



HAL
open science

Comportement électrique large bande des composites polymère - fils submicroniques d'or : corrélation avec la structure et les propriétés mécaniques

Laavanya Ramachandran

► **To cite this version:**

Laavanya Ramachandran. Comportement électrique large bande des composites polymère - fils submicroniques d'or : corrélation avec la structure et les propriétés mécaniques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30072 . tel-01825812

HAL Id: tel-01825812

<https://theses.hal.science/tel-01825812>

Submitted on 28 Jun 2018

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 – Paul Sabatier

Présentée et soutenue par : **Laavanya Ramachandran**

Le 22 Février 2017

Titre :

Comportement Électrique Large Bande des Composites
Polymère - Fils Submicroniques d'Or : Corrélation avec
la Structure et les Propriétés Mécaniques

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Sciences et génie des matériaux – CO034

Unité de recherche :

Physique des Polymères, CIRIMAT

Directeur/trice(s) de Thèse :

Pr. Philippe Demont

Dr. Antoine Lonjon

Jury :

Dr. Gisèle Boiteux (Rapporteur)

Pr. Christian Brosseau (Rapporteur)

Pr. Roland Coratger (Examineur)

Dr. Sophie Barrau (Examineur)

*"Deep in the human unconscious is a pervasive need
for a logical universe that makes sense.
But the real universe is always one step beyond logic."*

The Sayings of Muad'Dib
Dune, Frank Herbert

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire Physique des Polymères. J'aimerais remercier sincèrement Colette Lacabanne et Eric Dantras de m'avoir accueillie et de m'avoir donné l'opportunité d'évoluer avec l'équipe pendant 3 ans (et un peu plus).

J'adresse également mes remerciements à tous les membres de mon jury de thèse ; tout d'abord Roland Coratger, qui a accepté le rôle du président. À mes deux rapporteurs, Christian Brosseau et Gisèle Boiteux, merci beaucoup d'avoir pris le temps d'évaluer mon travail (malgré le court délai alloué). À Sophie Barrau, merci d'avoir accepté d'examiner mon travail, qui résulte en partie du vôtre au laboratoire. Merci pour toutes vos remarques et suggestions qui m'ont permis d'avoir un regard critique sur ces travaux de thèse et également d'avoir apporté une ambiance de convivialité tout au long de la soutenance, avec les discussions riches et intenses, telles que je n'ai pas vu le temps passer.

Ce travail n'a pas pu être accompli sans mes deux directeurs de thèse, Philippe Demont et Antoine Lonjon. Qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude pour la confiance et l'autonomie qu'ils m'ont accordées pour réaliser ces travaux de thèse. Merci Antoine pour vos conseils, vos idées et votre disponibilité tout au long de la thèse ainsi que votre franchise. Philippe, merci pour votre soutien continu, votre patience et votre pédagogie, autant pour les choses qui concernaient la thèse que la vie en générale.

Je souhaite également adresser ma profonde gratitude à Colette Lacabanne. Votre dévouement à la recherche a été l'une des choses qui m'a toujours motivée tout au long de cette thèse. Merci d'avoir toujours maintenu la porte ouverte et d'avoir partagé quelques pages de l'encyclopédie vivante que vous êtes. À Jany Dandurand, merci pour les conseils et la stabilité que vous apportez à la vie au laboratoire. À Sebastien Racagel, merci pour ton aide avec les aspects techniques. À Hervé Hoyet, merci pour ta disponibilité et ton enthousiasme à partager tes connaissances en informatique.

Je tiens à remercier l'ensemble des gens qui m'ont aidé avec tous les différents aspects scientifiques de ces travaux de thèse : Stéphane Le Blond Du Plouy et Lucien Datas, pour toutes les discussions et les conseils lors des séances de microscopie, Stéphane Didier du service de la cryogénie, pour les nombreux remplissages des bouteilles d'azote et les discussions, et Christophe Tenailleau pour les mesures de la tomographie.

