments. La formation des petits agglomérats de précurseur n'a pas pu être expliquée à ce jour.

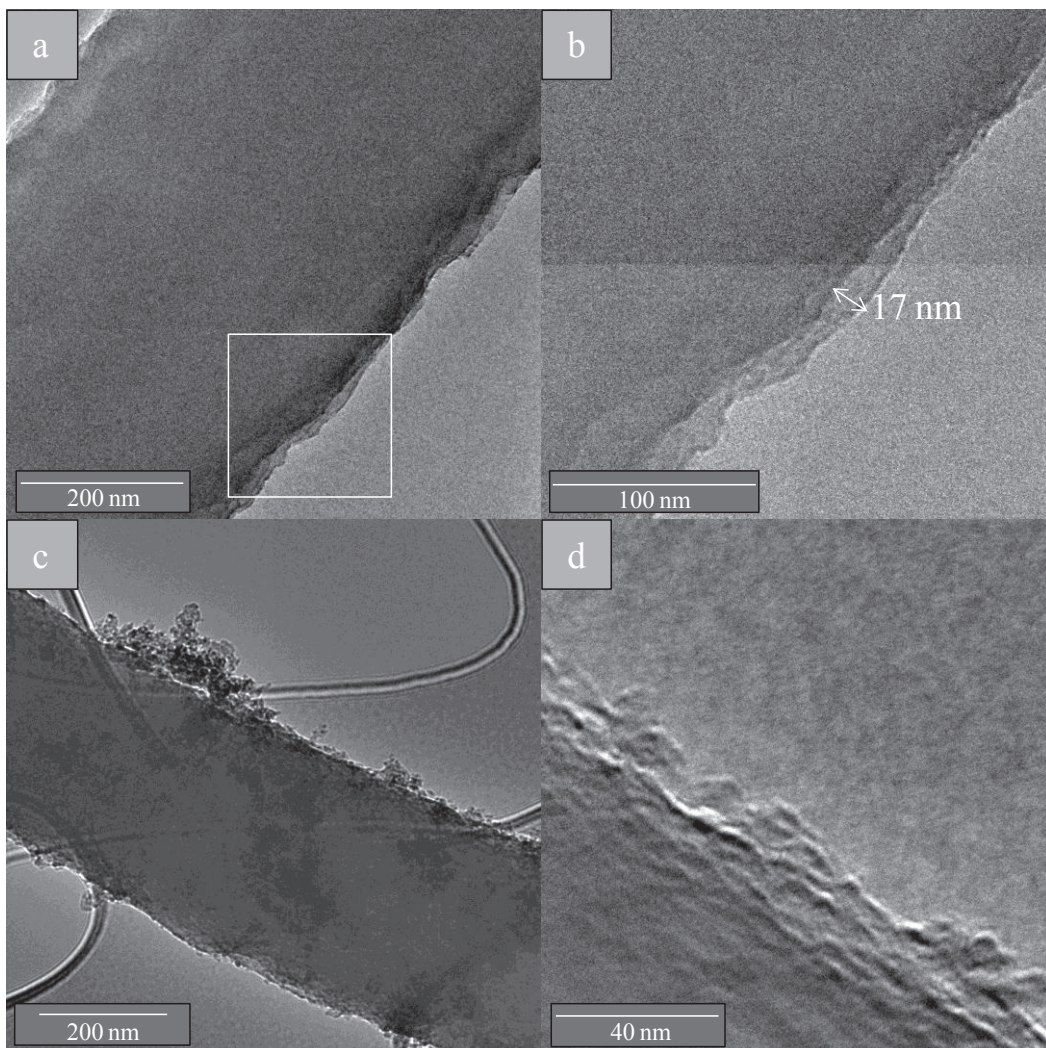


Figure V. 16: Images MET, après imprégnation, des filaments a-b) de PAN et c-d) de PAN stabilisé.

Des traitements thermiques ont été réalisés sur les deux types d'échantillons (PAN stabilisé ou non avant imprégnation). Ci-après, l'étude des résultats obtenus devrait permettre de vérifier la qualité des échantillons après traitement à haute température, tant du point de vue de la morphologie que de la pureté.

## II. Traitements thermiques des filaments

### 1. Influence du traitement de stabilisation des filaments de PAN

Pour mieux comprendre ce qui se passe durant les traitements thermiques, nous avons fait des analyses thermogravimétriques sous ammoniac des échantillons jusqu'à 1000°C. La courbe ATG sous  $\text{NH}_3$  des filaments de PAN non stabilisés présente une perte de masse de 100% à 1000°C (figure V.17 (a)) avec une forte décomposition à partir de 250°C. Pour obtenir des filaments dépourvus de résidus de PAN, il faut donc atteindre des températures supérieures ou égales à 1000°C sous  $\text{NH}_3$ . En ce qui concerne les filaments de PAN imprégnés, la perte de masse commence à 50°C (température correspondant à la perte de masse du précurseur d'après son ATG (chapitre II.2.2.2)) puis se poursuit à 250°C avant de se stabiliser après une perte de 80% à 1000°C.

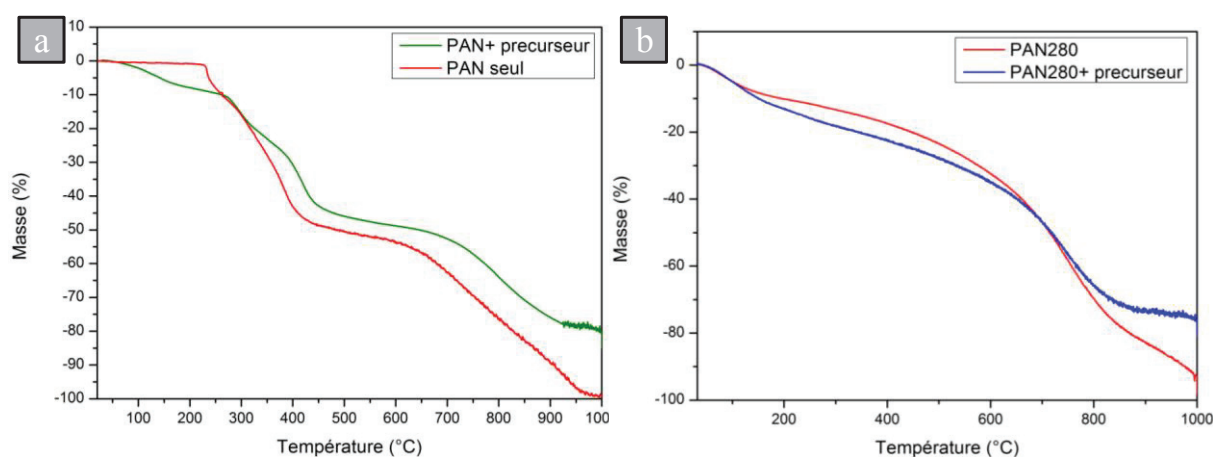


Figure V. 17: Courbes ATG sous  $\text{NH}_3$  des filaments PAN seul et avec le précurseur (a) et PAN stabilisé à 280°C (b).

Dans le cas des filaments de PAN stabilisés, la courbe ATG montre que les filaments commencent à se décomposer plus tôt que ceux non stabilisés (figure V.17 (b)), et l'on pense que cela est dû à la présence des liaisons de type C–O (ou C=O) qui sont peu stables sous  $\text{NH}_3$  et qui pourraient provoquer une perte de masse plus rapide à plus basse température que pour les filaments de PAN non traités. La courbe des filaments de PAN stabilisés et imprégnés possède une allure similaire jusqu'à 800°C. Au-delà de cette température, les filaments imprégnés semblent atteindre une certaine stabilité thermique correspondant à une

perte totale de masse de 75%, correspondant à environ 20% de nitrure d'aluminium (les 5% de la masse résiduelle, et correspondant au PAN stabilisé, sont perdus durant le palier à 1000°C). Ceci nous montre que près de 20% de la masse initiale de l'échantillon est représentée par le nitrure d'aluminium. Comme précisé dans le chapitre 2, le rendement (massique) céramique du précurseur étant de 53,7%, cela correspondrait à une teneur initiale en précurseur de près de 35% en masse. En émettant l'hypothèse que les densités du PAN et du précurseur sont similaires (proche de 1) et que le traitement à 1000°C sous NH<sub>3</sub> produit uniquement de l'AlN, nous pouvons écrire l'égalité suivante :

$$V_{\text{préc}} = 0,35 \times (V_{\text{préc}} + V_{\text{PAN}}) \text{ soit } V_{\text{préc}} = \frac{0,35 V_{\text{PAN}}}{0,65}$$

$e = (R - r)$  En réutilisant les formules présentées dans le paragraphe I.2.3. :

$$l = \frac{V_{\text{PAN}}}{S_{\text{PAN}}} = \frac{V_{\text{préc}}}{S_{\text{préc}}}$$

et avec  $S_{\text{préc}} = \pi \times (R_{\text{total}}^2 - R_{\text{PAN}}^2)$  et  $S_{\text{préc}} = S_{\text{total}} - S_{\text{PAN}} = \pi R_{\text{PAN}}^2 S_{\text{PAN}} = \pi S_{\text{préc}} = \pi (R^2 - r^2)$

$$\text{ainsi } \frac{V_{\text{PAN}}}{\pi R_{\text{PAN}}^2} = \frac{V_{\text{préc}}}{\pi (R_{\text{total}}^2 - R_{\text{PAN}}^2)} \text{ ou encore } \frac{V_{\text{PAN}}}{\pi R_{\text{PAN}}^2} = \frac{0,35 V_{\text{PAN}}}{0,65 \pi (R_{\text{total}}^2 - R_{\text{PAN}}^2)}$$

$$\text{on obtient alors } R_{\text{PAN}}^2 = \frac{0,65}{0,35} (R_{\text{total}}^2 - R_{\text{PAN}}^2) \text{ soit } R_{\text{PAN}}^2 = \frac{0,65}{0,35 (1 + \frac{0,65}{0,35})} R_{\text{total}}^2$$

$$\text{et finalement } R_{\text{total}} = \sqrt{\frac{0,35 (1 + \frac{0,65}{0,35})}{0,65}} R_{\text{PAN}}$$

A partir d'un diamètre moyen de filament de 500 nm,  $r = 250$  nm donc l'épaisseur de précurseur déposée devient :  $e = R_{\text{total}} - R_{\text{PAN}} = 60$  nm. Le diamètre des filaments imprégnés mesuré par MEB dans la partie I.3.3, est supérieur de 30 nm en moyenne au diamètre des filaments non imprégnés. Ceci indique que l'épaisseur moyenne du dépôt devrait être de 20 nm environ. L'ordre de grandeur, en termes d'épaisseur, est donc cohérent et la différence de valeur entre 20 et 60 nm peut être liée au fait que les deux valeurs, calculée et mesurée, sont des valeurs moyennes et approchées.

### 1.1. Filaments de PAN non stabilisés

La figure V.18 (a) montre une image MEB du résultat obtenu après un traitement thermique à 1000°C. Les filaments PAN non stabilisés présentent un important facteur de

forme avec une longueur des filaments pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Ils présentent aussi une rugosité au niveau de la surface et les filaments semblent creux. Il s'agirait donc plutôt de tubes. La gamme de diamètre de ces structures varie entre les valeurs de 110 nm et 300 nm, et présente une population majoritaire entre 160 nm et 220 nm (figure V.18 (b)). En augmentant la température jusqu'à 1400°C, la rugosité de surface des filaments s'accroît fortement (figure V.18 (c)) avec la formation de nano-objets très granulaires. A cette température le diamètre moyen des filaments est réduit jusqu'à  $160 \text{ nm} \pm 40 \text{ nm}$  (figure V.18 (d)). Ce retrait est certainement lié à une cristallisation du matériau et à la croissance de cristaux d'AlN qui accentue par conséquent la rugosité de surface.

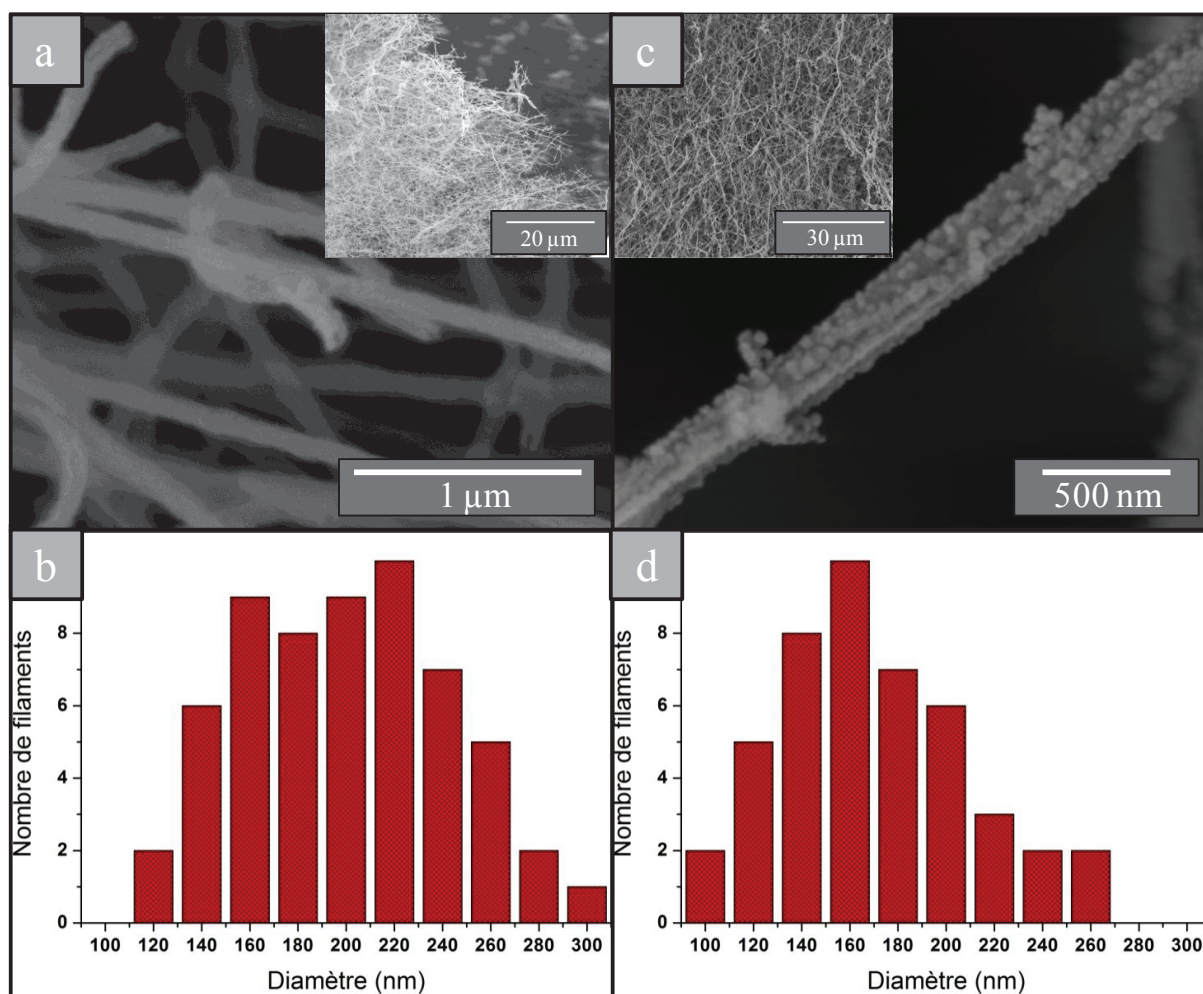


Figure V. 18: Filaments traités à 1000°C, a) Images MEB, b) Distribution en taille. Filaments traités à 1400°C, c) Images MEB, d) Distribution en taille.

Les images en MET conventionnel confirment la rugosité des tubes obtenue à 1000°C (figure V.19 (a)). Les clichés de diffraction en MET présentent des anneaux témoignant d'une faible polycristallinité qui commence à apparaître sur l'échantillon à 1000°C. À 1400°C l'observation MET confirme l'augmentation de la rugosité observée en MEB qui peut être

corrélée à une croissance granulaire avec la température (figure V.19 (b)). Le cliché de diffraction indique qu'il s'agit de la phase hexagonale du nitrure d'aluminium (fiche JCPDS en annexe C). Aucune autre phase cristalline n'est ici détectée. Le cliché de diffraction présente des anneaux bien définis indiquant une forte cristallisation. Une image en mode HRTEM (figure V.19 (c)) montre une cristallite faisant une taille de 25 nm et présentant aussi des plans avec une distance interplanaire égale à 2,69 nm correspondant au plan (100) de l'AlN würtzite.

L'imagerie en transmission nous a permis aussi de montrer que le centre des filaments est moins dense en particules que la périphérie, et présente même une certaine porosité de la paroi dans certains cas (figure V.19 (b)).

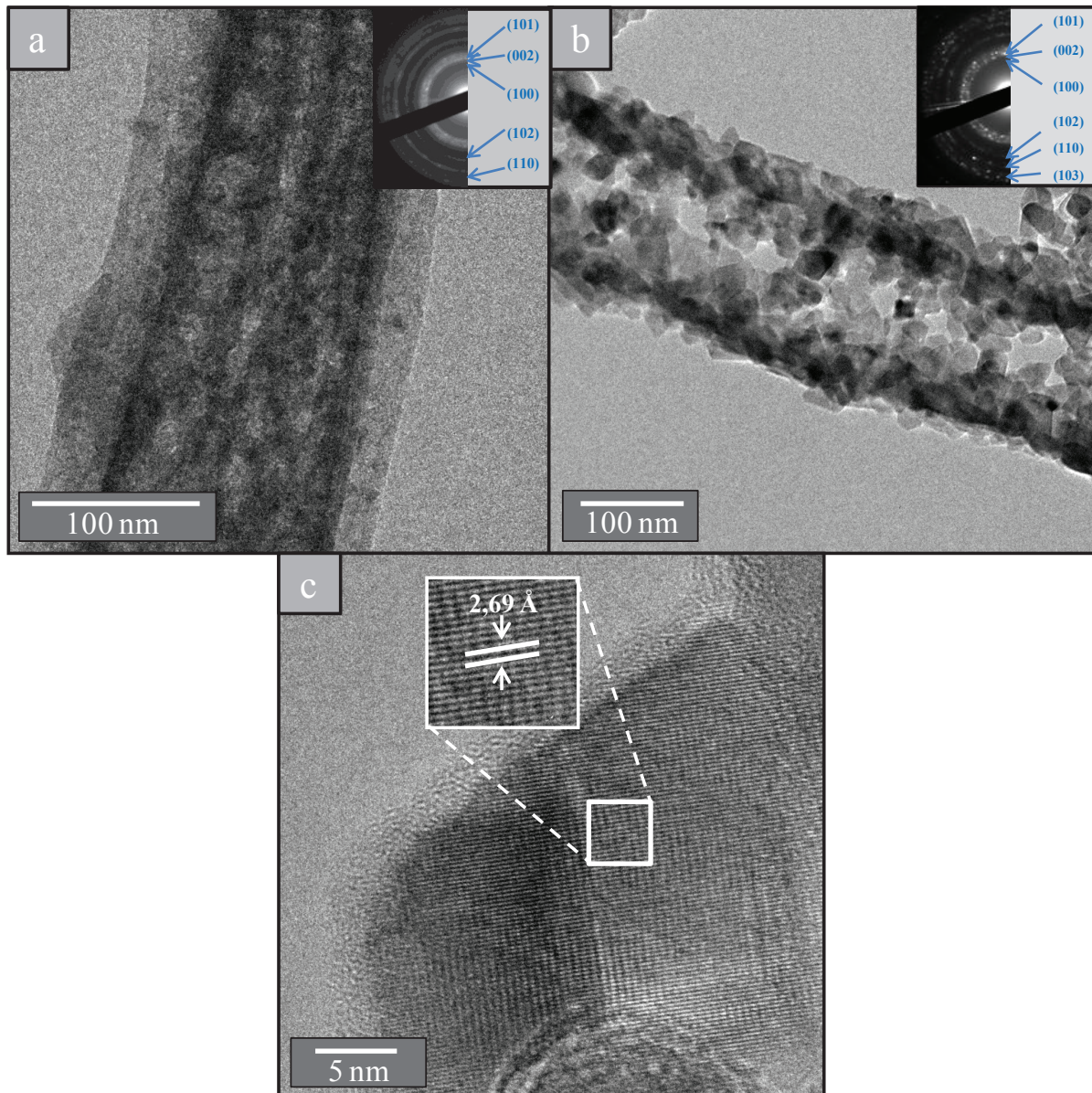


Figure V. 19: Images MET des filaments traités a) à 1000°C, b) à 1400°C, c) Image en mode HRTEM des filaments à 1400°C.

## 1.2. Filaments de PAN stabilisés

Comme dans le cas des filaments non stabilisés, nous avons effectué la même étude sur filaments PAN stabilisés sous air (figure V.20). Un important facteur de forme est là aussi conservé, et la rugosité de surface est aussi présente, la taille des aspérités étant croissante avec la température, comme dans le cas de la figure V.18. Le diamètre des structures 1D est inférieur à 200 nm, celui-ci étant plus faible que dans le cas des filaments obtenus à partir de PAN non stabilisé. Avec la cristallisation des particules d'AlN, la distribution en taille des filaments semble s'homogénéiser en se resserrant autour d'une valeur moyenne de 150 nm (figure V. 21 (b)).

Une analyse EDS permet de détecter uniquement les éléments Al et N après traitement à 1400°C ce qui témoigne d'une pureté d'au moins 99,9% compte tenu de la précision de l'analyse EDS.