Ces trois années au laboratoire n'auraient pas été les mêmes sans la présence des collègues. Anciens et nouveaux, tous ont contribué à mon expérience de doctorant. Simon, Lucie, Delphine et Nicolas, merci pour vos conseils qui m'ont permis d'entreprendre le début de l'aventure avec confiance et sérénité. Aurélien et Luis, je vous suis éternellement redevable pour votre précieuse aide pour le manuscrit et lors de la préparation de la soutenance. Aux doctorants qui ont partagé tout ou une partie de ces trois années : Mamy, Mike C, Mike A, Lisa, Camille, Geoffrey, David, Vincent, Baptiste,

Sommaire

merci pour votre bonne humeur, votre amitié, vos conseils, sans oublier les goûters (que la tradition des gâteaux continue !)

Une mention spéciale est requise pour mes deux camarades de bureau qui ont tout partagé avec moi depuis le début : Jérémie et Rong. Merci pour les discussions, les histoires, les conseils, le soutien, les cookies et les rires. Jérémie, ta gentillesse et ta volonté d'aider les autres ne cesseront jamais de m'impressionner (encore maintenant alors que je suis à l'autre bout du monde). Rong, ta franchise et ton regard unique sur le monde ont changé ma perception des choses. Entre les moments hauts et bas, je suis contente d'avoir pu partager ces trois années d'amitié avec vous, et je ne vous souhaite que le meilleur dans tout ce que vous entreprenez par la suite.

Je souhaite maintenant remercier tous les gens autour de moi qui ont partagé cette découverte de la vie de thèse, d'une façon directe ou indirecte. A Claire T, voisine devenue amie (et aide indispensable lors de mes derniers moments à Toulouse), merci pour ta gentillesse et ta disponibilité. Merci Kévin, pour tous les picnics et pauses déjeuner, ainsi que tous tes conseils de doctorant. A Claire et Blandine, merci pour les mots d'encouragement, les sorties au salon de thé et les soirées, tout simplement d'être mes amies. A tous les autres amis sur Toulouse (et ailleurs également), merci pour votre soutien (avec mes félicitations pour les docteurs) : Léo, Alex, Doriane, Franck, Justine, Vivien, Jose, Sandhiya, Eva, Maansi...

Une petite pensée pour ma belle-famille, qui aura rendu mes 3 dernières années en France très riches en découvertes (de culture, de gastronomie, de la Bretagne...).

Rien n'aurait été possible sans la présence et soutien continu de ma famille. Amma and Appa, thank you for never letting me believe that there was anything I couldn't do. Patti, thank you for always being my silent and unwavering pillar of support. Vinni, Vishaa and Loshana, my eternal partners in crime, thank you for always being there no matter what.

Mes derniers mots sont pour ma raison d'être. Théo, merci pour tout ce que tu fais, merci de m'avoir soutenue et supportée ces trois dernières années, merci de m'accompagner dans tout, surtout dans des projets fous (deux mariages et deux soutenances en 6 mois). I look forward to a lifetime of adventures with you.

Laavanya

Sommaire

Introduction	5
Chapitre 1 : État de l'Art et Problématique.....	7
I.1. Polymères Conducteurs : Principes et Généralités.....	7
I.2. Polymères Conducteurs Extrinsèques : Éléments et Élaboration.....	8
I.2.1. Objets Conducteurs Métalliques.....	8
I.2.1.1. Nickel.....	9
I.2.1.2. Cobalt	10
I.2.1.3. Argent.....	12
I.2.1.4. Or.....	13
I.2.2. Facteur de Forme	14
I.2.3. Dispersion des Objets Conducteurs dans une Matrice Polymère	14
I.2.3.1. Voie Fondue	15
I.2.3.2. Voie Solvant.....	15
I.2.4. Particules d'Or à Haut Facteur de Forme : Méthodes de Synthèse	16
I.2.4.1. Méthode de Croissance Par Étapes.....	17
I.2.4.2. Méthode Electrochimique.....	18
I.2.4.3. Méthode Template	20
I.2.4.4. Bains Electrolytiques	22
I.2.4.4.1. Avec Cyanure	22
I.2.4.4.2. Bain de Thiosulfate/Sulfite	23
I.2.4.4.3. Additifs.....	24
I.3. Conductivité Électrique	25
I.3.1. Percolation Électrique	25
I.3.1.1. Loi de Puissance	25
I.3.1.2. Modèles Alternatifs de la Percolation Électrique.....	27
I.4. Mécanismes de Transport de Charges Électriques.....	28
I.4.1. Théorie des Bandes et États Localisés.....	28
I.4.2. Modèles de Mécanisme de Transport de Charges Électroniques dans des Solides Désordonnés	29
I.4.2.1. Modèle de Mott	29
I.4.2.2. Modèle d'Efros et Shklovskii	31
I.4.2.3. Modèle de Sheng	32
I.4.2.4. Modèle de Saut de Barrière Corrélée	33
I.4.3. Corrélation Structure-Propriétés Électriques dans des Systèmes Hétérogènes	34
I.5. Problématique de la Thèse	36
Chapitre 2 : Techniques d'Analyse et Matériaux Utilisés.....	39

Sommaire

II.1.	Microscopie Électronique à Balayage	39
II.2.	Tomographie à Rayons-X	39
II.3.	Analyse Thermogravimétrique	40
II.4.	Analyse Calorimétrique Diatherme	40
II.5.	Analyse Mécanique Dynamique	41
II.5.1.	Principe	41
II.5.2.	Dispositif Expérimental	41
II.6.	Analyse Diélectrique Dynamique.....	42
II.6.1.	Principe	42
II.6.1.	Dispositif Expérimental : Analyse Basse Fréquence	43
II.6.2.	Dispositif Expérimental : Analyse Haute Fréquence	44
II.6.2.1.	Calibrage du Guide d'Onde	45
II.6.2.2.	Calibrage de la Cellule de Mesure	45
II.6.3.	Modèles d'Analyse des Phénomènes de Relaxation	46
II.7.	Mesure de la Conductivité Électrique.....	48
II.8.	Matrice Polymère : Poly(fluorure de vinylidène).....	49
II.9.	Fils Submicroniques d'Or	50
II.9.1.	Synthèse	50
II.9.2.	Optimisation des Paramètres Expérimentaux	51
II.9.2.1.	Ions Cobalt (Co^{2+})	51
II.9.2.2.	Méthode de Dispersion.....	52
II.9.2.3.	Nettoyage avec l'Acide Sulfurique	53
II.9.1.	Morphologie et Facteur de Forme	54
II.10.	Particules Sphériques D'Or	56
Chapitre 3 :	Élaboration, Morphologie et Structure des Composites	57
III.1.	Élaboration des Composites	57
III.2.	Morphologie et État de la Dispersion	58
III.2.1.	Analyse Morphologique par Imagerie.....	58
III.2.1.1.	Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or	58
III.2.1.2.	Composites PVDF-Particules Sphériques d'Or	61
III.2.2.	Évaluation Expérimentale de la Fraction Volumique	61
III.2.2.1.	Profil de Dégradation du PVDF.....	62
III.2.2.2.	Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or	63
III.2.2.3.	Composites PVDF- Particules Sphériques d'Or	65
III.2.3.	Comportement Thermique	66
III.2.3.1.	PVDF	66
III.2.3.2.	Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or	66
III.2.3.3.	Composite PVDF-Particules Sphériques d'Or	69