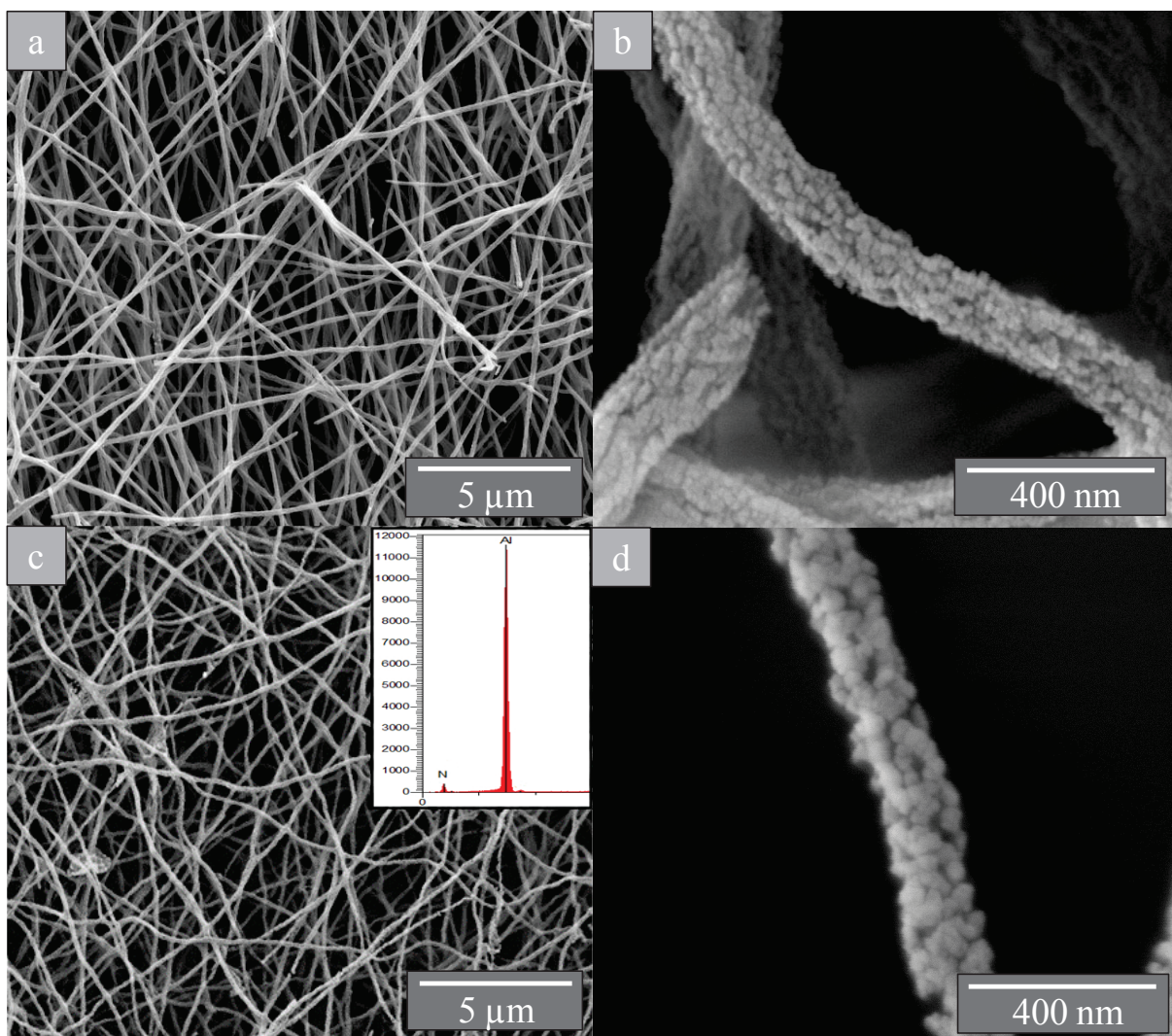


Figure V. 20: Images MEB des filaments traités à des différentes températures, (a,b) 1000°C et (c,d) 1400°C.

La figure V.21 (a) montre la distribution en taille des filaments traités à 1000°C. Le diamètre varie entre une gamme de 110 à 200 nm avec une majorité entre 140 et 180 nm. À 1400°C (figure V.21 (b)), la majorité de la distribution en taille se resserre entre 130 et 160 nm en présentant une diminution par rapport à celle à 1000°C.

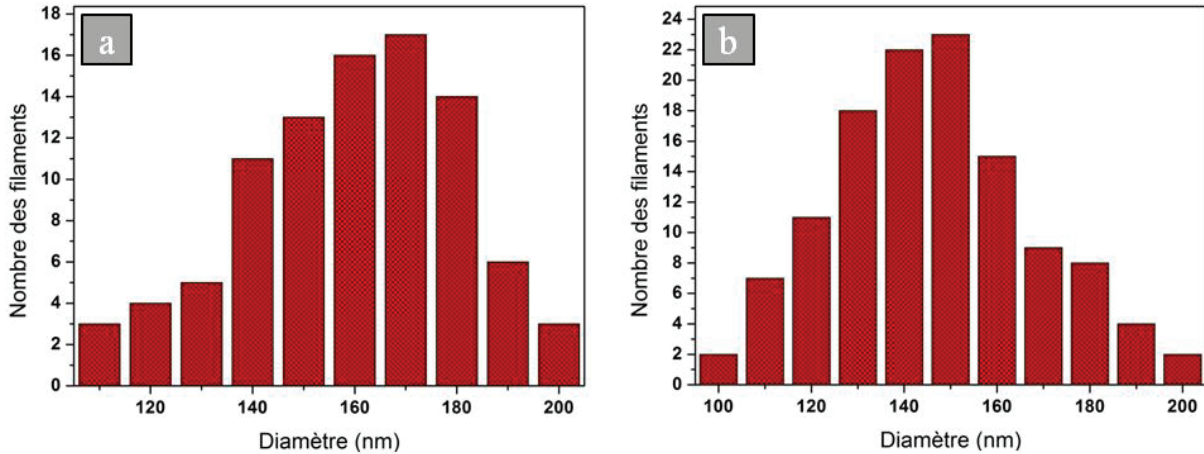


Figure V. 21: Distribution en taille des filaments à 1000°C (a) et à 1400°C (b).

Les images MET (figure V.22) dévoilent une structuration des filaments légèrement différente de celle observée dans le cas des échantillons non stabilisés sous air. La rugosité de surface est en effet toujours présente, cependant nous n'observons plus de porosité ouverte. Il semblerait que la microstructure soit composée d'un mélange de domaines larges ressemblant à des plans et des nanoparticules dont la taille est de l'ordre de 10 nm (figure V.22 (b)). Cette structuration sous forme de plans rappelle sans conteste celle des filaments de carbone issus de la pyrolyse du PAN stabilisé sous air<sup>171</sup>. Ceci implique que le précurseur en cours de céramisation est capable de s'accommoder aux déformations structurales imposées par le carbone, sans pour autant perdre l'homogénéité de sa répartition au sein des filaments. Le degré de cristallisation augmente là encore logiquement avec la température de traitement pour conduire à des particules d'AlN hexagonal de 24 nm de diamètre, avec une distance interplanaire qui est estimée à 0,269 nm correspondant au plan (100) (figure V.22 (d)).

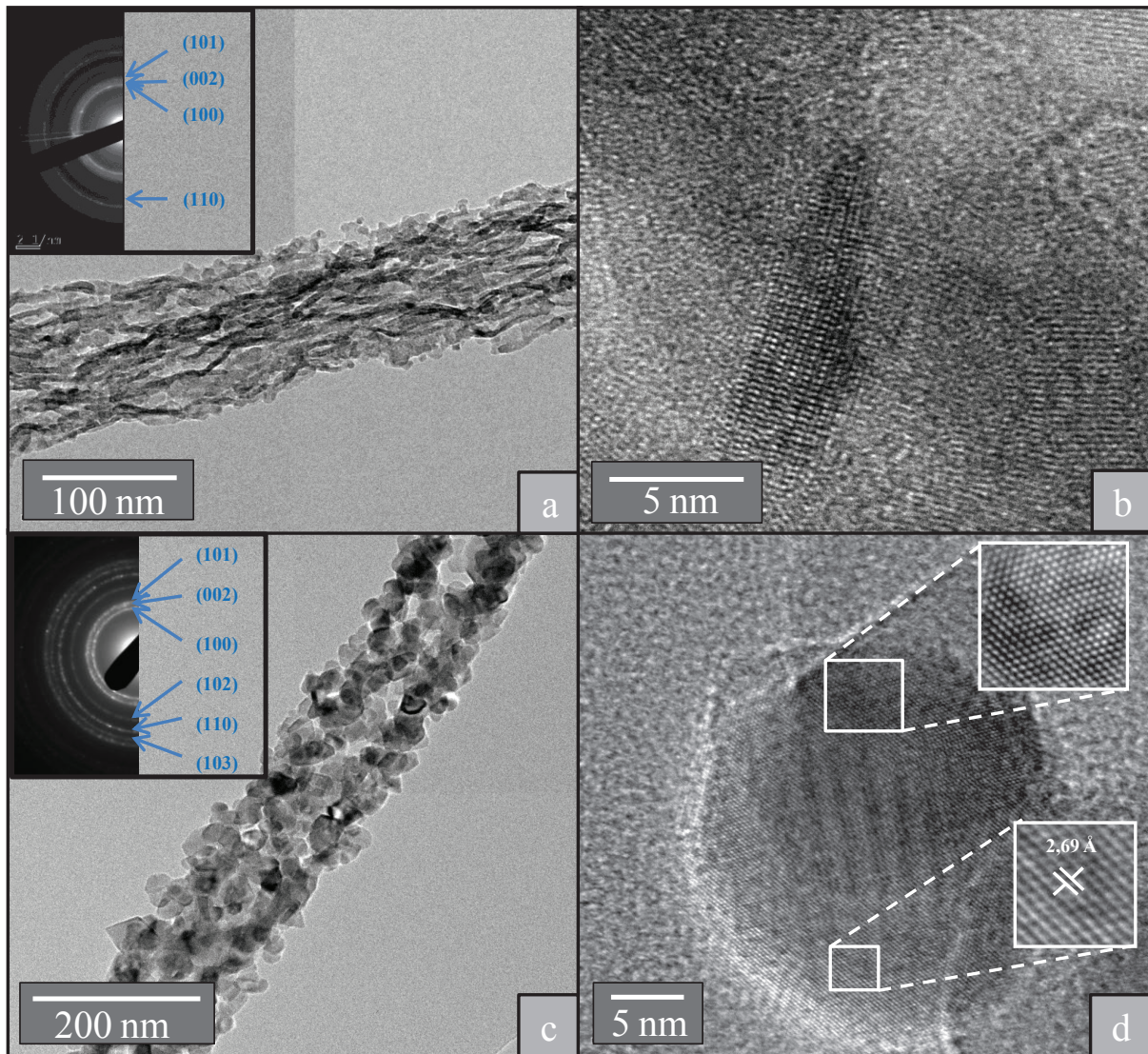


Figure V. 22: Images MET en mode conventionnel des filaments traités sous  $\text{NH}_3$ , a) à  $1000^\circ\text{C}$ , b) à  $1400^\circ\text{C}$ , et en mode haute résolution, c) à  $1000^\circ\text{C}$  et d) à  $1400^\circ\text{C}$ .

Les spectres DRX des échantillons à  $1000^\circ\text{C}$  et à  $1400^\circ\text{C}$  confirment que les pics identifiés correspondent à la phase hexagonale de l'AlN (figure V.23). En appliquant l'équation de Scherrer sur le pic du plan (100), on trouve que la taille de particule est égale à 11,67 nm pour  $1000^\circ\text{C}$ , et à 22,45 nm pour  $1400^\circ\text{C}$ . Le faible taux de cristallisation à  $1000^\circ\text{C}$  explique l'absence du signal Raman à cette température. Pour l'AlN, six modes Raman actifs peuvent être présents<sup>175,176</sup>. La figure V.24 présente le spectre Raman de l'échantillon à  $1400^\circ\text{C}$  et montre la présence de ces six modes: le mode  $E_2(\text{low})$  à  $248\text{ cm}^{-1}$ , le mode  $A_1(\text{TO})$  à  $611\text{ cm}^{-1}$ , le mode  $E_2(\text{High})$  à  $655\text{ cm}^{-1}$ , le mode  $E_1(\text{TO})$  à  $667\text{ cm}^{-1}$ , le mode  $A_1(\text{LO})$  à  $893\text{ cm}^{-1}$  et le mode  $E_1(\text{LO})$  à  $906\text{ cm}^{-1}$ . Ces modes correspondent exactement à l'AlN de type würtzite<sup>92,124</sup>.

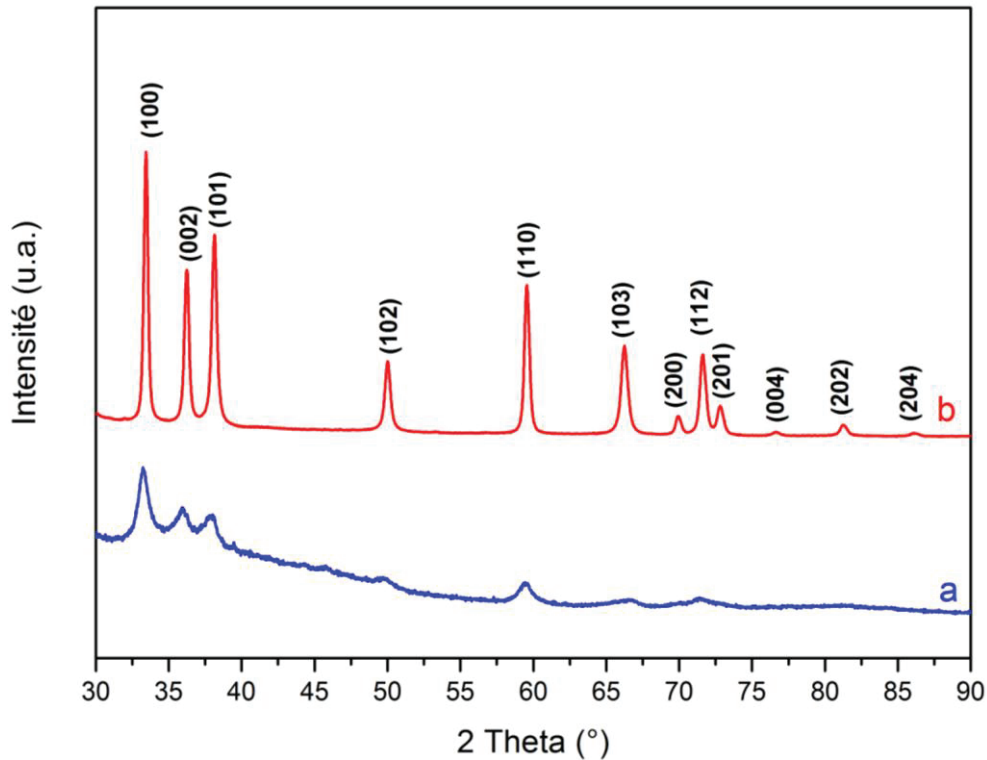


Figure V. 23: Spectres DRX des filaments traités a) à 1000°C et b) à 1400°C.

La structure de l'AlN pourrait être identifiée en fonction de la largeur à mi-hauteur (LMH) du mode  $E_2(\text{High})$ . Pour un AlN de type « bulk » et de haute qualité cristalline, une valeur de  $3,2 \text{ cm}^{-1}$  est mesurée <sup>177</sup>. Dans notre cas, la valeur de  $12,3 \text{ cm}^{-1}$  est obtenue sans doute en raison de la polycristallinité de l'échantillon <sup>178</sup>. L'orientation des filaments selon l'axe c pourrait être déduit du rapport entre la surface du mode  $E_2(\text{High})$  et celle du mode  $A_1(\text{TO})$  <sup>179</sup>. Dans notre cas, on peut identifier que la majorité des cristaux sont orientés suivant l'axe c avec certaine orientation non-homogène liée à la polycristallinité des filaments. Il a été démontré que cette orientation suivant l'axe c ne dépend pas du diamètre des nanofilaments d'AlN <sup>180</sup> puisque ni la position du pic, ni la valeur LMH pour le mode  $E_2(\text{High})$ , n'évoluent en fonction du diamètre des nanofilaments. Enfin, l'orientation suivant l'axe c est un indice d'une possible réponse piézoélectrique de l'AlN <sup>181</sup> ce qui voudrait dire que les nanostructures de notre étude pourraient présenter des propriétés piézoélectriques non négligeables. Ce point sera discuté à la fin de ce manuscrit.

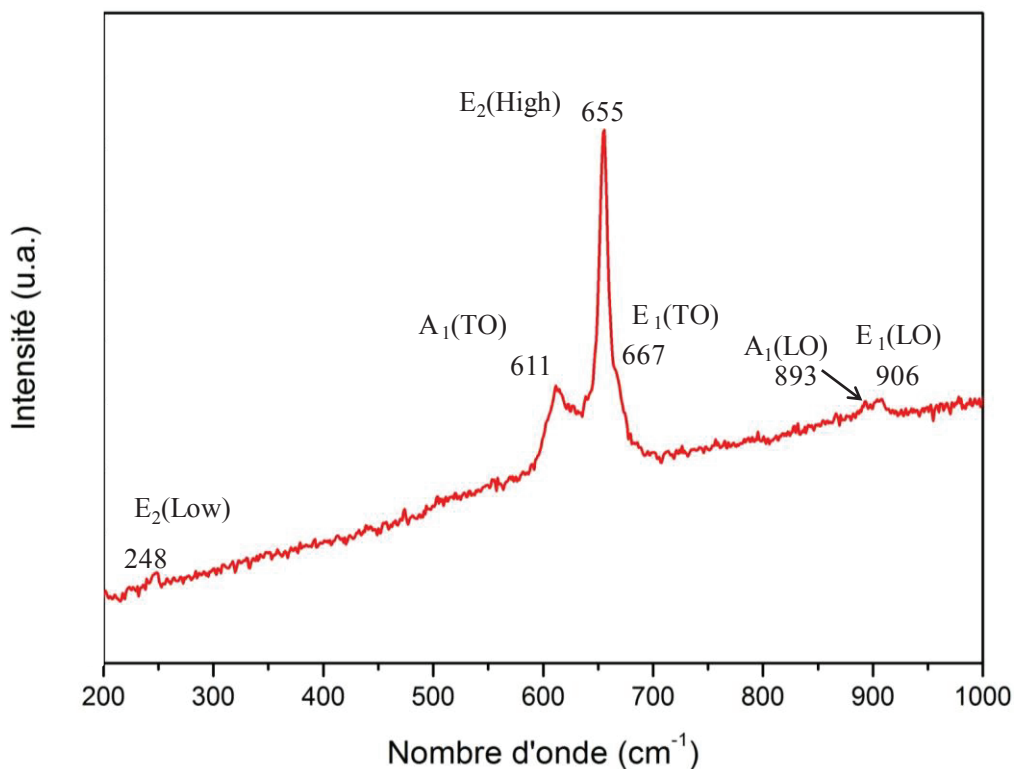


Figure V. 24: Spectre Raman des filaments traités à 1400°C.

De manière à vérifier la structuration des filaments en trois dimensions, une observation par tomographique en MET a pu être réalisée. Il faut préciser que le filament observé doit être orienté suivant l'axe de rotation de la platine du microscope (figure V.25 (a)). Ces observations apportent la preuve que les filaments sont creux sur toute leur longueur dès 1000°C. Typiquement, pour un diamètre externe de 200 nm, le diamètre interne est de l'ordre de 50-70 nm, et une épaisseur de paroi comprise entre 40 et 60 nm. La valeur du diamètre interne du tube implique qu'un retrait important a lieu lors de la décomposition. Cette épaisseur de paroi est le double, voire le triple, de celle correspondant au précurseur avant traitement. La seule raison qui puisse expliquer ce phénomène est que le retrait dimensionnel n'est pas uniquement radial mais il est également longitudinal durant le traitement thermique. Dans le cas contraire, l'épaisseur d'AlN ne serait que de quelques nanomètres maximum.

Le même type d'observation effectué à 1400°C (figure V.25 (b)) ne permet pas de conclure à une différence significative entre les deux échantillons, mais permet d'apprécier la qualité de l'image à la fois d'une coupe longitudinale et d'une coupe radiale (en haut et au centre de l'image) de deux tubes respectifs. Les vidéos de la tomographie peuvent être visionnées sur les liens de ces deux références <sup>182,183</sup>.

Il est important de noter qu'une épaisseur de paroi de 60 nm devrait correspondre au maximum à la superposition de 3 cristaux d'AlN puisqu'ils possèdent une taille moyenne de 20 nm environ, d'après les caractérisations précédemment effectuées par MET et DRX sur l'échantillon traité à 1400°C.

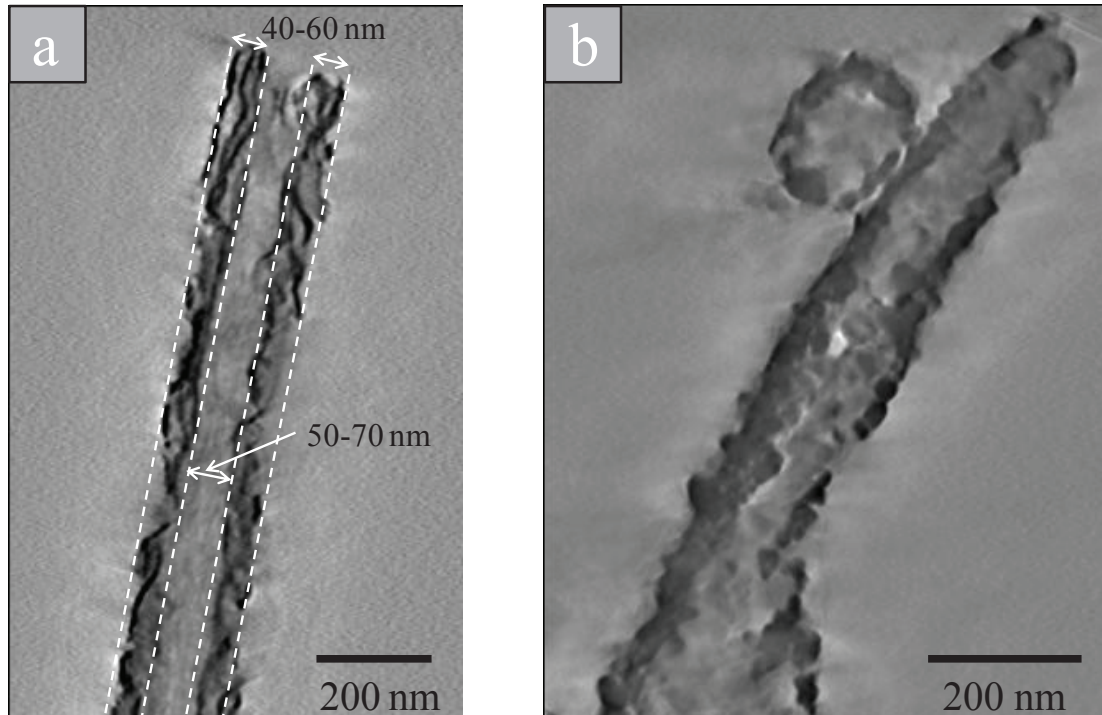


Figure V. 25: Images en coupe des tubes obtenus en tomographie MET des filaments traités a) à 1000°C et b) à 1400°C.