III.2.4. Comportement Mécanique.....	72
III.2.4.1. PVDF.....	72
III.2.4.1. Composite PVDF-Fils Submicroniques d'Or.....	73
III.2.5. Seuil de Percolation Électrique	79
III.2.5.1. Composite PVDF-Fils Submicroniques d'Or.....	79
III.2.5.2. Composite PVDF-Particules Sphériques d'Or	82
Chapitre 4 : Propriétés Électriques et Mécanismes de Transport de Charge	85
IV.1. Permittivité Diélectrique Complexe	85
IV.1.1. Analyse Basse Fréquence	85
IV.1.1.1. Comportement Diélectrique du PVDF	85
IV.1.1.2. Comportement Diélectrique des Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or	87
IV.1.1.3. Partie Réelle ϵ'	90
IV.1.1.4. Partie Imaginaire ϵ''	93
IV.1.2. Analyse Haute Fréquence	96
IV.1.2.1. Comportement Diélectrique du PVDF	96
IV.1.2.2. Comportement Diélectrique des Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or	98
IV.1.2.3. Partie Réelle ϵ'	100
IV.1.2.4. Partie Imaginaire ϵ''	102
IV.2. Conductivité Électrique Complexe.....	103
IV.2.1. Analyse Basse Fréquence	103
IV.2.1. Analyse Haute Fréquence	107
IV.2.2. Étude de la Conductivité Dynamique.....	109
IV.2.2.1. Comportement pour $f < 10^6$ Hz.....	109
IV.2.2.1. Comportement pour $f > 10^6$ Hz	111
IV.3. Discussion	111
IV.3.1. Comparaison des Mesures Basse et Haute Fréquence	112
IV.3.2. Corrélation Structure – Propriétés Électriques	116
Conclusion Générale et Perspectives.....	119
Annexe 1 : Liste des Composites Elaborés	123
Références Bibliographiques.....	125

Introduction

La nécessité de disposer de matériaux multifonctionnels a conduit au développement de matériaux composites. Parmi ces composites, les composites polymères conducteurs sont essentiels pour des diverses applications électroniques et aéronautiques. Ils sont constitués d'une matrice polymère au sein de laquelle sont dispersées des charges conductrices.

La nature des charges est diverse et variée selon l'usage et l'application ciblés ; généralement, les objets dérivés de carbone (nanotubes, fibres, graphène) ou bien les objets métalliques sont utilisés. Le principe est d'optimiser les propriétés de chacun des éléments constitutifs, à savoir, les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des objets conducteurs.

Parmi les applications des composites polymères conducteurs, peuvent être citées les applications pour la dissipation de charges électrostatiques, le blindage électromagnétique, l'élaboration de condensateurs intégrés et de capteurs électroniques et optiques.

La conductivité élevée des métaux en fait de bons candidats pour les objets conducteurs à disperser dans une matrice polymère. La forme des objets et l'état de dispersion dans la matrice polymère sont des paramètres importants. Une grande maîtrise de l'élaboration des particules permet de contrôler la robustesse et la qualité des particules produites et également de garantir l'obtention d'un composite homogène dont les propriétés physiques, mécaniques et thermiques sont connues et peuvent être prédites.

Malgré l'utilisation importante de ces composites conducteurs, il n'est pas aisé d'identifier la nature exacte des mécanismes responsables de la conduction électrique, et ce de manière indépendante du système étudié. L'analyse des mécanismes de transport de charge dans des systèmes hétérogènes nécessite l'étude des différentes propriétés selon diverses sollicitations (thermique, mécanique, électrique). Une attention particulière est apportée au comportement en fréquence de ces composites car il est difficile de déterminer le comportement sur un large domaine sans se heurter à des problèmes d'absorption ou de limites expérimentales (impédance, dimensions d'échantillons). Les différentes propriétés sont également très étroitement liées à la morphologie et la structure du système étudié, qui sont à leur tour une conséquence des conditions de mise en œuvre. Le travail de cette thèse s'inscrit dans ce cadre : l'étude du comportement électrique d'un composite polymère-métal (dans un large domaine de fréquence, 10^{-2} à 10^9 Hz) et la corrélation avec la structure et les propriétés physiques et mécaniques.

Pour cela, le choix de la matrice polymère et de la charge métallique à disperser s'est orienté sur le concept d'un composite conducteur « modèle » vis-à-vis :

- Des propriétés intrinsèques de la matrice polymère et de l'objet conducteur, notamment pour la conductivité et la forme des particules métalliques
- Des interactions polymère-métal, pour éviter tout recours à un stabilisant, agent de couplage ou de fonctionnalisation et disposer ainsi d'un système le plus « simple » possible
- Des propriétés de mise en œuvre, comme la dissolution ou la fusion du polymère et sa capacité à subir diverses opérations de moulage, extrusion ou pressage et également la dispersion des particules métalliques (choix du solvant, agitation mécanique)

Pour finaliser ce choix, la matrice polymère utilisée est le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et le métal l'or. Le choix de l'or n'est pas anodin vis-à-vis de l'étude en fonction de la fréquence. Étant un métal noble utilisé dans diverses applications électroniques (soudures, connecteurs, cavités d'onde), ses excellentes propriétés électriques et thermiques ainsi que sa résistance à l'oxydation font de lui un bon candidat pour étudier le comportement à haute fréquence. L'intérêt de l'élaboration des fils submicroniques (i.e. à haut facteur de forme) est d'avoir un composite conducteur avec une faible quantité de particules conductrices dispersées dans la matrice polymère afin de maintenir les propriétés mécaniques et la faible densité des composites.

Le travail présenté dans ce manuscrit est divisé en quatre parties.

Le premier chapitre présente un état de l'art sur les composites polymères conducteurs avec des particules métalliques. Une attention particulière est portée au facteur de forme de ces particules et une revue sur les différentes méthodes d'élaboration de particules d'or sera présentée. Ensuite, la conductivité électrique et les différents modèles de transport de charge seront discutés.

Le deuxième chapitre expose les différentes techniques de caractérisation des matériaux utilisés dans ce travail et leur élaboration. Le procédé de synthèse des particules d'or sera présenté en détail.

Le troisième chapitre se concentre sur les composites ; de leur élaboration et mise en œuvre à l'étude de la morphologie à travers les propriétés thermiques, le comportement mécanique et le seuil de percolation électrique.

Le quatrième chapitre est consacré aux propriétés électriques au travers de l'analyse de la permittivité et la conductivité en température et en fréquence pour préciser les mécanismes de transport de charge.

Chapitre 1 : État de l'Art et Problématique

Ce chapitre décrit dans une première partie les polymères conducteurs intrinsèques et extrinsèques, en se focalisant sur des particules conductrices dispersées dans une matrice polymère, puis un état de l'art sur les différents procédés d'élaboration des particules d'or sera présenté. Différentes théories et modèles sur la conductivité électrique sont également présentés pour définir les objectifs et la problématique de la thèse.

I.1. Polymères Conducteurs : Principes et Généralités

Les polymères conducteurs intrinsèques sont, par définition, des polymères conjugués dopés (comportant une alternance de double et simple liaisons). Le dopage de ces polymères peut se faire par voie chimique, électrochimique, photochimique ou interstitiel. De nombreux polymères conjugués contiennent également des cycles aromatiques.

Généralement un polymère conjugué non-dopé possède un caractère semi-conducteur. La modification de la structure apportée par le dopage permet alors de le rendre conducteur intrinsèque. De ce fait, ces matériaux sont également appelés « métaux synthétiques ».

Le premier polymère conducteur intrinsèque, un film de polyacétylène (PAC) dopé, a été synthétisé en 1974 par Hideki Shirakawa¹. Le dopage de ce matériau a permis d'augmenter sa conductivité de 11 décades de plus que le polymère non-dopé (à savoir 10^2 Sm^{-1} comparé à 10^{-9} Sm^{-1}).

La découverte de ce procédé par Shirakawa a ouvert la voie au développement de nouvelles familles de polymères conducteurs : le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et la polyaniline (PANI). La structure chimique de ces familles de polymère, présentée dans la Figure 1, montre l'alternance de simple et double liaisons sur la chaîne principale ainsi que la présence des cycles aromatiques.

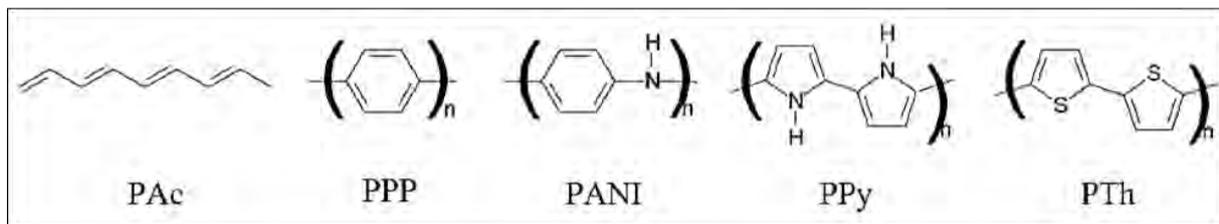


Figure 1 : Structure chimique des polymères conducteurs intrinsèques (polyacétylène(PAc), polyparaphénylène(PPP), polypyrrole(PPy), polythiophène(PTh), polyaniline (PANI))

Des voies de recherches se sont également développées pour étudier la stabilité à l'air ou à l'oxygène² de ces polymères conjugués. Aujourd'hui, les applications des polymères conducteurs intrinsèques sont nombreuses et concernent autant leur état non-dopé que dopé : les batteries rechargeables³, les diodes électroluminescentes⁴ et les cellules photovoltaïques⁵.