Les échantillons stabilisés à l'air avant imprégnation permettent de conduire à des tubes d'AlN dépourvus de porosité dans leur paroi, donc de meilleure qualité morphologique que ceux obtenus à partir des filaments non prétraités. La raison précédemment évoquée pour expliquer cette différence de comportement est la présence de liaisons surfaciques de type carbonyle qui réagiraient avec les liaisons Al-H, ce qui n'a pu être vérifié par RMN pour les raisons expliquées dans la partie I.3. La microstructure d'un matériau a une très forte influence sur les propriétés finales du matériau, c'est pour cela que nous avons décidé d'étudier un peu plus finement l'évolution de la microstructure des filaments à haute température en modifiant la température et le temps de traitement.

## 2. Influence des conditions de traitement et du diamètre initial des filaments

### 2.1. Influence de la température et du temps de palier

Aux deux températures utilisées jusqu'à lors, 1000°C et 1400°C, nous avons ajouté celle de 1200°C afin de tenter de comprendre l'évolution des nanomatériaux AlN synthétisés. Le temps de palier à 1400°C a également été doublé (durée de 10h) pour certains traitements. L'échantillon traité à 1200°C présente une morphologie globale ainsi qu'une taille de cristallite d'AlN,  $\approx 17$  nm, proche de celles de l'échantillon 1400°C (figures 26 (a) et (b)). L'image MET en haute résolution montre une distance interplanaire de 0,269 nm, correspondante au plan (100) de l'AlN hexagonal.

En ce qui concerne le traitement de 10h à 1400°C, l'image MEB (figure V.26 (c)) montre que les filaments ont tendance à se souder les uns aux autres. Cette observation est cohérente avec le fait que les cristallites ( $\approx 33$  nm) ont presque doublé en diamètre d'après les images MET (figure V.26 (d)), ce qui implique que le grossissement de grains se fait également par diffusion de surface de la matière au niveau des zones de contact des filaments.

Selon certains travaux, la cristallisation complète de l'AlN prend place principalement pour une température supérieure à 1400°C <sup>86,184</sup>. La cristallisation de l'AlN pour une température plus faible a été détectée dans le cadre de deux études publiées pour des microfilaments d'alumine nitrurés à 1100°C <sup>49,117</sup>. Dans le cas de ce travail de thèse, le diamètre ( $\approx 200$  nm) des objets étudiés est environ 20 fois plus faible que celui des microfilaments (5-10 $\mu$ m) ici évoqués. Ceci se traduit donc par un volume de nanofilament (ou nanotube) 400 fois plus faible. Il ne serait donc pas étonnant de constater que les filaments soient plus rapidement convertis en AlN dans le cas de nos échantillons. Outre le procédé « PDCs » que nous utilisons, la CVD favorise également la formation d'AlN à « basse » température. Une étude de Tang *et al.* <sup>43</sup> montre en effet la possibilité d'obtenir des structures submicronique d'AlN pour une température de 900°C.

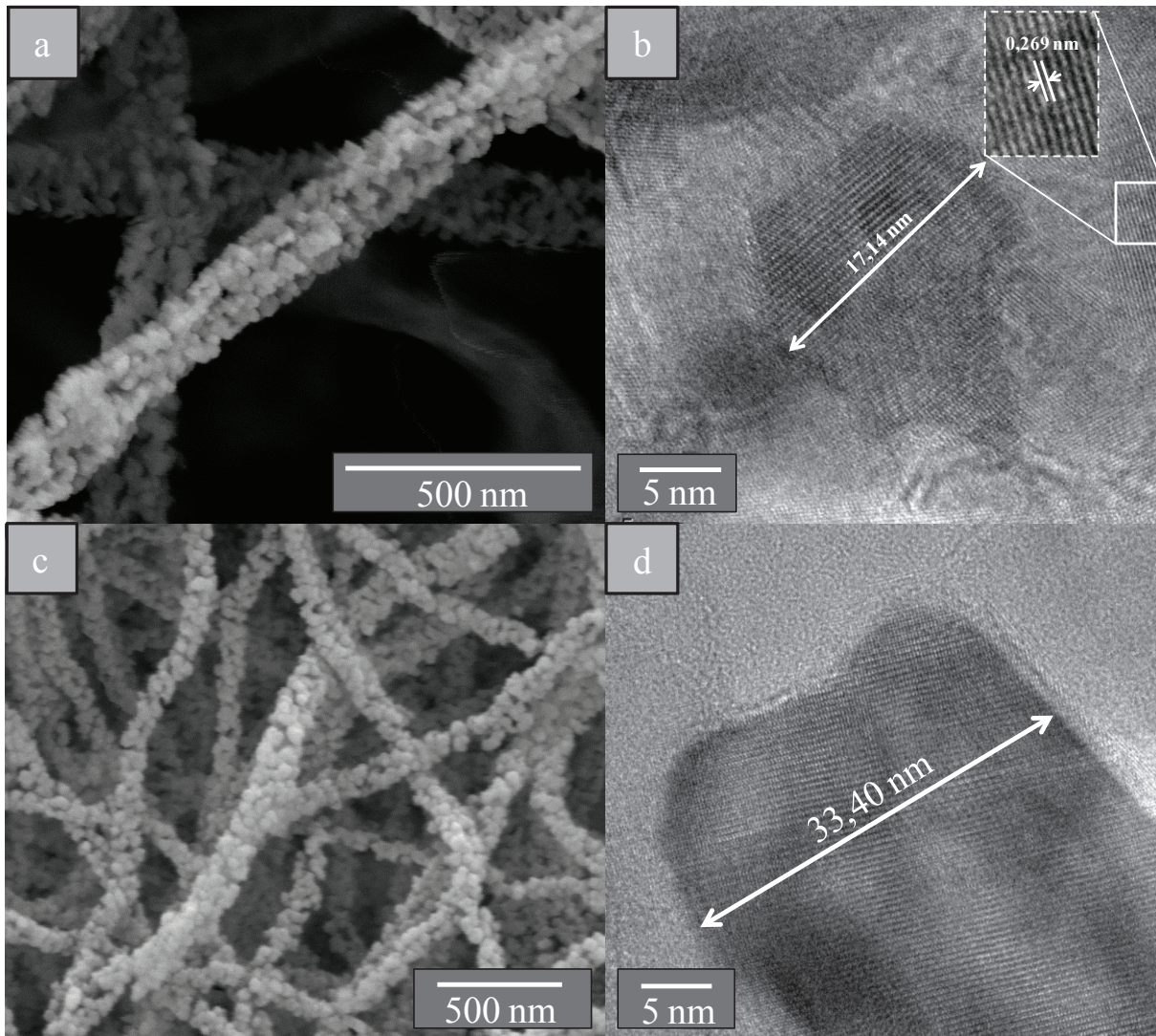


Figure V. 26: Filaments traités à 1200°C, a) Image MEB, b) Image HRTEM. Filaments traités 10 h à 1400°C, c) Image MEB, d) Image HRTEM.

La figure V.27 montre les spectres DRX des échantillons traités aux différentes températures et durées de recuit. Tous les pics d'AlN würtzite (annexe C) sortent pour les différentes températures sans détecter la présence d'aucun pic correspondant à des impuretés. D'après les diffractogrammes, le rapport intensité/largeur des pics augmente ce qui peut se traduire par une amélioration du taux de cristallisation des filaments avec la température.

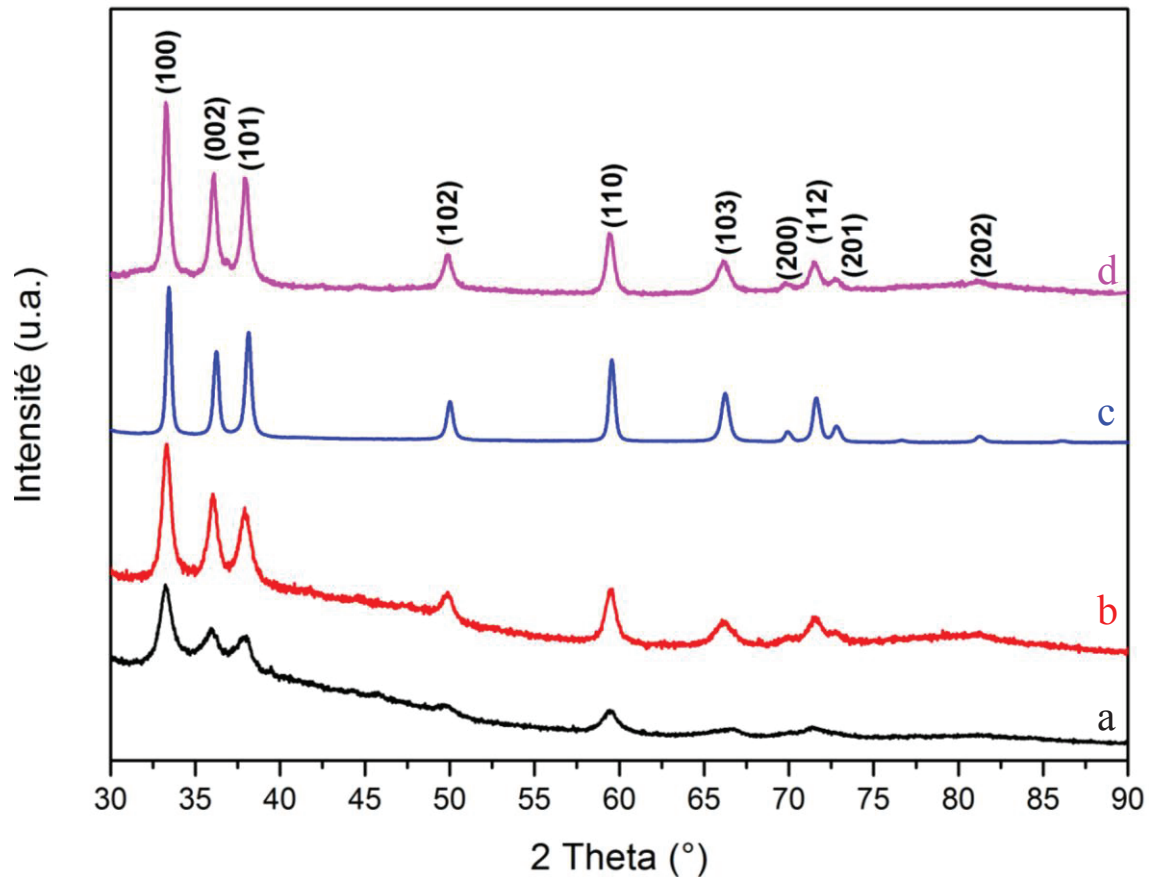


Figure V. 27: Spectres DRX des filaments traités à différentes températures et durées, a) 1000°C (5h), b) 1200°C (5h), c) 1400°C (5h) et d) 1400°C (10h).

L'équation de Scherrer (Chapitre II.3.1.1), appliquée au pic du plan (100) des différents spectres, a permis de calculer la taille moyenne des cristallites correspondantes aux différentes durées et températures du traitement. Ces tailles sont présentées sur le graphe de la figure V.28. La taille moyenne des cristallites augmente de 1000 à 1200°C, puis elle augmente plus fortement au-delà de 1200°C. Ce phénomène semble tout à fait cohérent avec les travaux de la littérature cités auparavant qui précisent que la cristallisation de l'AlN est clairement améliorée pour des températures de l'ordre de 1400-1600°C. Le diamètre extérieur des tubes diminue simultanément avec la température de traitement, et même de manière drastique pour une durée de 10h à 1400°C. Pour ce même échantillon, des images MET ont montré que la structure 1-D finale n'est plus vraiment un tube bien défini puisque son diamètre est lié à la superposition de 3 à 4 particules au maximum. Par conséquent, ce type de traitement conduit à la perte de morphologie des nanostructures 1-D préalablement mises en forme.

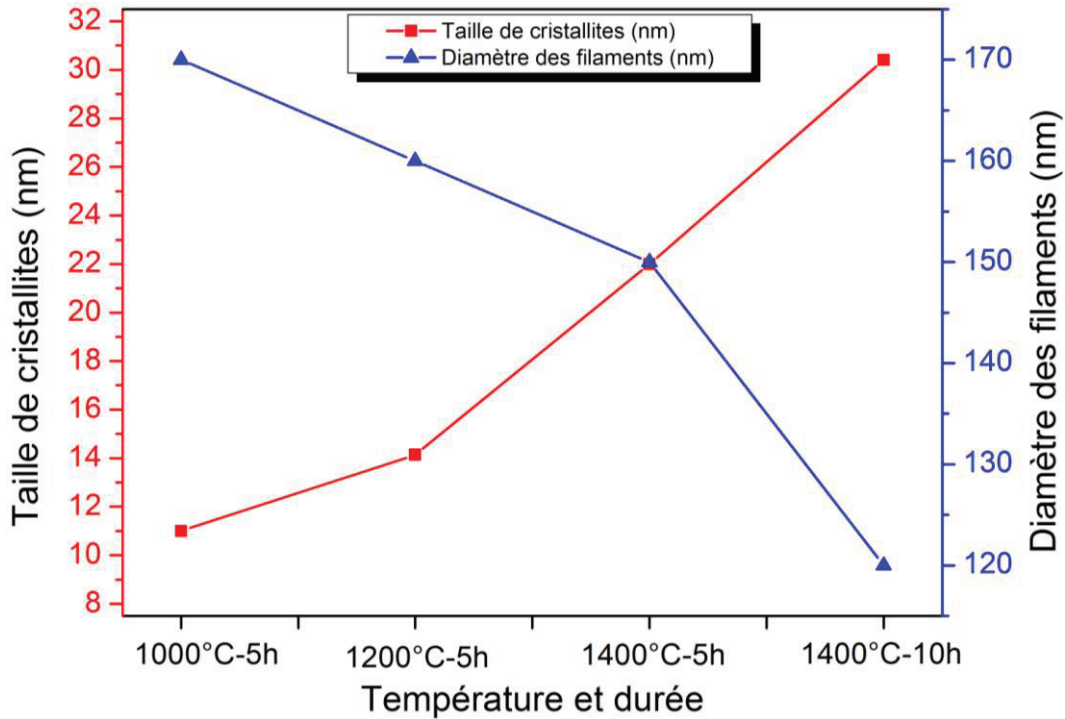
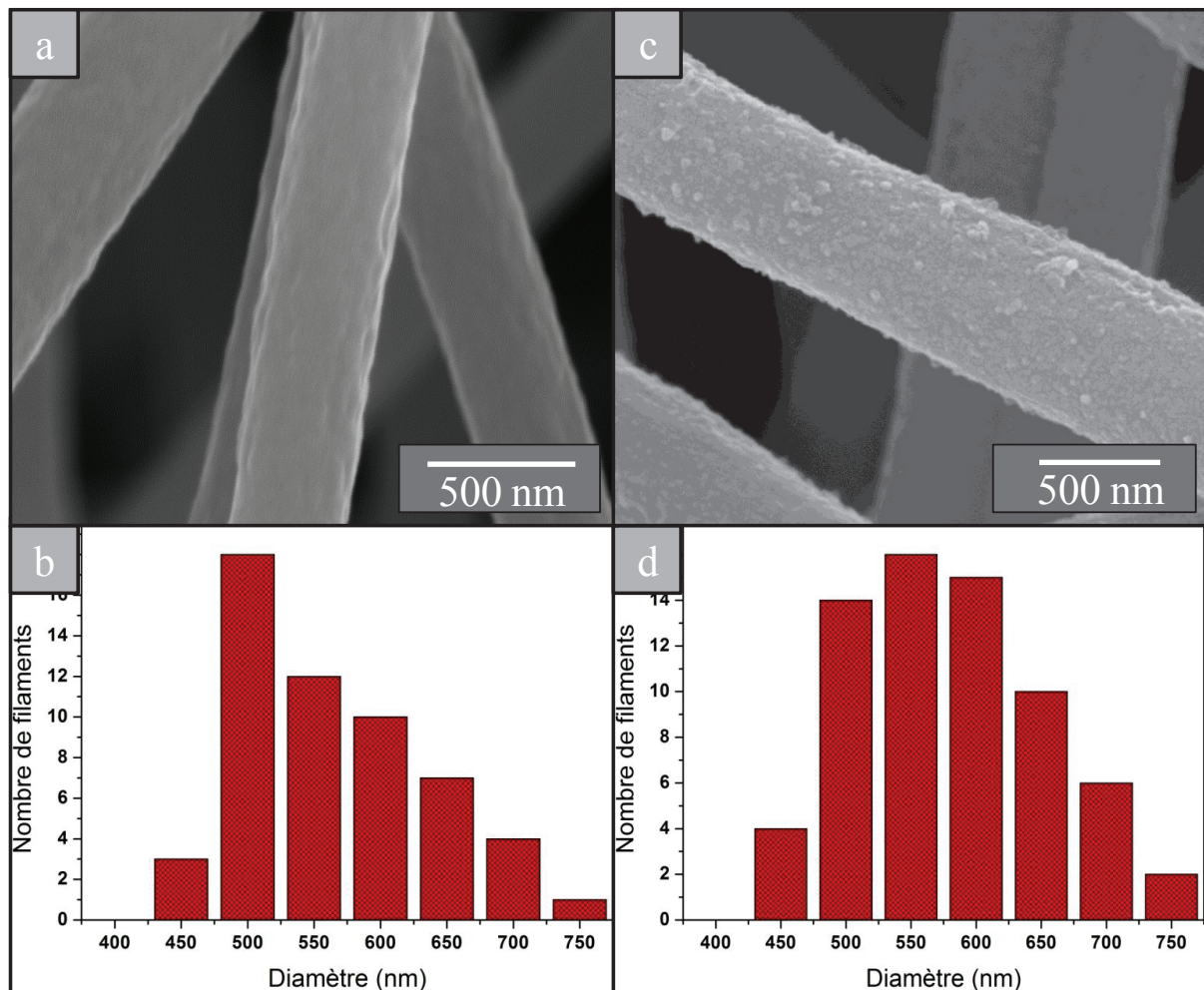


Figure V. 28: Variation de la taille moyenne des particules (mesurée en TEM) et du diamètre moyen des filaments (mesuré en MEB) en fonction de la température et de la durée du traitement.

## 2.2. Influence du diamètre des filaments de PAN

Le but de cette partie est d'étudier la morphologie finale des filaments (ou tubes) d'AlN en fonction du diamètre des filaments de PAN de départ. Pour cela des filaments de PAN de plus gros diamètre que précédemment ont été obtenus en utilisant une aiguille gauge 18 qui possède un diamètre interne de 0,92 mm, contrairement à celle utilisée pour le début de cette étude (gauge 21, diamètre = 0,51 mm). Ces filaments ont évidemment subi un pré-traitement sous air à 280°C avant leur étape d'imprégnation. Le diamètre de ces filaments varie principalement entre 500 et 650 nm (figure V.29 (a et b)), puis entre 500 et 700 nm après imprégnation, avec une population majoritaire à 550 nm (figure V.29 (c et d)).



**Figure V. 29: Filaments de PAN stabilisés à 280°C a) avant imprégnation, b) avec leur distribution en taille, puis c) après imprégnation, d) avec leur distribution en taille.**

A 1400°C, les filaments présentent une structure complète et uniforme par imagerie MEB (figure V.30 (a)). La distribution en taille des filaments varie entre 300 et 500 nm pour une majorité de 400 nm présentant un retrait de 27% par rapport aux filaments polymères. La forme des tubes apparaît clairement et semble parfaitement dessiné par la présence d'une fine paroi (figure V.30 (b)). L'épaisseur de cette paroi, entre 40 et 60 nm, est logiquement identique à celle obtenue pour des filaments plus fins (figure V.30 (c)), et le cliché de diffraction confirme la polycristallinité de l'échantillon avec les anneaux correspondants à l'AlN würtzite (annexe C). En mode HRTEM (figure V.30 (d)), on mesure la taille maximale des cristallites, environ 32 nm, avec des distances interplanaires correspondant aux plans (100) et (002) de l'AlN. Le matériau semble bien cristallisé, avec des cristallites de taille comprise entre 20 et 30 nm. Le lien en référence montre la vidéo en tomographie MET pour cet échantillon <sup>185</sup>.

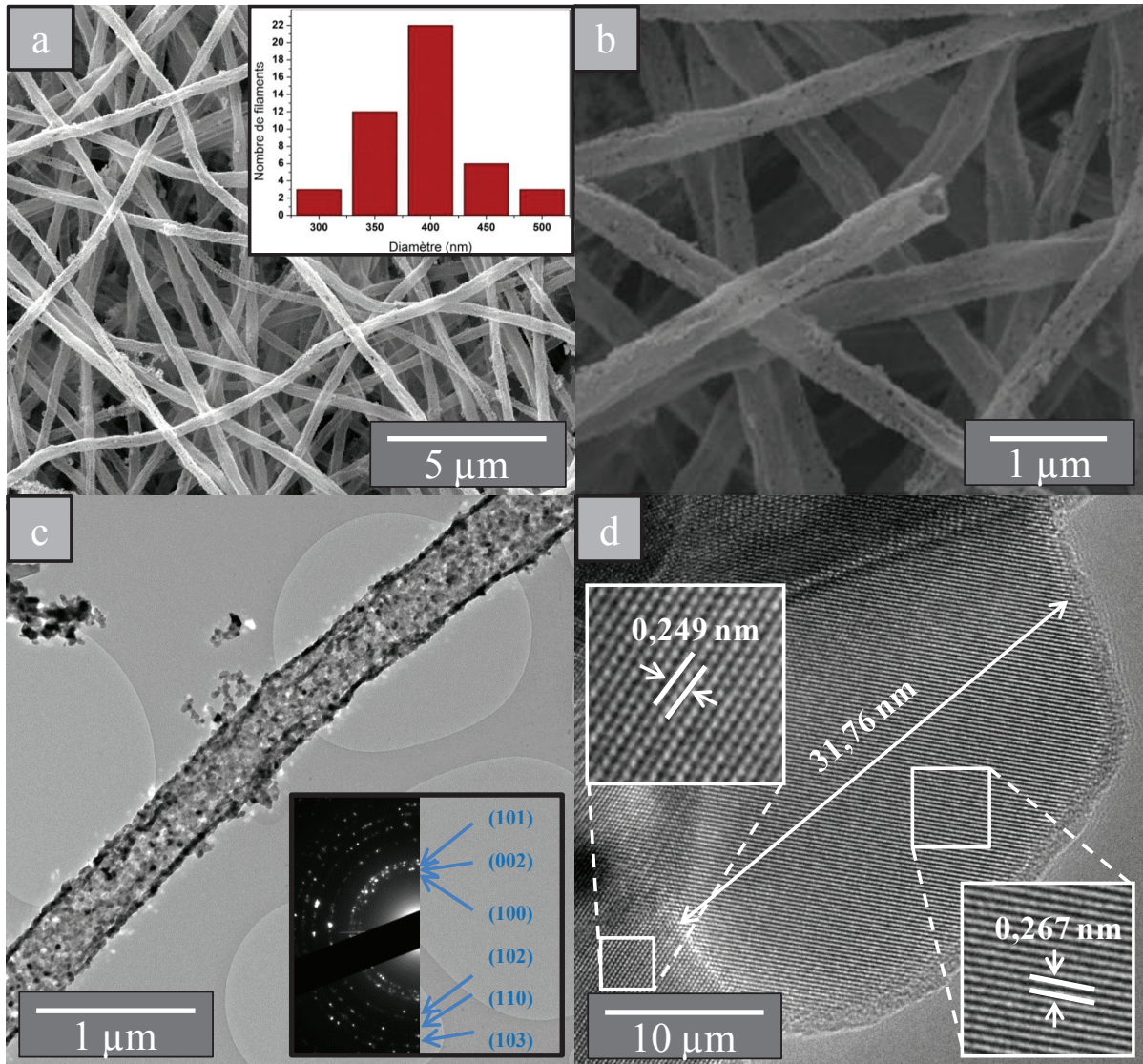


Figure V. 30: Filaments plus larges en diamètre traités à 1400°C, a) Image MEB faible grandissement avec la distribution en taille en insert, b) Image MEB fort grandissement, c) Image en MET conventionnel, d) Image en HRTEM.

Cette étude montre que la fabrication de tubes d'AlN semble possible quel que soit le diamètre des filaments initialement imprégnés, avec des taux de cristallinité et de pureté très élevés pour des températures inférieures ou égales à 1400°C. Cette démarche est très complémentaire de celle engagée dans le chapitre 3 qui vise à faire des filaments en utilisant un précurseur de type oxyde et un filage sous air. Pour toute manipulation et mise en œuvre de ces nanostructures, il est important d'évaluer leur stabilité à l'oxydation. Cela fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### 3. Stabilité à l'oxydation et comparaison avec la "voie oxyde"

Dans le cadre de cette thèse, deux voies principales d'élaboration ont été étudiées. La première, présentée au chapitre 3, consiste à utiliser un précurseur d'aluminium sous forme de

sel stable à l'air. La seconde, présentée dans les chapitres 4 et 5, est basée sur l'utilisation d'un précurseur synthétique sensible à l'humidité. Pour chacune de ces voies, dites « oxyde » et « non oxyde » respectivement, la préparation des filaments a pu être étudiée et optimisée pour conduire à une élaboration de nitrure d'aluminium sous forme de filaments dans le premier cas, et de tubes dans le second. Nous avons voulu comparer le comportement de ces deux types de nanostructures suite à une oxydation. Auparavant, nous avons voulu vérifier la résistance à l'oxydation à l'air ambiant des nanostructures préparées à partir du précurseur non-oxyde.

### 3.1.1. Atmosphère ambiante

Pour réaliser cette expérience, un échantillon de tubes d'AlN, tels que ceux présentés dans le II.2 (traité à 1400°C pendant 5h), a été exposé à l'air ambiant durant 4 semaines. Un suivi par spectrométrie infrarouge a tout d'abord été réalisé à température ambiante en fonction du temps de contact avec l'air (Figure V.30). Entre l'échantillon non exposé à l'air, une exposition de 24 heures et une de 4 semaines (figure V.31) l'étude ne montre pas de différence. L'absence de la bande O-H entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  montre l'absence de groupement hydroxyles à la surface de l'échantillon ce qui évite la dégradation des propriétés du matériau<sup>186</sup>. La liaison Al-N est toujours présente avec la large bande située entre 626  $\text{cm}^{-1}$  et 670  $\text{cm}^{-1}$ <sup>187,188</sup>. La présence du faible épaulement vers 900  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être un indice d'une faible présence de la liaison Al-O<sup>189</sup> surtout qu'il apparait plus clairement pour les importantes expositions à l'air.

La mise en œuvre de ces nanostructures d'AlN peut donc être réalisée sous air sans crainte de dégrader leurs propriétés physiques.

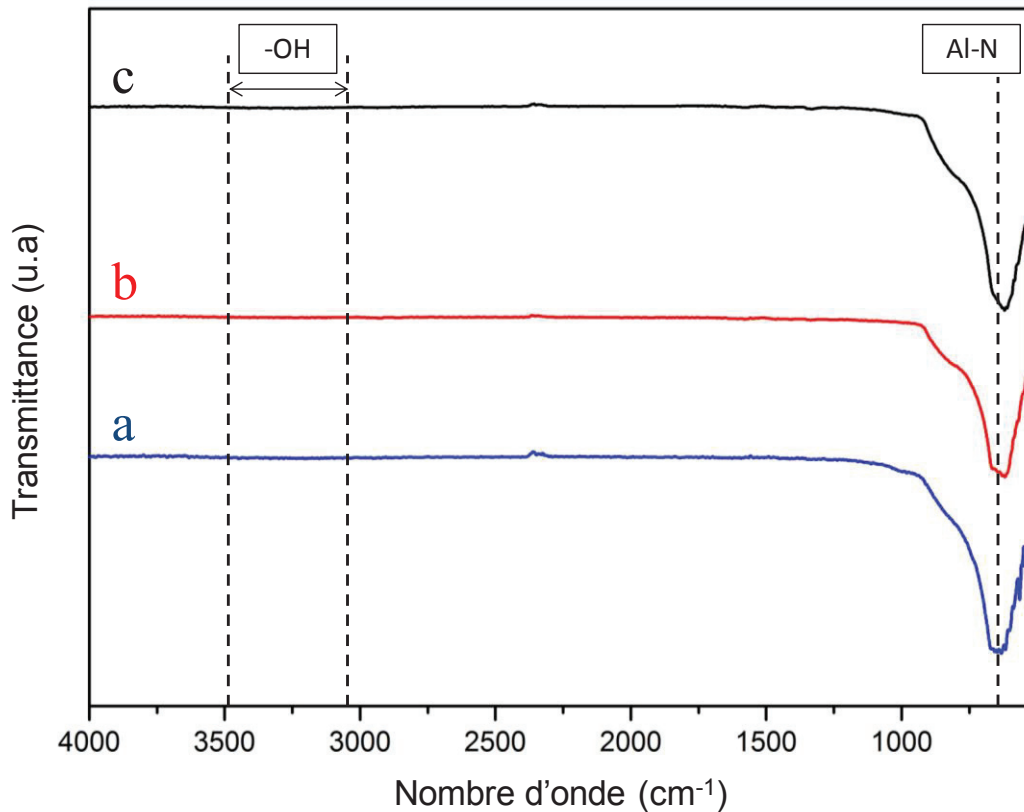


Figure V. 31: Spectres infrarouge des filaments traités à 1400°C puis déposés à l'air pour différentes durées, a) 2 minutes, b) 24 heures, c) 4 semaines.

### 3.1.2. ATG sous air

Pour étudier la stabilité thermique des filaments d'AlN obtenus, une analyse ATG sous air reconstitué est réalisée entre 30°C et 1000°C (figure V.32). Pour chacun des 2 types de filaments, voies oxyde et non-oxyde la courbe présente trois phases :

- 1-une légère perte de masse jusqu'à 400°C environ (près de 3% et 7% pour les voies oxyde et non-oxyde respectivement)
- 2-puis une stabilisation de la masse jusqu'à 550°C,
- 3-enfin un gain de masse qui se poursuit jusqu'à la fin de la rampe de montée en température (1000°C).

La perte de masse de départ est plutôt étrange et n'a pas pu être attribuée à une espèce particulière avec certitude puisqu'aucune analyse par micro-chromatographie de la phase gazeuse n'a été effectuée durant l'expérimentation. Ce comportement, qui doit être plus profondément investigué, pourrait être attribué à un excès d'ammoniac et/ou d'hydrogène à l'issue du traitement thermique sous  $\text{NH}_3$  ou la désorption de  $\text{N}_2$  de l'air et la plus grande surface développée des tubes par rapport aux filaments (voie oxyde) pourrait expliquer la différence observée entre ces deux échantillons. L'oxydation de l'échantillon de la voie non-

oxyde prend en revanche presque deux fois moins en masse que celui qui est issue de la voie oxyde, 12,8% et 20% respectivement. Une oxydation totale du nitrure d'aluminium serait synonyme d'une prise de masse de 24%. Les filaments (voie oxyde) sont donc moins stables que les tubes (voie non-oxyde) alors que la surface d'échange des tubes semble plus importante pour ces derniers. Dans la littérature, l'oxydation de l'AlN conduit à la formation d'une couche d'oxyde amorphe à 800°C qui cristallise à 1000°C<sup>4</sup>. Les auteurs montrent un test d'oxydation sur un substrat d'AlN exposé à l'air. Une autre étude d'oxydation a été faite sur des films d'AlN déposés sur du saphir par épitaxie<sup>3</sup>. Les auteurs montrent une oxydation pouvant avoir lieu à 700°C pour une durée de quelques minutes et pouvant transformer l'AlN en alumine gamma avec une tendance à augmenter son épaisseur en fonction de la durée du traitement. Une seule étude porte sur l'oxydation des filaments d'AlN faisant quelques microns en diamètre<sup>190</sup>. L'étude montre une oxydation qui commence autour d'une température de 900°C et augmente rapidement au-delà de 1100°C. Dans notre cas, les filaments possèdent une surface d'échange beaucoup plus importante ce qui peut expliquer le fait que l'oxydation prend place à une température plus faible.

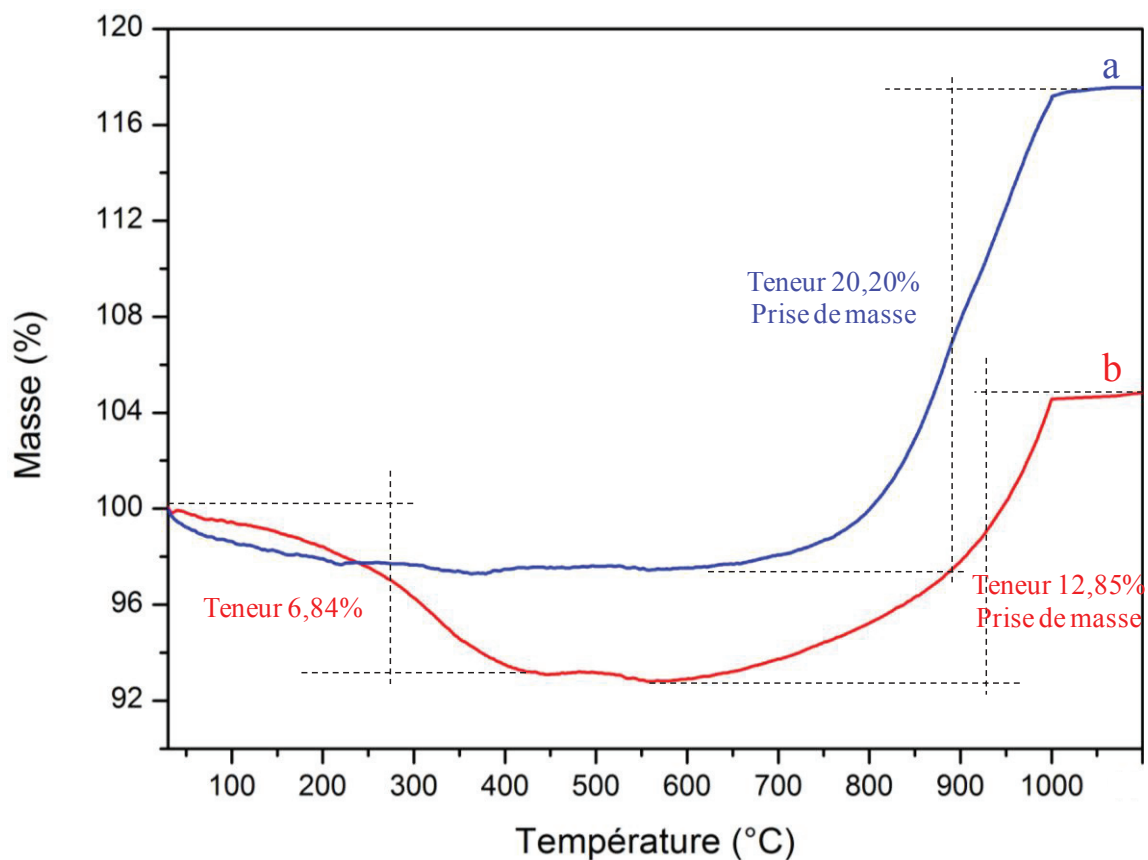
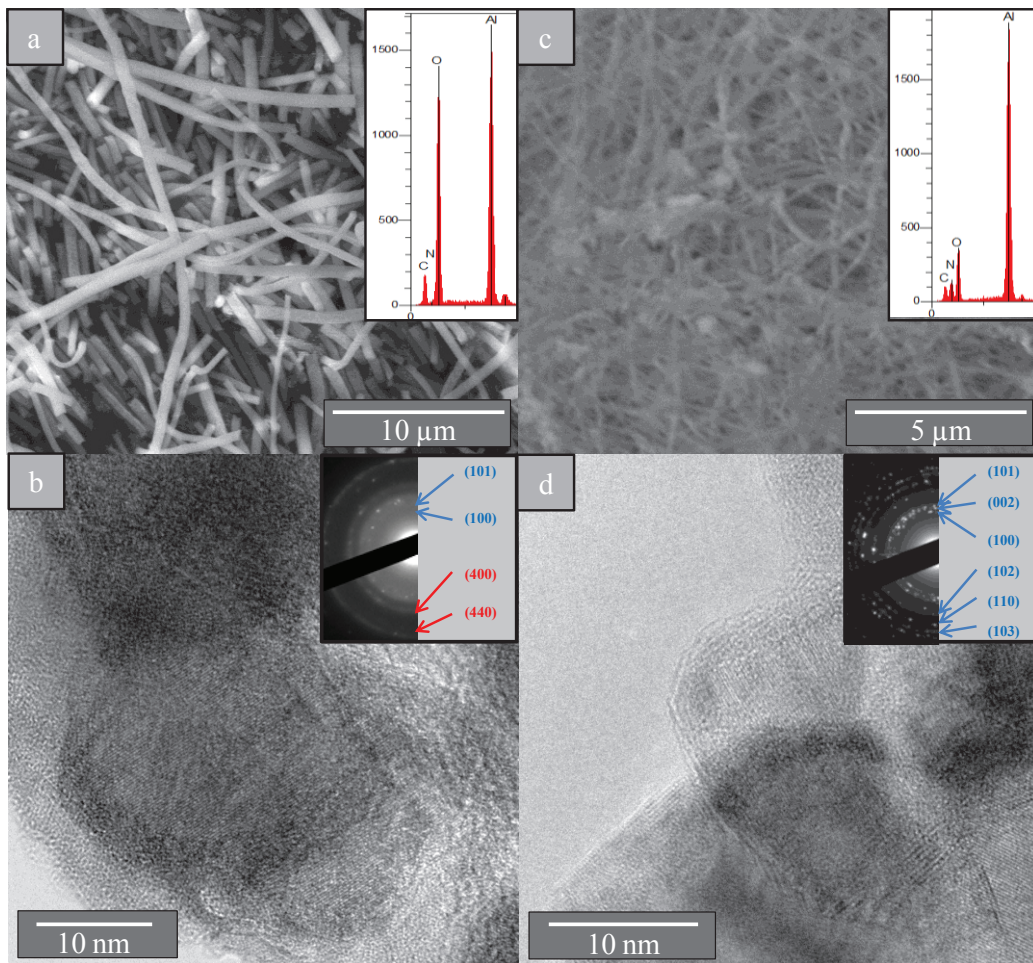


Figure V. 32: Courbes ATG sous air des filaments d'AlN obtenus en a) voie oxyde et b) voie non oxyde.

### 3.1.3. Analyses morphologique et structurale

Après oxydation, l'étude EDS en MEB montre une présence importante d'oxygène pour l'échantillon oxyde avec un pourcentage atomique de 49,45%, une faible présence d'azote avec un pourcentage atomique de 1,62%, et le reste est de l'aluminium (figure V.33 (a)). En observant l'échantillon au MET, on remarque qu'une couche amorphe s'est formée sur la périphérie des grains (figure V.33 (b)), et le cliché de diffraction montre une faible cristallinité de l'échantillon en faisant sortir les intensités des plan (101), (100) de l'AlN et des plans (400) et (440) de l'alumine gamma. Dans le cas de l'échantillon non oxyde, la présence atomique de l'oxygène est limitée à 21,96% tandis que celle d'azote est de 19,14% (figure V.33 (c)) presque deux fois plus faible que celle obtenue pour l'échantillon de la voie oxyde. L'image MET en haute résolution montre également la présence d'une couche amorphe qui pourrait correspondre à la formation de l'oxyde (figure V.33 (d)), mais le cliché de diffraction sur les filaments montre une cristallinité élevée de l'échantillon sous la forme uniquement de nitrure d'aluminium contrairement au cas précédent.



**Figure V. 33: Filaments d'AlN par voie oxyde traités à 1000°C sous air, a) Image MEB, b) Image HRTEM. Filaments d'AlN par voie non-oxyde traités à 1000°C sous air, c) Image MEB, d) Image HRTEM.**

L'analyse DRX de l'échantillon oxyde traité à 1000°C sous air (figure V.34 (a)) confirme la présence majoritaire de l'alumine gamma, avec une très faible quantité de nitrure d'aluminium. Cette cohérence avec les clichés MET est aussi valable pour l'échantillon non oxyde (figure V.34 (b)), pour lequel une nette majorité du signal correspond à de l'AlN cristallin, cependant l'alumine semble presque absente du système puisque ses pics caractéristiques ne possèdent que de très faibles intensités. D'après les résultats ATG, près de 50% de la masse de l'échantillon se trouve sous forme oxyde donc cette alumine n'est certainement pas encore cristallisée et/ou correspond à des tailles de domaines cristallins beaucoup plus réduits que les particules d'AlN du matériau testé.

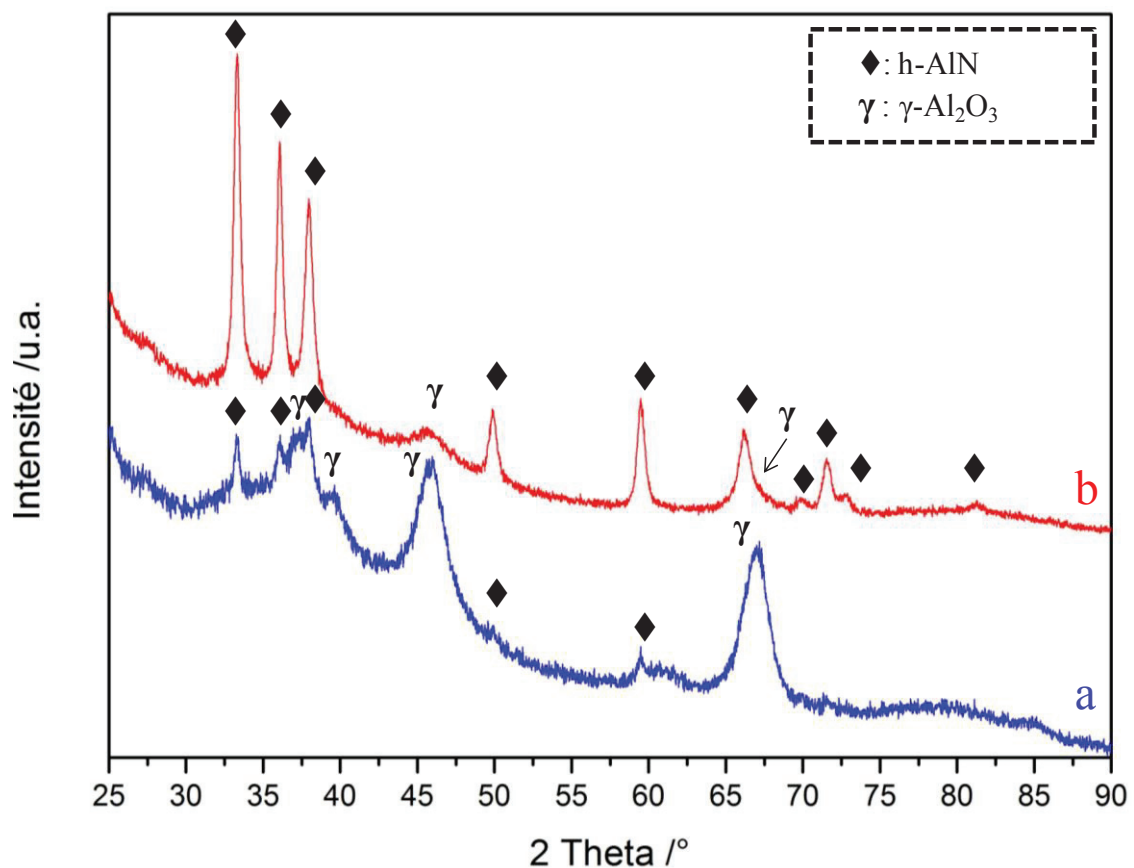


Figure V. 34: Spectres DRX après traitement thermique sous air des filaments d'AlN obtenus par a) voie oxyde et b) voie non oxyde.

A ce stade de nos connaissances, il est possible de dire que la stabilité des filaments AlN sous air semble correcte jusqu'à 550°C. En cas d'utilisation en température et sous air, il faudrait effectuer des traitements isothermes pour évaluer la durée de vie de l'échantillon dans ces conditions. Il faut noter que la mise en œuvre et l'utilisation de ces nano-objets peuvent être réalisées sous air jusqu'à 500°C, ce qui est déjà supérieur aux températures maximales d'utilisation des polymères de type polyimide ou encore résines Epoxy qui sont utilisées dans le domaine de l'électronique.

#### 4. Résumé des résultats majeurs du chapitre

Dans ce chapitre une élaboration des nanotubes de nitrure d'aluminium a pu être présentée en se basant sur la méthode PDC dans le but d'obtenir un matériau pur et de bonne qualité cristalline. Des filaments de PAN électrofilés ont été utilisés comme "template" et imprégnés dans une solution du précurseur où le meilleur solvant testé est le chloroforme. Une concentration de 2% en précurseur de la solution était suffisante pour bien couvrir les filaments par immersion durant deux minutes, avant rinçage par le chloroforme pour une durée de 20 secondes afin d'éliminer l'excès en précurseur.

En utilisant du PAN électrofilé sous atmosphère inerte (azote), une structure en « U » d'AlN a été obtenue après traitement alors qu'un électrofilage sous air conduit à la fabrication de tubes d'AlN dont l'épaisseur de paroi est de l'ordre de 40-60 nm. Cette différence de comportement est probablement due à la présence de faibles traces d'oxygène aidant le précurseur à s'hydrolyser légèrement à la surface du PAN stabilisé à 280°C. La présence de groupements carbonyles détectés par RMN sur la surface des filaments stabilisés pourrait jouer un rôle positif sur la fixation du précurseur. Les filaments convertis en céramique à 1000°C présentent une structure vide à l'intérieur donnant l'impression de constituer des tubes avec une cristallinité qui a tendance à augmenter avec la température jusqu'à 1400°C, avec une taille moyenne de particule égale à 22 nm. La taille de ces cristallites est ajustable entre 11 nm et 30 nm selon que la température varie entre 1000°C et 1400°C, et que la durée du traitement à 1400°C passe de 5h à 10h. Les tailles des cristallites ont été vérifiées en DRX et en METHR ainsi que la polycristallinité des nanostructures et la phase hexagonale du nitrure d'aluminium. Cette température de 1400°C est plus basse que celle utilisée par Sun *et al.*<sup>86</sup> qui ont utilisé une température de 1600°C pour cristalliser des tubes d'AlN en estimant la taille des cristallites entre 50 et 100 nm. Le diamètre des filaments d'AlN obtenus pourrait être facilement modifié par la réduction ou l'augmentation du diamètre des filaments de PAN qui est facilement jouable<sup>191,192</sup>. Pour les diamètres plus larges des nanotubes d'AlN (~400nm), ces nanotubes présentent une structure plus dense en surface et une épaisseur de paroi similaire à celle obtenue au préalable.

Des tests de résistances à l'oxydation effectués à l'air ambiant puis sous air reconstitué jusqu'à 1000°C montrent que les nanotubes d'AlN ne s'oxydent qu'à partir de 550°C. En comparaisons, les filaments issue de la voie oxyde présentent une prise de masse quasi doublée dans les mêmes conditions, avec la formation majoritaire d'alumine gamma. Ce

comportement thermique semble être de bon augure pour une mise en œuvre à l'air libre et pour une utilisation sous air à des températures inférieures à 550°C.

# Conclusion générale



Ce mémoire de thèse présente une étude basée sur l'élaboration de nanostructures de nitrure d'aluminium (AlN) par la méthode d'électrofilage.

Deux voies originales ont été adoptées pour élaborer les filaments d'AlN de taille submicronique par électrofilage: la voie oxyde dans laquelle le précurseur d'aluminium contient de l'oxygène, contrairement à celui concernant l'approche non oxyde. La technique d'électrofilage utilisée, permet d'obtenir des filaments d'une grande homogénéité avec un important facteur de forme. Notre challenge était d'obtenir des filaments de diamètre submicronique et ajustable, de forme homogène et de haute pureté.

En ce qui concerne la voie oxyde, des précurseurs inorganiques (chlorure d'aluminium et nitrate d'aluminium) et des précurseurs organiques (pentanedionate d'aluminium et isopropylate d'aluminium) ont été testés. Les précurseurs de type nitrate et isopropylate ont été écartés à cause d'un problème de filabilité de la solution et de la formation de filaments interconnectés respectivement. En revanche, des filaments de taille submicronique et faciles à manipuler ont été obtenus en utilisant le chlorure d'aluminium et le pentanedionate d'aluminium. Les deux types de filaments ont été convertis en alumine par un traitement sous air jusqu'à 800°C et 1000°C. Ils présentent également de l'alumine gamma (phase plus facile à nitrurer que la phase alpha) à 800°C et un mélange des deux phases, gamma et alpha, à 1000°C. Les filaments obtenus avec le pentanedionate d'aluminium présentent une morphologie plus homogène que celle obtenue avec le chlorure d'aluminium (observation de rubans entre les filaments) avec un diamètre moyen de 350 nm. Ces filaments ont été choisis par la suite convertis en alumine après traitement sous air avant de subir un traitement de nitruration.

La nitruration réalisée sous ammoniac (à 1400°C avec un débit=400 mL/min) sur les filaments d'alumine gamma montre une conversion complète du matériau en AlN en présentant une grande qualité cristalline observée en MET, et vérifiée par DRX. Dans un but de comparaison, des tests complémentaires de nitruration ont été effectués au Japon sous la supervision du professeur Junichi Tatami (de l'Université Nationale de Yokohama) à une température de 1450°C sous un débit plus intense d'ammoniac (2 L/min) sur les deux types de filaments contenant la phase gamma seul et la phase gamma + alpha. Les caractérisations structurales (MET-DRX) montrent une nitruration complète même pour l'échantillon contenant la phase alpha, permettant de conclure qu'une faible quantité de la phase alpha de l'alumine n'affecte pas la nitruration totale du matériau. Dans cette partie une analyse tomographique 3D faite sur l'échantillon nitruré à 1400°C montre la qualité cristalline de

l'AlN, et montre que les filaments possèdent une répartition granulaire homogène dans le volume.

Pour la voie non-oxyde, la démarche est un peu différente. On parle ici d'une voie un peu plus originale. La manipulation avec le précurseur dépourvu d'oxygène synthétisé (Poly(N-ethylimino)alane) est plus délicate et se déroule sous une atmosphère dépourvue d'oxygène (rampe argon-vide et/ou boîte à gants). L'utilisation du précurseur a pris deux formes, 1) en l'associant directement à un polymère filable pour l'électrofiler dans la boîte à gants (chapitre 4), 2) en l'associant à des filaments polymères déjà électrofilés (chapitre 5).

Dans le premier de ces deux derniers cas, le précurseur non-oxyde synthétisé n'a pu être électrofilé qu'en présence d'un polymère filable, ne contenant pas d'oxygène et soluble dans les mêmes solvants. Le polystyrène et le Kraton ont été étudiés en utilisant un rapport massique précurseur/polymère égal à 0,1. La concentration massique optimisée du polystyrène dans du chloroforme est égale à 20% et celle du Kraton est égale à 17%. Des structures doubles de filaments, de taille micrométrique (entre 3 et 6 $\mu$ m), ont été obtenus en utilisant le polystyrène. D'après la littérature cette structure double pourrait être expliquée par deux principaux effets: 1) la pression atmosphérique qui force les filaments à s'aplatir durant l'évaporation du solvant, 2) le faible taux d'humidité qui cause une instabilité de flexion du jet électrofilé. Après traitement à 1000°C (1h) sous NH<sub>3</sub>, les filaments conservent toujours la même structure (diamètre 3 à 5 $\mu$ m). Une étude EDS montre que la constitution initiale des filaments est d'Al et d'azote.

La structure des filaments électrofilés obtenus avec le Kraton est différente. Il s'agit d'une structure des filaments unique avec une distribution bimodale en taille avec des diamètres de l'ordre de 5 $\mu$ m et 800nm. Après traitement thermique à 1000°C (1h) sous NH<sub>3</sub>, les structures obtenues sont sous formes de microtube en conservant la même distribution en diamètre (5 $\mu$ m et 800nm). Pour mieux comprendre le phénomène d'obtention des tubes, des traitements thermiques sous NH<sub>3</sub> ont pu être réalisés à 300°C et 500°C, montrant que la formation des tubes est due à la décomposition du Kraton qui se situe à l'intérieur des filaments et à la tendance du précurseur à se localiser à l'interface des filaments. Ces résultats ont été confirmés par l'observation MEB et par l'analyse EDS.

Pour conclure, l'utilisation du précurseur dans la solution d'électrofilage a abouti à la formation des filaments d'AlN de taille micronique. Cette taille, qui dépend principalement du couple polymère/solvant utilisé, n'a pu être réduite, quelles que soient les conditions testées.

C'est pour cela qu'une seconde méthode envisagée, dite « template », consiste à déposer le précurseur sur la surface des filaments polymères déjà électrofilés.

Pour attribuer le précurseur à des filaments polymères et obtenir des structures submicroniques, il faut que ces derniers possèdent une taille submicronique et ne contiennent pas d'oxygène. Le choix s'est naturellement resserré sur le PAN soluble dans du DMF qui présente par électrofilage des filaments de taille typique de 200 à 400 nm. Ces filaments ont été utilisés comme support sacrificiel dans une solution contenant le précurseur d'aluminium. Après avoir étudié l'influence de tous les paramètres d'élaboration (conditions d'électrofilage et de stabilisation du PAN, concentration de la solution, temps d'immersion, méthode de rinçage), nous avons obtenu des filaments uniformes de diamètre moyen égal à 440 nm indiquant la présence du précurseur faisant une couche de 20 nm d'épaisseur en moyenne. Après traitement à 1000°C sous NH<sub>3</sub>, la structure obtenue est constituée de fines particules associées entre elles sous forme de tubes de diamètre moyen de l'ordre de 170 nm. Les particules ont tendance à croître en augmentant la température de traitement jusqu'à 1400°C, température pour laquelle les nanotubes sont constitués des cristaux de taille moyenne de 22 nm. Des observations MET et des analyses DRX confirment la taille des cristallites et la bonne cristallisation des structures. Le diamètre des structures obtenues peut varier entre 100 et 500 nm en variant le diamètre des filaments de PAN utilisés. Des études tomographiques 3D des échantillons obtenus à 1000°C et 1400°C ainsi pour deux différents diamètres montrent la répartition des cristallites et la forme des tubes obtenus.

Finalement une étude faite sur la stabilité thermique des deux types de filaments obtenus par voie oxyde et voie non oxyde, montre que les filaments obtenus par cette dernière présente une stabilité thermique sous air jusqu'à 550°C et jusqu' 600°C pour la première. Une analyse DRX des deux échantillons après traitement à 1000°C sous air, montre que les filaments non-oxyde présentent toujours la phase AlN mais en présence d'alumine, tandis que pour l'échantillon oxyde la conversion en alumine est beaucoup plus avancée. Cette étude montre que l'oxydation conduit plutôt à une phase amorphe pour la voie non-oxyde et à une phase cristalline pour la voie oxyde.

Ces nanostructures 1D permettront peut-être d'ouvrir une nouvelle voie pour générer des composants dans le domaine de la microélectronique et l'instrumentation. Ces nanostructures pourraient être utilisées également sous forme de charges pour ajuster les propriétés des matériaux à matrice organique, voire inorganique.

Dans le cadre de la suite de ce travail, il sera envisagé de caractériser les propriétés physiques des charges seules et des composites à matrice polymère, de type polyimide par exemple. Une étude datant d'avril 2014 publiée sur le site de la revue Nature porte sur l'utilisation de particules d'AlN en tant que charges dans une matrice de type polyimide/résine époxy et présente des résultats de conductivité thermique et de diélectricité très intéressantes pour des applications dans le domaine de l'électronique de puissance<sup>193</sup>.

Nous avons engagé des actions avec des collègues de l'IEMN à Lille pour essayer de vérifier les propriétés piézoélectriques de filaments isolés d'AlN. Les résultats préliminaires sont présentés ci-après.

# Perspectives :

Étude préliminaire des propriétés  
piézoélectriques de nanofilaments  
d'AlN isolés



Cette partie présente une étude préliminaire faite sur les filaments obtenus par voie oxyde pour étudier les propriétés piézoélectriques de ces derniers après les avoir séparés. Cette étude se situe dans le cadre d'une collaboration avec Pr. ElHadj Dogheche et Dr. Dominique Deresmes de l'Institut d'Electronique de MicroElectronique et de Nanotechnologie (IEMN) à Lille qui sont experts de ce type de caractérisation. A ce moment, les études sont seulement faites sur les filaments d'AlN obtenus par voie oxyde.

## **I. Techniques de mesure**

Dans le protocole de mesures des effets piézoélectriques, il est indispensable d'effectuer au préalable une cartographie exacte des nanofils AlN puis d'évaluer l'effet piézoélectrique. Deux techniques principales sont utilisées:

### **1. La microscopie à force atomique AFM**

Cette technique sert à visualiser à l'échelle nanométrique la topographie d'une surface tout en présentant une résolution latérale de quelques nanomètres et verticale de quelques angströms (figure 1). Le principe se base sur une interaction entre la pointe du cantilever et la surface à étudier.

Lorsque la topographie de l'échantillon évolue au cours du balayage, la force d'interaction peut changer. Pour pouvoir balayer à interaction constante, on utilise un asservissement en hauteur qui va éloigner ou rapprocher la pointe de l'échantillon en pilotant la colonne piezoélectrique placé sous l'échantillon (fig.1). C'est la tension appliquée sur ce transducteur qui représente le profil de l'échantillon.

La mesure de l'interaction est obtenue par la détection du mouvement du cantilever réalisée à l'aide d'un couple diode laser et photodiodes à quadrant qui analyse le faisceau réfléchi par le levier.

L'appareil AFM utilisé à l'IEMN est de type "Veeco Dimension 3100", l'image topo est réalisée en mode "tapping" ou contact intermittent.

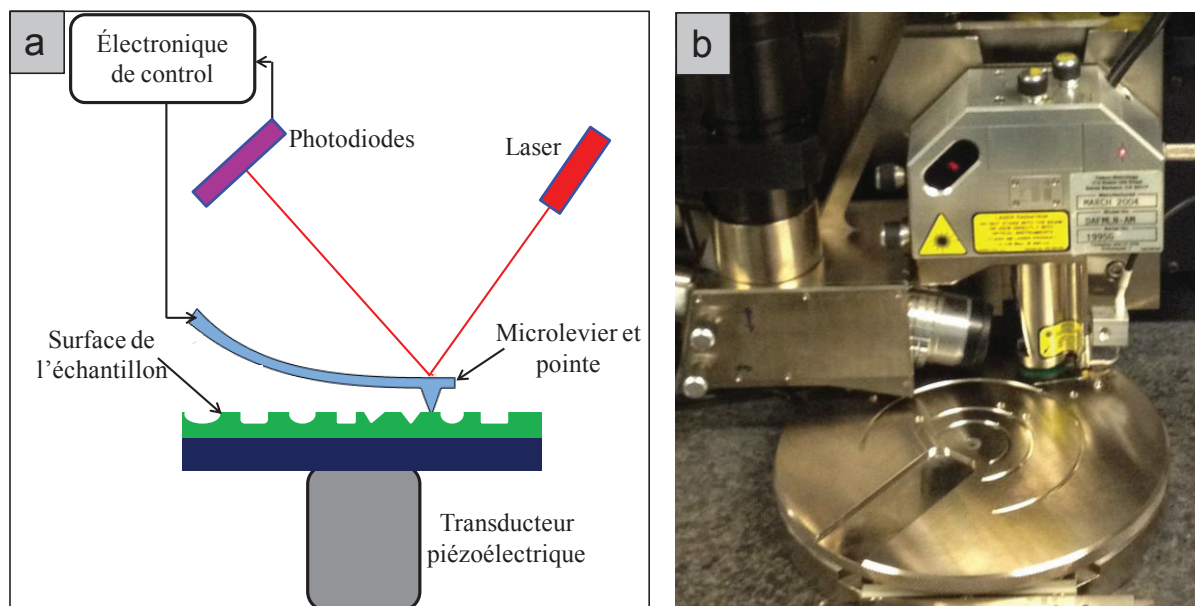


Figure 1: a) Schéma de principe d'un montage AFM, b) dispositif AFM utilisé à l'IEMN.

## 2. La microscopie à réponse piézoélectrique (PFM)

Cette deuxième technique a été proposée en 1996 par Gruverman *et al.*<sup>194</sup> pour étudier les propriétés piézoélectriques d'un matériau de taille submicronique. Elle se base sur un montage particulier d'un microscope à force atomique (AFM). Elle consiste à appliquer une tension électrique entre la pointe conductrice (Nanoworld Arrow NCHR, constante de raideur de 40N/m, revêtu platine iridium) et le substrat contenant l'échantillon piézoélectrique (les nanofilaments dans notre cas). En conséquence, si l'échantillon possède des propriétés piézoélectriques, il se déforme, ce qui induit une variation de hauteur de l'ordre du pm qui est détectée par l'AFM et permet de remonter aux caractéristiques du matériau.

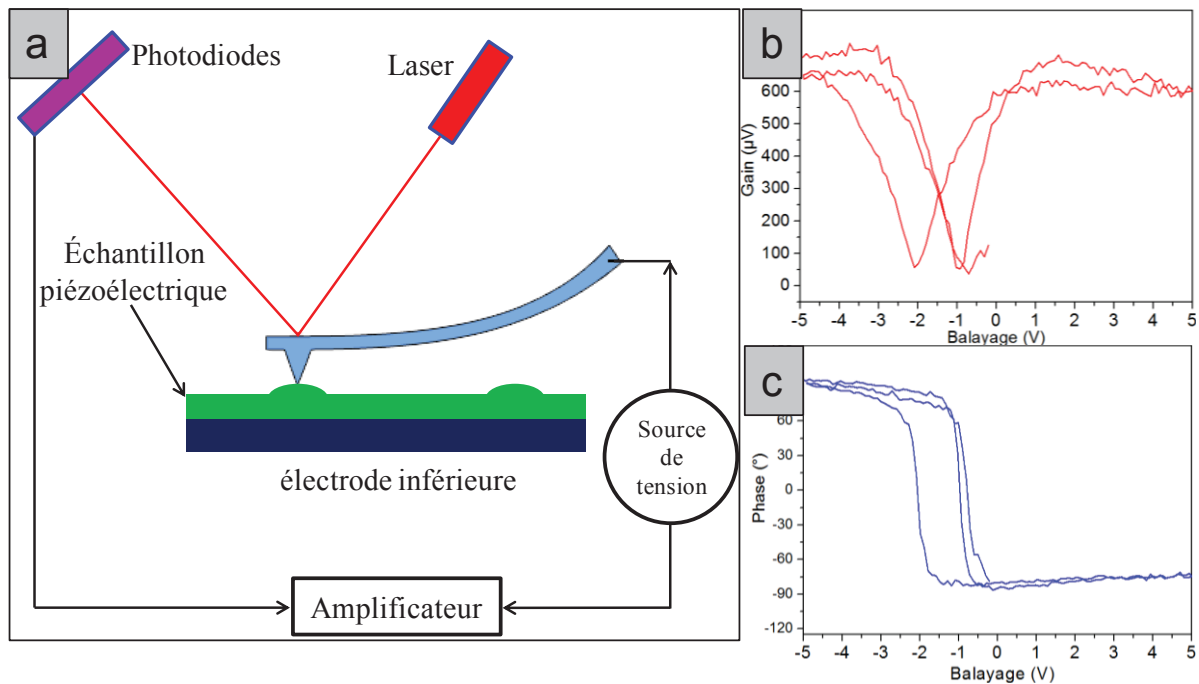


Figure 2: a) Schéma de principe d'un montage PFM, b et c) gain et phase typique d'un cycle piézoélectrique d'un matériau ferroélectrique PMN-PT.

## II. Etat de l'art et expérimentation

### 1. Etat de l'art

Le zircono-titanate de plomb PZT, l'oxyde de zinc ZnO et l'AlN sont des matériaux piézoélectriques utilisés de nos jours. Dans certains dispositifs, le PZT est utilisé comme matériau piézoélectrique standard notamment lorsque les applications demandent un courant de sortie, ce qui est le cas dans les actionneurs et des transducteurs<sup>195</sup>. Le ZnO est utilisé principalement pour des détecteurs SAW ultraviolet<sup>196</sup> dû à ses propriétés optiques et piézoélectriques<sup>197,198</sup>. L'AlN pourrait être un matériau avantageux dans les applications de type capteur dû à sa faible permittivité<sup>199,200</sup>  $\epsilon_r = 9,1$  et ses faibles pertes diélectriques<sup>200</sup>  $\text{tg}\delta = (2,1 \cdot 10^{-3})$ , ce qui permet d'avoir une tension de sortie ainsi qu'un rapport signal sur bruit améliorés<sup>195</sup>. L'AlN présente également une grande résistivité électrique de l'ordre de  $10^{13}$  ohm/cm pour des films<sup>19</sup> et de  $10^{14}$  pour des poudres<sup>201</sup>.

Dans la littérature, on trouve largement des études sur les propriétés piézoélectriques des nanostructures pour les oxydes à base plomb, en particulier les matériaux ferroélectriques du type PZT<sup>202-205</sup> et ou type non ferroélectriques du type ZnO<sup>206-208</sup>. Des études ont été réalisées sur films minces AlN déposés sur Si<sup>209-213</sup>. Par contre pour les nanostructures d'AlN, la littérature reste muette, ce qui rend ce travail original à la fois sur le protocole de mesure et les valeurs déterminées.

## 2. Configuration des échantillons

Concernant la procédure de préparation, les filaments d'AlN ont été séparés en dispersant l'échantillon dans un flacon contenant de l'éthanol absolu à l'aide d'un bain à ultrasons (durée de 2 minutes). Quelques gouttes de cette solution sont prélevées à l'aide d'une pipette puis déposées sur un substrat en Si métallisé en prenant le soin de laisser sécher chaque goutte avant d'en ajouter une autre. Pour assurer une bonne conductivité entre la surface du substrat et les filaments, nous avons utilisé deux types de métallisation. Le premier comprend une couche d'or (Au) d'une épaisseur de 100 nm et le deuxième une couche de 50 nm de Titane (Ti) recouvert d'une couche de 100 nm du platine (Pt).

Les premières analyses sont faites par AFM pour bien détecter la zone à analyser. Les images ont montré que le substrat couvert d'une couche de platine offre une bonne fixation des filaments et une densité plus importante.

Après avoir identifié un filament unique d'AlN, on se positionne à la verticale. Une mesure préliminaire de conductivité électrique permet de vérifier qu'il n'y a pas de court-circuit dans la structure pointe/filament/substrat polarisée (figure 3 (a)).

Dans notre cas, la position horizontale du filament (figure 3 (a)) induit une difficulté concernant l'identification du coefficient piézoélectrique  $d_{ij}$  mesuré. La position verticale du filament aboutirait à une déformation longitudinale de ce dernier, et permettrait de mesurer le coefficient  $d_{33}$  (figure 3 (b)).

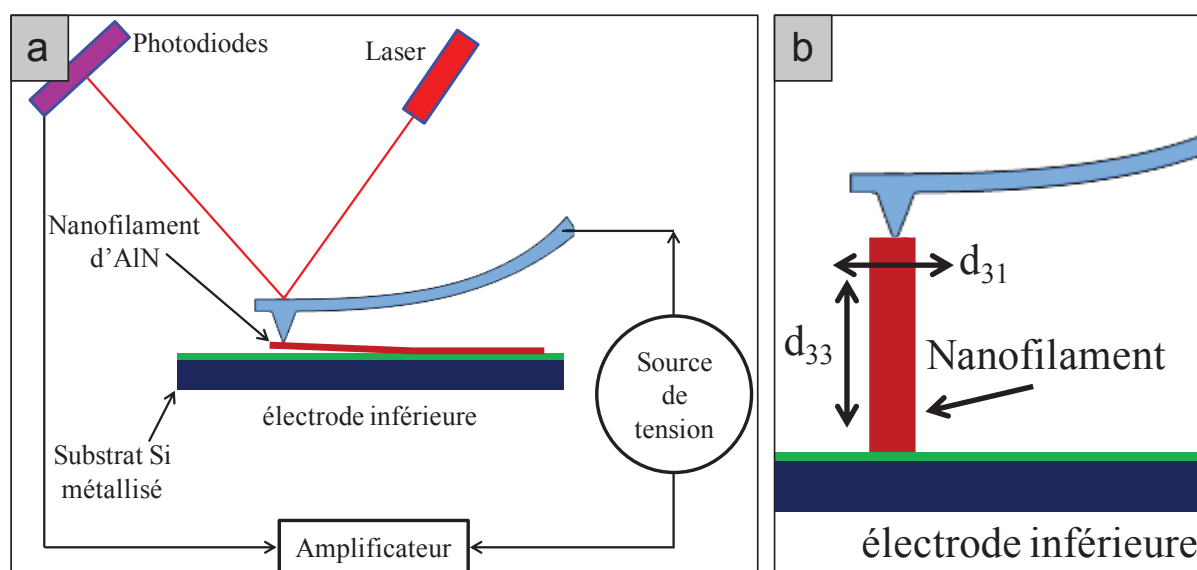


Figure 3: Schéma expérimental d'un nanofilament en PFM.

Après cette vérification on réalise la mesure PFM, une tension électrique DC variant entre -10V et +10V avec la superposition d'un signal dynamique AC de 1.5 Volt eff, de fréquence 2kHz, est appliquée afin de mesurer la déformation du filament AlN.

Dans le cas où le contact pointe AFM/Filament AlN n'est pas bon, un effet électrostatique peut apparaître et perturber l'analyse, On observe un artefact qui se traduit par un cycle en forme de « V » c'est-à-dire linéaire ou sans hystérésis. Ceci est le résultat de la transduction du champ électrique en force électrostatique.

### 3. Résultats

La figure 4 montre la topographie, par AFM, d'un filament obtenu à partir de la voie oxyde dans le cadre de cette thèse. On voit bien les particules constituant le filament faisant 300 nm en diamètre et quelques micromètres de longueur. À noter qu'il est difficile de vérifier le lieu de contact du filament avec le substrat.

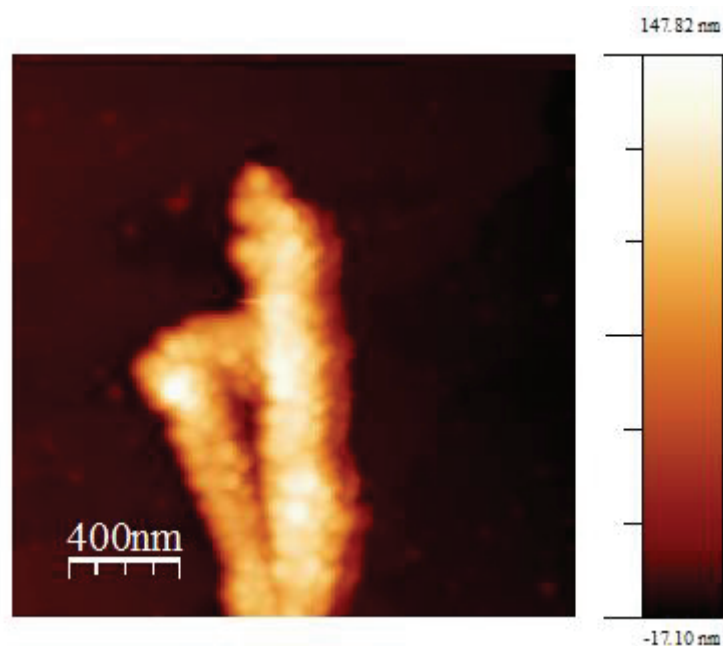


Figure 4: Filaments d'AlN détecté par AFM.

La mesure PFM sur le filament donne un résultat de très faible amplitude. Le minimum de cette réponse correspond à la différence des travaux de sortie entre la pointe et l'échantillon communément appelé potentiel de surface (figure 5 (a)). Comme il s'agit d'un matériau non-ferroélectrique, la courbe de phase (figure 5 (b)) au contraire du PZT<sup>205</sup>, ne montre pas un cycle d'hystérésis ce qui est cohérent avec la nature de l'AlN. La figure 6 illustre un artefact obtenu en décrochant la pointe de la surface de quelques dizaines de nm.

La réponse est beaucoup plus importante dans le cas de cette technique appelée kelvin Probe Force Microscopy (KPFM).

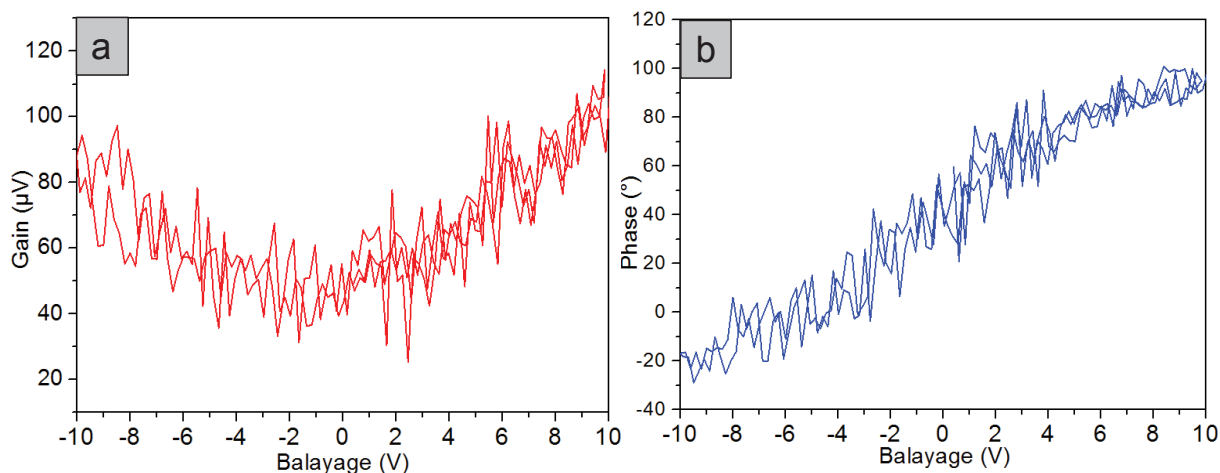


Figure 5: Spectre du déplacement (a) et spectre de phase (b) obtenus en PFM pour un filament d'AlN.

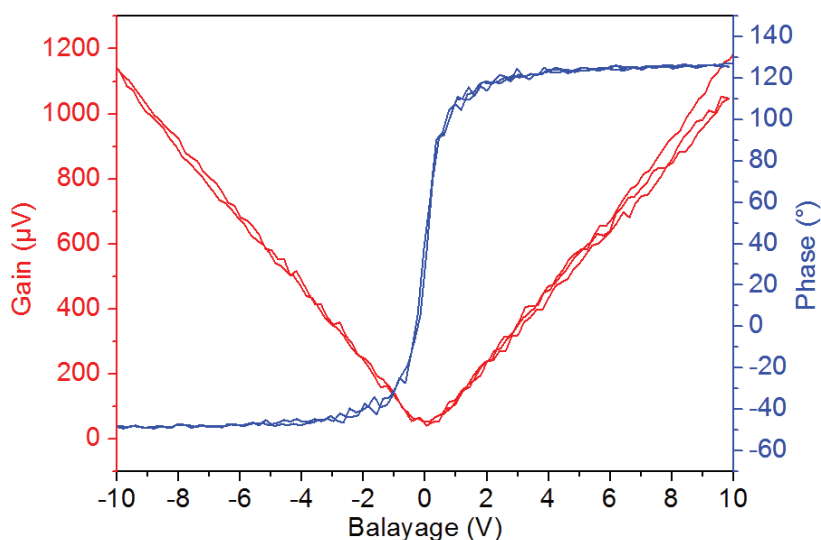
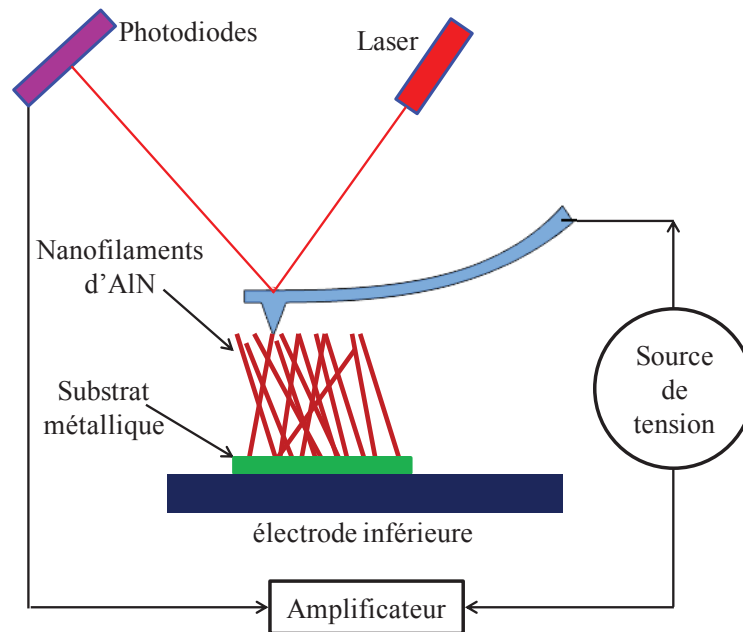


Figure 6: Déplacement et phase obtenus en PFM illustrant un artefact électrostatique.

#### 4. Conclusion et perspectives

Dans cette partie, une étude préliminaire a été faite sur les nanofilaments d'AlN obtenus par voie oxyde. L'étude montre la difficulté pour extraire un coefficient piézoélectrique pour le nanofilament horizontal, ceci pourrait être due à deux principaux effets : 1) un mauvais contact entre la pointe du cantilever et le filament, ce qui pourrait favoriser la présence d'un artefact électrostatique, 2) la position horizontale du filament qui limite la réponse piézoélectrique selon l'axe longitudinal. Le premier effet peut être éliminé en couvrant le filament d'AlN par une couche métallique de quelques nanomètres d'épaisseur. Cela a bien fonctionné sur des filaments ZnO<sup>208,214</sup>. Le deuxième effet pourrait être résolu par

un positionnement vertical d'un block de filaments en le collant sur un substrat métallique spécifiquement pour ce type de mesure (figure 7).



**Figure 7 : Schéma proposé pour le positionnement vertical des nanofilaments d'AlN durant la mesure PFM.**



# Références bibliographiques



1. Zhang, P. G., Wang, K. Y. & Guo, S. M. Large-scale synthesis of AlN nanofibers by direct nitridation of aluminum. *Ceram. Int.* **36**, 2209–2213 (2010).
2. Kuang, J., Zhang, C., Zhou, X., Liu, Q. & Ye, C. Formation and characterization of cubic AlN crystalline in a carbothermal reduction reaction. *Mater. Lett.* **59**, 2006–2010 (2005).
3. Kang, H. C., Seo, S. H., Kim, J. W. & Noh, D. Y. Periodic oxide breakdown during oxidation of AlN/Sapphire(0001) films. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1364 (2002).
4. Gu, Z., Edgar, J. H., Wang, C. & Coffey, D. W. Thermal Oxidation of Aluminum Nitride Powder. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**(7), 2167–71 (2006).
5. Schowalter, L. J. *et al.* Development of native, single crystal AlN substrates for device applications. *Phys. Status Solidi* **203**, 1667–1671 (2006).
6. Lavrenko, V. & Alexeev, A. Oxidation of sintered aluminium nitride. *Ceram. Int.* **9**, 80–82 (1983).
7. Lejus. *Rev. des Hautes Températures des Réfractaires* I, 54 (1964).
8. Affinito, J. PhD Thesis University of British Columbia (1984).
9. Guo, Q., Cao, G. Z. & Shen, I. Y. Measurements of Piezoelectric Coefficient  $d_{33}$  of Lead Zirconate Titanate Thin Films Using a Mini Force Hammer. *J. Vib. Acoust.* **135**, 011003 (2013).
10. Shaffer, P. T. B. A review of the structure of silicon carbide. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25**, 477–488 (1969).
11. Yeh, Zinc-blende–wurtzite polytypism in *semiconductors*. *Phys. Rev. B* **46**, (1992).
12. Zhu, J., Zhao, D., Luo, W. B., Zhang, Y. & Li, Y. R. Epitaxial growth of cubic AlN films on SrTiO<sub>3</sub>(100) substrates by pulsed laser deposition. *J. Cryst. Growth* **310**, 731–737 (2008).
13. Tsubouchi, K. & Mikoshiba, N. Zero temperature coefficient SAW delay line on AlN epitaxial films. *1983 Ultrason. Symp.* **32**, 634 (1983).
14. Inoue, S., Okamoto, K., Matsuki, N., Kim, T. W. & Fujioka, H. Epitaxial growth of AlN on Cu(111) substrates using pulsed laser deposition. *J. Cryst. Growth* **289**, 574–577 (2006).
15. Younenaga. Hardness of bulk single-crystal GaN and AlN. *MRS Internet J. Nitride Semiconductor Res.* **7**, (2002).
16. Akiyama, M., Nagao, K., Ueno, N., Tateyama, H. & Yamada, T. Influence of metal electrodes on crystal orientation of aluminum nitride thin films. *Vacuum* **74**, 699–703 (2004).
17. Aalto. Aalto. at <<http://physics.aalto.fi>>
18. Lloret, F. & Araújo, D. Diamond underlayer microstructure effect on the orientation of AlN piezoelectric layers for high frequency SAW resonators by TEM. *Microelectron.* **112**, 193–197 (2013).
19. Vispute, R. D., Narayan, J. & Budai, J. D. High quality optoelectronic grade epitaxial AlN films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si and 6H-SiC by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* **299**, 94–103 (1997).

20. Razeghi, M. & Rogalski, a. Semiconductor ultraviolet detectors. *J. Appl. Phys.* **79**, 7433 (1996).
21. Wang, X. L. *et al.* The effects of LT AlN buffer thickness on the properties of high Al composition AlGaN epilayers. *Mater. Lett.* **60**, 3693–3696 (2006).
22. Gao, Y., Hu, M., Chu, X. & Yan, Q. Morphology evolution, growth mechanism and optical properties of AlN nanostructures. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 4008–4013 (2013).
23. Laser. laser. at <<http://www.laserfocusworld.com>>
24. Ceramtec. ceramtec. at <<http://www.ceramtec.com>>
25. P.Pascal. *Nouv. Trait. Chim. Miner. Tome VI Paris* (1961).
26. White, A. & Kirschbraun, L. THE NITRIDES OF ZINC, ALUMINIUM AND IRON. *J. Am. Chem. Soc.* , 1906, 28 (10), pp 1343–1350
27. Vournasos, A. *BERICHTE DER Dtsch. Chem. GESELLSCHAFT* 3266–3271 (1911).
28. Suehiro, T., Tatami, J., Meguro, T., Matsuo, S. & Komeya, K. Morphology-retaining synthesis of AlN particles by gas reduction–nitridation. *Mater. Lett.* **57**, 910–913 (2002).
29. B. J. Tan, Xiao, S. & Galasso, F. S. Thermodynamic Analysis. *Am. Chem. Soc.* 648–657 (1992).
30. Lebedev, V. *et al.* Epitaxial relationship in the AlN/Si(001) heterosystem. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2029 (2000).
31. Zhang, W., Someno, Y., Sasaki, M. & Hirai, T. Low-temperature epitaxial growth of AlN films on sapphire by electron cyclotron resonance plasma-assisted chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* **130**, 308–312 (1993).
32. Saxler, Kung, Sun, Bigan, R. “High quality aluminum nitride epitaxial layers grown on sapphire substrates,.” *Appl. Phys. Lett.* **64**, 339 (1994).
33. Duffy, M., Wang, C. & O’clock, G. Epitaxial growth and piezoelectric properties of AlN, GaN, and GaAs on sapphire or spinel. *J. Electron. ...* **2**, (1973).
34. Y. Chubachi, Sato, K. Reflection high energy electron diffraction and x-ray studies of AlN films. *Thin Solid Films* **122**, 259–270 (1984).
35. Cibert, C. *et al.* Mechanical and physicochemical properties of AlN thin films obtained by pulsed laser deposition. *Superlattices Microstruct.* **36**, 409–416 (2004).
36. Drüsedau, T. & Koppenhagen, K. Substrate heating by sputter-deposition of AlN: the effects of dc and rf discharges in nitrogen atmosphere. *Surf. Coatings Technol.* **153**, 155–159 (2002).
37. Fiorido, T. *et al.* Bifunctional organic/inorganic nanocomposites for energy harvesting, actuation and magnetic sensing applications. *Sensors Actuators, A Phys.* **211**, 105–114 (2014).
38. Gudixsen, M. S., Lauhon, L. J., Wang, J., Smith, D. C. & Lieber, C. M. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. **415**, 617–620 (2002).

39. Kasu, M. & Kobayashi, N. Large and stable field-emission current from heavily Si-doped AlN grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2910 (2000).
40. Lee, T. H. *et al.* Efficient synthesis route to quasi-aligned and high-aspect-ratio aluminum nitride micro- and nanostructures. *Chem. Eng. J.* **174**, 461–466 (2011).
41. Lei, M. *et al.* Large-scale AlN nanowires synthesized by direct sublimation method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 195–200 (2009).
42. Shi, S. C., Chattopadhyay, S., Chen, C. F., Chen, K. H. & Chen, L. C. Structural evolution of AlN nano-structures: Nanotips and nanorods. *Chem. Phys. Lett.* **418**, 152–157 (2006).
43. Tang, Y., Cong, H., Li, F. & Cheng, H. Synthesis and photoluminescent property of AlN nanobelt array. *Diam. Relat. Mater.* **16**, 537–541 (2007).
44. Hussain Shah, S. *et al.* Solvo-thermal synthesis of AlN nano-needles: Their photoluminescence and field emission properties. *Mater. Lett.* **107**, 255–258 (2013).
45. Zong, F. *et al.* Structural characterization of Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> nanowires prepared by nitridation technique. *Mater. Lett.* **59**, 2643–2646 (2005).
46. Nabi, G. *et al.* Synthesis, photoluminescence and field emission properties of well aligned/well patterned conical shape GaN nanorods. *CrystEngComm* **14**, 8492 (2012).
47. Zhang, P. G., Wang, K. Y., Liang, J. & Guo, S. M. Formation of hexagonal AlN nanotowers and layered nanorods by direct nitridation of aluminum. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **43**, 934–937 (2011).
48. Jung, W. Morphologically Controlled Growth of Aluminum Nitride Nanostructures by the Carbothermal Reduction and Nitridation Method. **30**, 1563–1566 (2009).
49. Suehiro, T., Tatami, J., Meguro, T., Komeya, K. & Matsuo, S. Aluminum Nitride Fibers Synthesized from Alumina Fibers Using Gas-Reduction–Nitridation Method. **17**, 715–717 (2002).
50. Sun, Y., Li, J. Y., Tan, Y. & Zhang, L. Fabrication of aluminum nitride (AlN) hollow fibers by carbothermal reduction and nitridation of electrospun precursor fibers. *J. Alloys Compd.* **471**, 400–403 (2009).
51. Ozgit-Akgun, C., Kayaci, F., Donmez, I., Uyar, T. & Biyikli, N. Template-Based Synthesis of Aluminum Nitride Hollow Nanofibers Via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 916–922 (2013).
52. Gilbert, W. On the Magnet, Magnetick Bodies also, and on the Great Magnet the Earth; a new Physiology, demonstrated by many arguments & experiments. (The Chiswick Press, 1600).
53. Cooley, J. F. APPARATUS FOBIELECTBIGALLY DISPERSING FLUIDS. (1902).
54. Morton. METHOD OF DISPERSING FLUIDS. (1902).
55. Norton. Method of and apparatus for producing fibrous or filamentary material. *Synthetic Metals* **114**:109–114 (1936).
56. Zeleny, J. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. *Phys. Rev.* **3**, 69 (1914).

57. Formhals. Formhals-1934- US patent 1975504 (1934).
58. Formhals. Method and apparatus for spinning. US patent 2,349,950 (1944).
59. Formhals. Production of artificial fibers from fiber forming liquids. US Patent 2,323,025 (1943).
60. Formhals. Artificial Thread and method of producing same. US Patent 2,187,306 (1940).
61. Formhals. Method and apparatus for spinning. *US Pat. 2,160,962* (1939).
62. Taylor, G. electrically Driven Jets. *Stor* **313**, 453–475 (1969).
63. Taylor, G. Studies in electrohydrodynamics. *Stor* **291**, 159–166 (1966).
64. Taylor, G. Distintegration of water drops in an electric field. *Stor* 383–397 (1964).
65. Process, E., Doshi, J. & Reneker, D. H. *Journal of.* **35**, 151–160 (1995).
66. Reznik, S. N., Yarin, a. L., Theron, a. & Zussman, E. Transient and steady shapes of droplets attached to a surface in a strong electric field. *J. Fluid Mech.* **516**, 349–377 (2004).
67. Yarin, a. L., Koombhongse, S. & Reneker, D. H. Bending instability in electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Phys.* **89**, 3018 (2001).
68. Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M. & Supaphol, P. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter. *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 2327–2338 (2004).
69. Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y. & Martin, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer (Guildf).* **40**, 7397–7407 (1999).
70. Grigorescu, G., Kulicke, W. & I, I. D. G. C. Prediction of Viscoelastic Properties and Shear Stability of Polymers in Solution. **152**, 1–40 (2000).
71. Fong, H., Chun, I. & Reneker, D. . Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer (Guildf).* **40**, 4585–4592 (1999).
72. Thompson, C. J., Chase, G. G., Yarin, a. L. & Reneker, D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer (Guildf).* **48**, 6913–6922 (2007).
73. Zong, X. *et al.* Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer (Guildf).* **43**, 4403–4412 (2002).
74. Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B. & Rabolt, J. F. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules* **35**, 8456–8466 (2002).
75. Deitzel, J. M. *et al.* Electrospinning of polymer nano ® bers with speci ® c surface chemistry. **43**, (2002).
76. Electrostatic Spinning and Properties of Ultrafine Fibers G.C. Rutledge, Y. Li, S. Fridrikh. 1–10 (2001).

77. Mo, X. ., Xu, C. ., Kotaki, M. & Ramakrishna, S. Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation. *Biomaterials* **25**, 1883–1890 (2004).
78. Kim, C.-W., Frey, M. W., Marquez, M. & Joo, Y. L. Preparation of submicron-scale, electrospun cellulose fibers via direct dissolution. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 1673–1683 (2005).
79. Baumgarten, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *J. Colloid Interface Sci.* **36**, 71–79 (1971).
80. Salles, V., Bernard, S., Brioude, A., Cornu, D. & Miele, P. A new class of boron nitride fibers with tunable properties by combining an electrospinning process and the polymer-derived ceramics route. *Nanoscale* **2**, 215–7 (2010).
81. Li, F., Zhao, Y. & Song, Y. Core-Shell Nanofibers : Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning. (2010).
82. Wang, N. *et al.* Fabrication of three-dimensional ZnO/TiO<sub>2</sub> heteroarchitectures via a solution process. *J. Mater. Chem.* **18**, 3909 (2008).
83. Lu, W., Sun, J. & Jiang, X. Recent advances in electrospinning technology and biomedical applications of electrospun fibers. *J. Mater. Chem. B* **2**, 2369 (2014).
84. People.vcu. People.vcu. at <<http://www.people.vcu.edu/~glbowlin/research.html>>
85. Elmarco. Elmarco. at <<http://www.filtsep.com/view/4480/integrating-nanofibres-into-filtration-media/>>
86. Sun, Y., Li, J. Y., Tan, Y. & Zhang, L. Fabrication of aluminum nitride (AlN) hollow fibers by carbothermal reduction and nitridation of electrospun precursor fibers. *J. Alloys Compd.* **471**, 400–403 (2009).
87. Milanović, P. *et al.* Preparation of low cost alumina nanofibers via electrospinning of aluminium chloride hydroxide/poly (vinyl alcohol) solution. *Ceram. Int.* **39**, 2131–2134 (2013).
88. Nakane, K., Seto, M., Irie, S., Ogihara, T. & Ogata, N. Alumina Nanofibers Obtained from Poly ( Vinyl Alcohol )/ Boehmite Nanocomposites. **121**, 1774–1779 (2011).
89. Azad, A.-M. Fabrication of transparent alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanofibers by electrospinning. *Mater. Sci. Eng. A* **435-436**, 468–473 (2006).
90. Yu, H. *et al.* Preparation of continuous alumina nanofibers via electrospinning of PAN/DMF solution. *Mater. Lett.* **74**, 247–249 (2012).
91. Kroke, E., Loeffler, L., Lange, F. F. & Riedel, R. Aluminum Oxide Precursors. **19**, 3117–3119 (2002).
92. Termoss, H. *et al.* Shaping potentialities of aluminum nitride polymeric precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 857–861 (2009).
93. Koyama, S., Takeda, H., Saito, Y., Sugahara, Y. & Kurodaaib, K. Preparation of AlN from poly ( ethyliminoalane ) uia pyrolysis. **6**, 1055–1058 (1996).
94. Janik, J. F. & Paine, R. T. The systems LiAlH<sub>4</sub> / NH<sub>4</sub> X and N<sub>2</sub> H<sub>5</sub> Cl as precursor sources for AlN. **449**, 39–44 (1993).
95. ChemSpider. at <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22445.html>>

96. Chemspider. at <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.17621198.html>>
97. Chemspider.at<[www.chemspider.com/Chemical-Structure.21111892.html?rid=23833823-7751-4fb7-a6f4-175a17e6ca04](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.21111892.html?rid=23833823-7751-4fb7-a6f4-175a17e6ca04)>
98. Samarasinghe, S. R., Balasubramanian, K. & Edirisinghe, M. J. Encapsulation of silver particles using co-axial jetting. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **19**, 33–38 (2007).
99. Sun, Z., Zussman, E., Yarin, a. L., Wendorff, J. H. & Greiner, a. Compound Core–Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Adv. Mater.* **15**, 1929–1932 (2003).
100. Kurban, Z. *et al.* A Solution Selection Model for Coaxial Electrospinning and Its Application to Nanostructured Hydrogen Storage Materials. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21201–21213 (2010).
101. Hartmann, S. & Hahn, E. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Phys. Rev.* **128**, 2042–2053 (1962).
102. Pines, G. Carbon 13 NMR in solids. *J. Chem. Phys* **59**, 569 (1973).
103. Yao, L. *et al.* Electrospinning and Stabilization of Fully Hydrolyzed Poly ( Vinyl Alcohol ) Fibers. **000**, 1860–1864 (2003).
104. Tao, J. & Shivkumar, S. Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA. *Mater. Lett.* **61**, 2325–2328 (2007).
105. Panda, P. K. & Ramakrishna, S. Electrospinning of alumina nanofibers using different precursors. *J. Mater. Sci.* **42**, 2189–2193 (2007).
106. Wu, M., Wang, Q., Li, K., Wu, Y. & Liu, H. Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polym. Degrad. Stab.* **97**, 1511–1519 (2012).
107. Boumaza, a. *et al.* Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid State Chem.* **182**, 1171–1176 (2009).
108. Eid, C. *et al.* Iron-based 1D nanostructures by electrospinning process. *Nanotechnology* **21**, 125701 (2010).
109. Kim, J.-H. *et al.* Characterization and application of electrospun alumina nanofibers. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 44 (2014).
110. Nakane, K., Seto, M., Irie, S., Ogihara, T. & Ogata, N. Alumina Nanofibers Obtained from Poly ( Vinyl Alcohol )/ Boehmite Nanocomposites. **121**, 1774–1779 (2011).
111. Mahapatra, a., Mishra, B. G. & Hota, G. Synthesis of ultra-fine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers via electrospinning method. *Ceram. Int.* **37**, 2329–2333 (2011).
112. Liu, P. *et al.* Preparation of continuous porous alumina nanofibers with hollow structure by single capillary electrospinning. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **436**, 489–494 (2013).
113. Yu, P.-C., Yang, R.-J., Tsai, Y.-Y., Sigmund, W. & Yen, F.-S. Growth mechanism of single-crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers fabricated by electrospinning techniques. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 723–731 (2011).
114. Jung, W. Comparison of the carbothermal reduction and nitridation. 132–136 (2010).

115. Smolen, D. & Dominik, P. Synthesis of aluminium nitride nanopowder. *Mater. Ceram.* 4–7 (2013).
116. Rounaghi, S. a. *et al.* Synthesis of nanostructured AlN by solid state reaction of Al and diaminomaleonitrile. *J. Solid State Chem.* **198**, 542–547 (2013).
117. Zhang, L. *et al.* Preparation of aluminum nitride fibers from alumina gel fibers by nitridation in ammonia. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **68**, 150–154 (2013).
118. Gerges, T. *Filament d'AlN obtenu par la voie oxyde (traité à 1400°C)*. (2014). at <<https://www.youtube.com/watch?v=xcgPKSIGSOI>>
119. Wu, Q. *et al.* Synthesis and characterization of faceted hexagonal aluminum nitride nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10176–7 (2003).
120. Chang, A., Rhee, S. & Baik, S. Nitridation characteristics of floating aluminium powder. *J. Mater. Sci.* **30**, 1180–1186 (1995).
121. Zhang, L. *et al.* Preparation of Nitrogen-Doped Mullite Fiber by Nitridation of Silica-Alumina Gel Fiber in Ammonia. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 2069–2072 (2013).
122. Lei, M. *et al.* Synthesis and optical property of high purity AlN nanowires. *Mater. Sci. Eng. B* **143**, 85–89 (2007).
123. Zheng, W., Zheng, R. S., Wu, H. L. & Li, F. Di. Strongly anisotropic behavior of A1(TO) phonon mode in bulk AlN. *J. Alloys Compd.* **584**, 374–376 (2014).
124. Cao, Y. . *et al.* Blue emission and Raman scattering spectrum from AlN nanocrystalline powders. *J. Cryst. Growth* **213**, 198–202 (2000).
125. Cappelli, E. *et al.* AlN thin films prepared by ArF plasma assisted PLD. Role of process conditions on electronic and chemical–morphological properties. *Appl. Phys. A* **114**, 611–617 (2013).
126. Mahmoud Omar Manasreh, O. M. *Introduction to Nanomaterials and Devices*. (2012).
127. David. *Indium Nitride and Related Alloys*. (2009).
128. Losurdo, M. *et al.* Role of sapphire nitridation temperature on GaN growth by plasma assisted molecular beam epitaxy: Part II. Interplay between chemistry and structure of layers. *J. Appl. Phys.* **91**, 2508 (2002).
129. Ha, J., Lee, H., Lee, S., Cho, M. & Yao, T. Effect of Refined Nitridation of Sapphire Substrates in Hydride Vapor Phase Epitaxy: Definite Correlation of Structural Characteristics between a Low-Temperature-Grown Buffer Layer and a Subsequent High-Temperature-Grown Layer of GaN. **54**, 2404–2408 (2009).
130. Paek, J.-S. *et al.* Nitridation of sapphire substrate and its effect on the growth of GaN layer at low temperature. *J. Cryst. Growth* **200**, 55–62 (1999).
131. Widmann, F., Feuillet, G., Daudin, B. & Rouvière, J. L. Low temperature sapphire nitridation: A clue to optimize GaN layers grown by molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **85**, 1550 (1999).
132. Georgakilas, a. *et al.* Effects of the Sapphire Nitridation on the Polarity and Structural Properties of GaN Layers Grown by Plasma-Assisted MBE. *Phys. Status Solidi* **188**, 567–570 (2001).

133. Namkoong, G. *et al.* Role of sapphire nitridation temperature on GaN growth by plasma assisted molecular beam epitaxy: Part I. Impact of the nitridation chemistry on material characteristics. *J. Appl. Phys.* **91**, 2499 (2002).
134. Koombhongse, S., Liu, W. & Reneker, D. H. Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning. 2598–2606 (2001). doi:10.1002/polb.0000
135. Du, Q., Harding, D. R. & Yang, H. Helical peanut-shaped poly(vinyl pyrrolidone) ribbons generated by electrospinning. *Polymer (Guildf)*. **54**, 6752–6759 (2013).
136. Pelipenko, J., Kristl, J., Janković, B., Baumgartner, S. & Kocbek, P. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. *Int. J. Pharm.* **456**, 125–34 (2013).
137. Huang, C. *et al.* Needleless Electrospinning of Polystyrene Fibers with an Oriented Surface Line Texture. *J. Nanomater.* **2012**, 1–7 (2012).
138. Demir, M. M. Investigation on glassy skin formation of porous polystyrene fibers electrospun from DMF. *eXPRESS Polym. Lett.* **4**, 2–8 (2009).
139. Liu, W., Huang, C. & Jin, X. Tailoring the grooved texture of electrospun polystyrene nanofibers by controlling the solvent system and relative humidity. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 350 (2014).
140. Nitanan, T. *et al.* Effects of processing parameters on morphology of electrospun polystyrene nanofibers. *Korean J. Chem. Eng.* **29**, 173–181 (2011).
141. Bafekrpour, E., Parhizkar, M. & Fang, J. A Novel Method to Investigate the Polystyrene Nanofiber Formation During Electrospinning Process. *Int. J. ...* **5**, 1–7 (2013).
142. Kim, Kang, Chin, J. Unique surface morphology of electrospun polystyrene fibers from aN,N-dimethylformamide solution. *Macromol. Res.* **13**, 533–537 (2005).
143. Rojas, O. J., Montero, G. A., Habibi, Y. & Carolina, N. Electrospun Nanocomposites from Polystyrene Loaded with Cellulose Nanowhiskers. (2009). doi:10.1002/app
144. Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M. & Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 2223–2253 (2003).
145. Qin, X., Yang, E., Li, N. & Wang, S. Effect of Different Salts on Electrospinning of Polyacrylonitrile ( PAN ) Polymer Solution. **103**, 3865–3870 (2007).
146. Heikkila, P. Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: Effect of conductive additive and filler on the process. *eXPRESS Polym. Lett.* **3**, 437–445 (2009).
147. Lu, X., Zhou, J., Zhao, Y., Qiu, Y. & Li, J. Room Temperature Ionic Liquid Based Polystyrene Nanofibers with Superhydrophobicity and Conductivity Produced by Electrospinning. *Chem. Mater.* **20**, 3420–3424 (2008).
148. Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M. & Supaphol, P. Effects of Solution Concentration, Emitting Electrode Polarity, Solvent Type, and Salt Addition on Electrospun Polyamide-6 Fibers: A Preliminary Report. *Macromol. Symp.* **216**, 293–300 (2004).
149. Huang, C. *et al.* Electrospun polymer nanofibres with small diameters. *Nanotechnology* **17**, 1558–1563 (2006).

150. Barakat, N. a. M., Kanjwal, M. a., Sheikh, F. a. & Kim, H. Y. Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process. *Polymer (Guildf)*. **50**, 4389–4396 (2009).
151. Fong, H. A. O. & Reneker, D. H. Elastomeric Nanofibers of Styrene – Butadiene – Styrene. 3488–3493 (1999).
152. Yamashita, Y., Ko, F., Tanaka, A. & Miyake, H. Characteristics of Elastomeric Nanofiber Membranes Produced by Electrospinning. *J. Text. Eng.* **53**, 137–142 (2007).
153. Díaz, J. E., Barrero, a., Márquez, M. & Loscertales, I. G. Controlled Encapsulation of Hydrophobic Liquids in Hydrophilic Polymer Nanofibers by Co-electrospinning. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2110–2116 (2006).
154. Yu, J. H., Fridrikh, S. V. & Rutledge, G. C. Production of Submicrometer Diameter Fibers by Two-Fluid Electrospinning. *Adv. Mater.* **16**, 1562–1566 (2004).
155. Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S. & Park, W. H. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer (Guildf)*. **45**, 2959–2966 (2004).
156. Elahi, F., Lu, W., Guoping, G. & Khan, F. Bioengineering & Biomedical Sciences Core-shell Fibers for Biomedical Applications-A Review. **3**, 1–14 (2013).
157. Li, D., Babel, a., Jenekhe, S. a. & Xia, Y. Nanofibers of Conjugated Polymers Prepared by Electrospinning with a Two-Capillary Spinneret. *Adv. Mater.* **16**, 2062–2066 (2004).
158. Zhang, Y., Huang, Z., Xu, X., Lim, C. T. & Ramakrishna, S. Preparation of Core - Shell Structured PCL-r-Gelatin Bi-Component Nanofibers by. **12**, 3406–3409 (2004).
159. Chuang-long He, Huang, Han, C. Coaxial Electrospun Poly(L- Lactic Acid) Ultrafine Fibers for Sustained Drug Delivery. *Macromol. Sci. Part B Phys.* **45**, 515 (2006).
160. Guo, T. *et al.* Toughening of epoxy resin with functionalized core-sheath structured PAN/SBS electrospun fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **41119**, n/a–n/a (2014).
161. Bourrat, X., Vallerot, J. & Langlais, F. La croissance des pyrocarbones. 1–5 (2006).
162. Jorio, a *et al.* Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New J. Phys.* **5**, 139–139 (2003).
163. Dhamelincourt, P. & Laureyns, J. Raman microprobe. **32**, 1523–1532 (1994).
164. Bazilevsky, A. V, Yarin, A. L. & Megaridis, C. M. Co-electrospinning of Core - Shell Fibers Using a Single-Nozzle Technique. 2311–2314 (2007).
165. Dhakate, S. R., Gupta, A., Chaudhari, A., Tawale, J. & Mathur, R. B. Morphology and thermal properties of PAN copolymer based electrospun nanofibers. *Synth. Met.* **161**, 411–419 (2011).
166. Moon, S. & Farris, R. J. Strong electrospun nanometer-diameter polyacrylonitrile carbon fiber yarns. *Carbon N. Y.* **47**, 2829–2839 (2009).
167. Nakielski, P., Kowalczyk, T. & Kowalewski, T. A. Modeling Drug Release from Materials Based on Electrospun Nanofibers.

168. Stylianopoulos, T., Diop-Frimpong, B., Munn, L. L. & Jain, R. K. Diffusion anisotropy in collagen gels and tumors: the effect of fiber network orientation. *Biophys. J.* **99**, 3119–28 (2010).
169. Words-pan, K. A new approach to thermal stabilisation of PAN fibers. *Temperature “ Carbon.* **30**, (1992).
170. Fitzer, E. & Frohs, W. Optimization of stabilization and treatment of PAN fibers and structural of the resulting carbon fibers. *Carbon* 387–395 (1986).
171. Zhou, Z. *et al.* Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber. *Polymer (Guildf).* **50**, 2999–3006 (2009).
172. Morales, M. S. & Ogale, A. a. UV-induced crosslinking and cyclization of solution-cast polyacrylonitrile copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* (2012). doi:10.1002/app.3
173. Kakida-1996-Mechanism and kinetics of stabilization reaction of PAN and related copolymers.pdf.
174. McMillan, P., Sato, R. & Poe, B. Structural characterization of Si–Al–O–N glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 267–276 (1998).
175. Cao, Y. *et al.* Blue emission and Raman scattering spectrum from AlN nanocrystalline powders. *J. Cryst. Growth* **213**, 198–202 (2000).
176. Tian, Y., Jia, Y., Bao, Y. & Chen, Y. Macro-quantity synthesis of AlN nanowires via combined technique of arc plasma jet and thermal treatment. *Diam. Relat. Mater.* **16**, 302–305 (2007).
177. Kuball, M. *et al.* Raman scattering studies on single-crystalline bulk AlN under high pressures. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 724 (2001).
178. Lughì, V. & Clarke, D. R. Defect and stress characterization of AlN films by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 241911 (2006).
179. Chen, D., Xu, D., Wang, J., Zhao, B. & Zhang, Y. Influence of the texture on Raman and X-ray diffraction characteristics of polycrystalline AlN films. *Thin Solid Films* **517**, 986–989 (2008).
180. Hsu, H.-C. *et al.* Polarized and diameter-dependent Raman scattering from individual aluminum nitride nanowires: The antenna and cavity effects. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 121902 (2012).
181. Sanz-Hervás, a. *et al.* Degradation of the piezoelectric response of sputtered c-axis AlN thin films with traces of non-(0002) x-ray diffraction peaks. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161915 (2006).
182. Gerges, T. *Filament d’AlN obtenu par la voie non-oxyde (traité à 1400°C)*. (2014). at <<https://www.youtube.com/watch?v=jppZMS9Zz3g>>
183. Gerges, T. *Filament d’AlN obtenu par la voie non oxyde (traité à 1000°C)*. (2014). at <<https://www.youtube.com/watch?v=WEEGY24wMvY>>
184. Yamakawa, T., Tatami, J., Komeya, K. & Meguro, T. Synthesis of AlN powder from Al(OH)<sub>3</sub> by reduction–nitridation in a mixture of NH<sub>3</sub>–C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gas. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 2413–2418 (2006).

185. Gerges, T. *Filament d'AlN d'un diamètre plus large obtenu par la voie non-oxyde (traité à 1400°C)*. (2014). at <<https://www.youtube.com/watch?v=tcboHgx8tuM>>
186. Duce, C. *et al.* FTIR study of ageing of fast drying oil colour (FDOC) alkyd paint replicas. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **130**, 214–21 (2014).
187. Antsiferov, V. ., Gilyov, V. . & Karmanov, V. . IR-spectra and phases structure of sialons. *Vib. Spectrosc.* **30**, 169–173 (2002).
188. Dimitrova, V. *et al.* Aluminium nitride thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Vacuum* **51**, 161–164 (1998).
189. Woo, S., Park, J.-H., Rhee, C. K., Lee, J. & Kim, H. Effect of thermal treatment on the aluminum hydroxide nanofibers synthesized by electrolysis of Al plates. *Microelectron. Eng.* **89**, 89–91 (2012).
190. Hou, X., Yue, C., Kumar Singh, A., Zhang, M. & Chou, K.-C. Morphological development and oxidation mechanisms of aluminum nitride whiskers. *J. Solid State Chem.* **183**, 963–968 (2010).
191. Inagaki, M., Yang, Y. & Kang, F. Carbon nanofibers prepared via electrospinning. *Adv. Mater.* **24**, 2547–66 (2012).
192. Wang, T. & Kumar, S. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 1023–1029 (2006).
193. Zhou, Y. *et al.* The use of polyimide-modified aluminum nitride fillers in AlN@PI/epoxy composites with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation. *Sci. Rep.* **4**, 4779 (2014).
194. Gruverman, A. & Auciello, O. ; Tokumoto, H. Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films. *J. Vac. Technol. B* **14**, 602–605 (1996).
195. Setter, N. *et al.* Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
196. Emanetoglu, N. W. *et al.* Surface acoustic wave ultraviolet photodetectors using epitaxial ZnO multilayers grown on r-plane sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3702 (2004).
197. Wei, C.-L. *et al.* Highly sensitive ultraviolet detector using a ZnO/Si layered SAW oscillator. *Thin Solid Films* **518**, 3059–3062 (2010).
198. Fan, H. J. *et al.* Template-assisted large-scale ordered arrays of ZnO pillars for optical and piezoelectric applications. *Small* **2**, 561–8 (2006).
199. Gould, R. D. & Awan, S. a. Dielectric properties of AlN<sub>x</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering of Al using a N<sub>2</sub>/Ar sputtering gas mixture. *Thin Solid Films* **469-470**, 184–189 (2004).
200. Thorp, J. S., Evans, D., Al-Naief, M. & Akhtaruzzaman, M. The dielectric properties of aluminium nitride substrates for microelectronics packaging. *J. Mater. Sci.* **25**, 4965–4971 (1990).
201. Xie, S.-H., Zhu, B.-K., Li, J.-B., Wei, X.-Z. & Xu, Z.-K. Preparation and properties of polyimide/aluminum nitride composites. *Polym. Test.* **23**, 797–801 (2004).
202. Nguyen, T. D. *et al.* Wafer-scale nanopatterning and translation into high-performance piezoelectric nanowires. *Nano Lett.* **10**, 4595–9 (2010).

203. Chen, X., Xu, S., Yao, N. & Shi, Y. 1.6 V nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers. *Nano Lett.* **10**, 2133–7 (2010).
204. Chen, X., Xu, S., Yao, N., Xu, W. & Shi, Y. Potential measurement from a single lead zirconate titanate nanofiber using a nanomanipulator. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 253113 (2009).
205. Luo, Y. *et al.* Nanoshell tubes of ferroelectric lead zirconate titanate and barium titanate. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 440 (2003).
206. Scrymgeour, D. a & Hsu, J. W. P. Correlated piezoelectric and electrical properties in individual ZnO nanorods. *Nano Lett.* **8**, 2204–9 (2008).
207. Scrymgeour, D. a., Sounart, T. L., Simmons, N. C. & Hsu, J. W. P. Polarity and piezoelectric response of solution grown zinc oxide nanocrystals on silver. *J. Appl. Phys.* **101**, 014316 (2007).
208. Zhao, M.-H., Wang, Z.-L. & Mao, S. X. Piezoelectric Characterization of Individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Microscope. *Nano Lett.* **4**, 587–590 (2004).
209. Artieda, A., Sandu, C. & Muralt, P. Highly piezoelectric AlN thin films grown on amorphous, insulating substrates. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **28**, 390 (2010).
210. Ababneh, a. *et al.* c-axis orientation and piezoelectric coefficients of AlN thin films sputter-deposited on titanium bottom electrodes. *Appl. Surf. Sci.* **259**, 59–65 (2012).
211. C.M. Lueng, Chan, S. Lueng-2000aluminum-gallium. **88**, 5360 (2000).
212. Hyunchang, S. Piezoelectric Coefficient Measurement of AlN Thin Films at the Nanometer Scale using Piezoresponse Force Microscopy. *J. Korean Phys. Soc.* **56**, 580 (2010).
213. Guy, I., Muensit, S. & Goldys, E. Extensional piezoelectric coefficients of gallium nitride and aluminum nitride. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4133–4135 (1999).
214. Christman, J. A., Woolcott, R. R., Kingon, A. I. & Nemanich, R. J. Piezoelectric measurements with atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3851 (1998).

# Annexes



## Annexe A: Fiche JCPDS de l'alumine cubique (phase gamma)

### Name and formula

Reference code: 00-010-0425  
 PDF index name: Aluminum Oxide  
 Empirical formula:  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 Chemical formula:  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fd3m  
 Space group number: 227

a (Å): 7,9000  
 b (Å): 7,9000  
 c (Å): 7,9000  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,67  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 493,04  
 Z: 10,70  
 RIR: -

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Cement and Hydration Product  
 Corrosion  
 Common Phase  
 Forensic  
 Superconducting Material

Quality: Blank (B)

### Comments

General comments: Similar powder data given in second edition, page 384 (1961).  
 Synthetic form.  
 Slow transition to corundum at 1000 C.  
 To replace 1-1303.

Additional pattern: To replace 1-1303.

### References

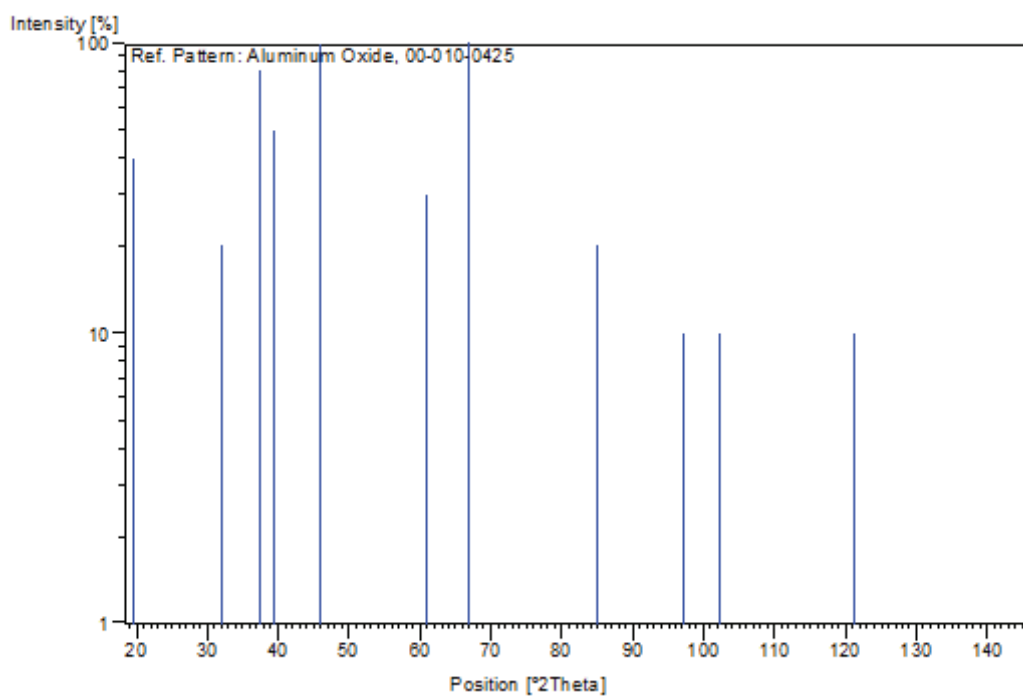
Primary reference: Rooksby., *X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay*, 264, (1951)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,56000	19,451	40,0
2	2	2	0	2,80000	31,937	20,0
3	3	1	1	2,39000	37,604	80,0
4	2	2	2	2,28000	39,492	50,0
5	4	0	0	1,97700	45,863	100,0
6	5	1	1	1,52000	60,899	30,0
7	4	4	0	1,39500	67,034	100,0
8	4	4	4	1,14000	85,017	20,0

9	7	3	1	1,02700	97,189	10,0
10	8	0	0	0,98900	102,314	10,0
11	8	4	0	0,88400	121,239	10,0
12	8	4	4	0,80600	145,767	20,0

**Stick Pattern**



## Annexe B: Fiche JCPDS de l'alumine Rhombohedral (phase alpha)

### Name and formula

Reference code: 01-074-0323  
 ICSD name: Aluminum Oxide  
 Empirical formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Chemical formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral  
 Space group: R-3c  
 Space group number: 167  
 a (Å): 4,7589  
 b (Å): 4,7589  
 c (Å): 12,9910  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 120,0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,99  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 254,79  
 Z: 6,00  
 RIR: 0,92

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 Modelled additional pattern  
 Quality: Calculated (C)

### Comments

ICSD collection code: 025778  
 Test from ICSD: At least one TF missing.

### References

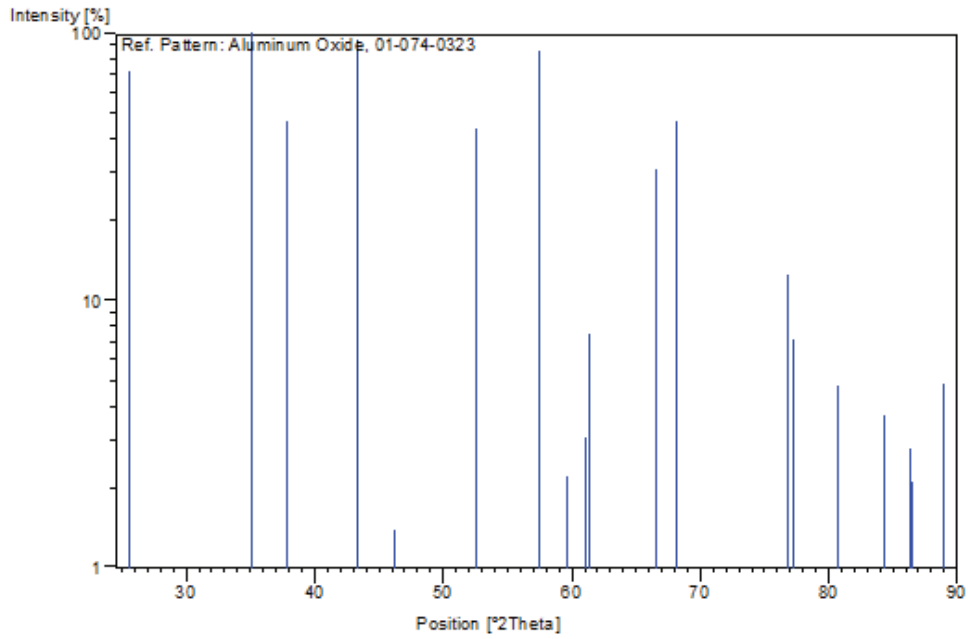
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Newnham, R.E., de Haan, Y.M., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **117**, 235, (1962)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3,47996	25,577	72,1
2	1	0	4	2,55089	35,152	100,0
3	1	1	0	2,37945	37,777	46,4
4	0	0	6	2,16517	41,681	0,4
5	1	1	3	2,08537	43,355	94,3
6	2	0	2	1,96419	46,179	1,4
7	0	2	4	1,73998	52,553	44,3
8	1	1	6	1,60141	57,503	85,3
9	2	1	1	1,54664	59,742	2,2
10	1	2	2	1,51477	61,131	3,1
11	0	1	8	1,51083	61,308	7,5
12	2	1	4	1,40452	66,521	30,8
13	3	0	0	1,37378	68,211	46,5
14	1	2	5	1,33600	70,420	1,0
15	2	0	8	1,27544	74,306	1,0
16	1	0	10	1,23900	76,882	12,5
17	1	1	9	1,23412	77,243	7,2
18	2	1	7	1,19313	80,423	0,6

19	2	2	0	1,18973	80,700	4,8
20	0	3	6	1,15999	83,220	0,5
21	2	2	3	1,14722	84,358	3,7
22	1	3	1	1,13865	85,142	0,2
23	3	1	2	1,12575	86,354	2,8
24	1	2	8	1,12413	86,509	2,1
25	0	2	10	1,09895	89,005	4,9

**Stick Pattern**



## Annexe C: Fiche JCPDS du nitrure d'aluminium (phase hexagonale)

### Name and formula

Reference code: 00-025-1133  
 PDF index name: Aluminum Nitride  
 Empirical formula: AlN  
 Chemical formula: AlN

### Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
 Space group: P63mc  
 Space group number: 186  
 a (Å): 3,1114  
 b (Å): 3,1114  
 c (Å): 4,9792  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 120,0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,26  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 41,74  
 Z: 2,00  
 RIR: 1,60

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 Forensic  
 NBS pattern  
 Superconducting Material  
 Quality: Star (S)

### Comments

Color: Light gray  
 General comments: A small amount of metallic aluminum was sieved out.  
 Major impurities: 0.01-0.1% each Fe, Mg, Si, 0.003-0.03% each Co, Cr, Cu, Sr, Ti, 0.001-0.01% each Ca, Ni.  
*Merck Index*, 8th Ed., p. 45.  
 Sample source: Sample from Cerac/Pure, Inc. Menomee Falls, Wisconsin, USA.  
 Optical data: A=2.13, B=2.20, Sign=+  
 Additional pattern: To replace 8-262.  
 Temperature: Pattern taken at 25 C.

### References

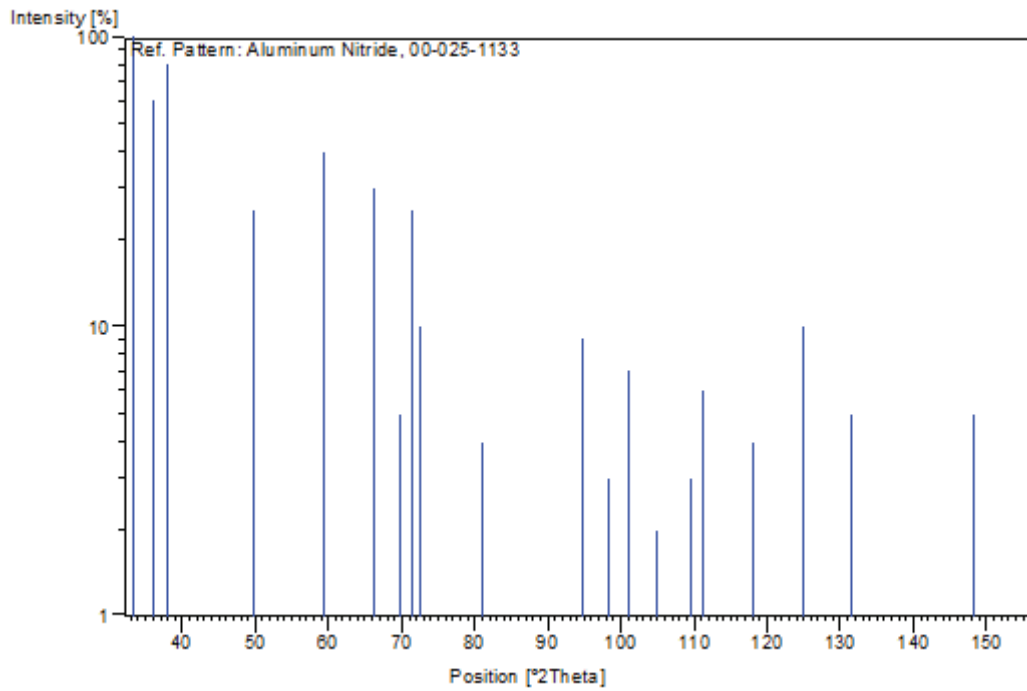
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, 12, 5, (1975)  
 Optical data: Kohn et al., *Am. Mineral.*, 41, 355, (1956)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2,69500	33,216	100,0
2	0	0	2	2,49000	36,041	60,0
3	1	0	1	2,37100	37,917	80,0
4	1	0	2	1,82900	49,816	25,0

5	1	1	0	1,55590	59,350	40,0
6	1	0	3	1,41330	66,054	30,0
7	2	0	0	1,34750	69,731	5,0
8	1	1	2	1,31940	71,440	25,0
9	2	0	1	1,30070	72,629	10,0
10	0	0	4	1,24500	76,445	1,0
11	2	0	2	1,18500	81,090	4,0
12	1	0	4	1,13010	85,941	1,0
13	2	0	3	1,04610	94,844	9,0
14	2	1	0	1,01840	98,293	3,0
15	2	1	1	0,99780	101,067	7,0
16	1	1	4	0,97200	104,838	2,0
17	2	1	2	0,94250	109,630	3,0
18	1	0	5	0,93400	111,123	6,0
19	2	0	4	0,91420	114,830	1,0
20	3	0	0	0,89820	118,097	4,0
21	2	1	3	0,86800	125,107	10,0
22	3	0	2	0,84480	131,514	5,0
23	0	0	6	0,82980	136,341	1,0
24	2	0	5	0,80080	148,272	5,0
25	1	0	6	0,79310	152,457	1,0
26	2	1	4	0,78820	155,532	1,0

**Stick Pattern**



## Annexe D: Calcul de l'épaisseur de la paroi d'aluminium sur les filaments électrofilés avec le Kraton

Le rapport massique du précurseur/Kraton= 0,1

$$m_{\text{préc}}/m_{\text{Kraton}}=0,1$$

$$M_{\text{préc}} = \frac{HAlNEt}{27} = \frac{m_{Al}}{m_{Kraton}} = \frac{27}{27+1+14+2.12+5.1} = \frac{27}{71} = 0,38 = 38\%$$

$$0,38.m_{\text{préc}} = m_{Al}$$

$$M_{\text{préc}} = \frac{m_{Al}}{0,38} \Rightarrow 0,1.m_K = \frac{m_{Al}}{0,38}$$

$$\frac{m_{Al}}{0,38.m_K} = 0,1 \Rightarrow \frac{m_{Al}}{m_K} = 0,038$$

On suppose que :  $\rho_{AIN} = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$

$$V_{AIN} = V_{\text{total}} - V_{\text{Kraton}}$$

$$\rho_{\text{préc}} \sim \rho_K \quad V_{\text{préc}} \sim V_{\text{Kraton}}$$

$$V_T = 100\% \quad \text{il reste } V_{\text{préc}} = 0,1.V_K$$

On suppose qu'on a 1 g de filaments :

$$1\text{g} = m_{\text{préc}} + m_K = m_{\text{préc}} + 10.m_{\text{préc}} = 11.m_{\text{préc}}$$

$$m_{\text{préc}} = \frac{1}{11} = 0,0909 \text{ g}$$

$$L = \frac{V}{\pi \cdot \left(\frac{\phi}{2}\right)^2} = \frac{1 \text{ cm}^3}{\pi \cdot \left(\frac{3.10^{-4}}{2}\right)^2} = 14,147.10^4 \text{ m}$$

Si on considère  $L = \text{cte} = 14,147.10^4 \text{ m}$

Et que tout le Kraton disparaît, il reste :

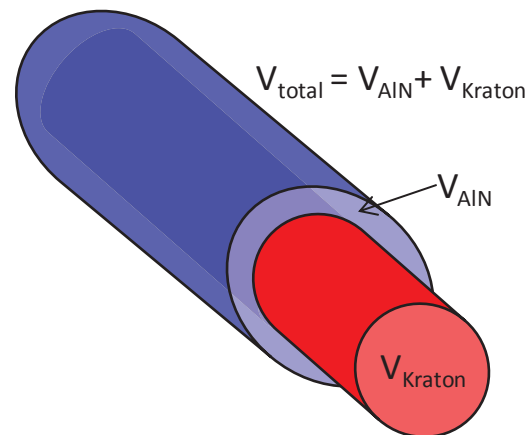
$$m_{Al} = 0,38.m_{\text{préc}} = 0,0909.0,38 = 0,0345 \text{ g}$$

$$n_{Al} = \frac{m_{Al}}{M_{Al}} = \frac{0,0345}{27}$$

$$\text{et } n_N = n_{Al} = \frac{0,0345}{27}$$

$$\text{d'où } m_{AIN} = m_{Al} + m_N = 0,0345 + \frac{0,0345}{27} \cdot 14 = 0,052 \text{ g}$$

$$\rho_{AIN} = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$$



$$\frac{m_{AIN}}{V_{AIN}} = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\text{Donc } V_{AIN} = \frac{m_{AIN}}{3,2} = \frac{0,052}{3,2} = 0,1625 \text{ cm}^3$$

$$V_{AIN} = V_{\text{total}} - V_{\text{Kraton}} = \pi \cdot r_{\text{total}}^2 \cdot L - \pi \cdot r_{\text{Kraton}}^2 \cdot L = \pi \cdot L \cdot (r_{\text{total}}^2 - r_{\text{Kraton}}^2)$$

$$\text{Avec } r_{\text{total}} = 1,5 \text{ } \mu\text{m} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\text{Et } V_{AIN} = 0,1625 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{Kraton}} = \pi \cdot r_{\text{Kraton}}^2 \cdot L = V_T - V_{AIN} = 1 - 0,1625$$

$$r_{\text{Kraton}} = \sqrt{\frac{(1-0,1625)}{\pi \cdot 14,147 \cdot 10^5}} = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 1,37 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\Rightarrow \text{L'épaisseur d'AIN} = 1,5 - 1,37 = 0,08 \text{ } \mu\text{m} = 80 \text{ nm.}$$

### **Résumé:**

Les nanostructures 1D d'AlN promettent des nouvelles applications dans la technologie des semi-conducteurs, des antennes optiques et des résonateurs nanomécaniques. Elles peuvent également aboutir à l'évolution de nouveaux composants d'instrumentation.

Cette étude explore deux voies originales pour élaborer des nanofilaments d'AlN en procédant à la mise en forme par électrofilage couplée à un procédé d'élaboration de céramique. Deux stratégies d'élaboration peuvent être considérées selon que le système initial contient de l'oxygène ou non. La maîtrise des conditions de mise en forme (paramètres d'électrofilage) ainsi que l'optimisation des solutions utilisées (teneur en polymère et en précurseur) et des traitements thermiques, ont permis d'obtenir des filaments de taille submicronique (entre 100 nm et 400 nm), ainsi que des tubes d'une grande pureté chimique et stables sous air jusqu'à 550°C. Il est démontré que la qualité des nano-objets d'AlN dépend de leur méthode de fabrication. L'étude basée sur deux méthodes de fabrication, l'une sous air et l'autre sous atmosphère contrôlée, permet de présenter les avantages et les inconvénients de chacune de ces deux approches, la première étant dite « low-cost » par rapport à la seconde.

**Mots clés:** AlN, nanofilaments, électrofilage, coextrusion, PDC.

---

### **Abstract:**

One-dimensional (1D) AlN nanostructures promise the achievement of new applications in semiconductor technology, optical antennas and nanomechanical resonators. They can also lead to the development of new components for instrumentation.

This study explores two original methods to elaborate AlN nanofilaments performing shaping by electrospinning, coupled to a process for producing ceramic. Two strategies can be developed depending on whether the initial system contains oxygen or not. The control of the conditions of shaping (electrospinning parameters) and the optimization of the used solutions (polymer content and precursor) and heat treatments, allowed the obtainment of submicron sized filaments (between 100 nm and 400 nm), as well as tubes with a high chemical purity, and stable in air up to 550 °C. It is demonstrated that the quality of the AlN nano-objects depends on their method of elaboration. The study of the two used methods, one in air and the other under controlled atmosphere, can show the advantages and disadvantages of each of these two approaches, the first being "low-cost" comparing to the second.

**Keywords:** AlN, nanofilaments, electrospinning, coextrusion, PDC.