I.2. Polymères Conducteurs Extrinsèques : Éléments et Élaboration

Les polymères conducteurs extrinsèques consistent en un mélange physique d'une matrice polymère généralement isolante et d'objets conducteurs, comme des métaux ou des dérivés de carbone, pour former un composite polymère conducteur. L'objet conducteur dispersé dans la matrice polymère est également appelé « charge conductrice ».

L'objectif principal, dans l'élaboration de ces composites polymères conducteurs, est de préserver les propriétés mécaniques de mise en œuvre du polymère et de lui conférer les propriétés électriques de l'objet conducteur.

Cependant, suivant la nature de l'objet conducteur, il est souvent nécessaire d'avoir une fraction élevée d'éléments conducteurs (supérieur à 30 % en masse) pour atteindre des valeurs suffisantes de conductivité pour les applications envisagées, entraînant une dégradation des propriétés mécaniques de la matrice polymère^{6,7}.

Afin de diminuer la fraction d'objets conducteurs introduite dans la matrice, de nombreuses études ont été menées sur les propriétés physico-chimiques des charges conductrices à disperser dans la matrice polymère, comme la nature chimique, la taille, la forme, les propriétés chimiques de la surface, les propriétés physiques et électriques⁸⁻¹⁰.

Ces facteurs permettent le contrôle et l'optimisation de la fraction massique (ou volumique) dans le composite. Avoir un composite polymère conducteur faiblement chargé est un prérequis important dans le travail présenté dans ce manuscrit.

Différents types d'objets conducteurs sont utilisés dans l'élaboration des composites conducteurs. Les charges à base de carbone et ses dérivés ont fait l'objet de nombreuses études¹¹⁻¹³ mais les métaux sont également utilisés^{10,14,15}.

Le paragraphe suivant se focalise sur les composites polymères conducteurs élaborés à partir d'objets métalliques. En ce qui concerne l'élaboration des composites, seront également précisées l'importance du facteur de forme et la dispersion dans une matrice polymère.

I.2.1. Objets Conducteurs Métalliques

La conductivité intrinsèque des objets dispersés dans une matrice polymère est un paramètre essentiel pour conférer au composite des valeurs de conductivité suffisamment élevées. Pour cette raison, les métaux sont d'excellents candidats pour le choix de la charge conductrice.

Les valeurs de la conductivité électrique des métaux sont de l'ordre de 10^7 S.m^{-1} . Les métaux tels que le nickel ou le cobalt possèdent également des propriétés magnétiques intéressantes ainsi qu'une résistance à l'oxydation.

Les métaux sont introduits sous de nombreuses formes dans les composites conducteurs : particules sphériques, bâtonnets, fils, plaquettes, aiguilles, fibres, feuillets, etc... Ce paragraphe présente

plusieurs types de métaux utilisés en tant que charge conductrice : le nickel, le cobalt, l'argent et l'or, métal choisi pour les travaux dans ce manuscrit. Différentes méthodes de synthèse seront évoquées et détaillées par la suite.

I.2.1.1. Nickel

Le nickel est un matériau ferromagnétique dont la température de transition ferro-para magnétique est de l'ordre de 353 °C. Il est principalement utilisé dans l'élaboration des composites pour ses propriétés magnétiques¹⁴. À température ambiante, la conductivité électrique du nickel est de $1,4 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$.

- Des particules sphériques de nickel sont obtenues par réduction d'un sel en milieu aqueux avec un agent réducteur. La Figure 2 présente les particules sphériques de Ni obtenues par Nakano et *al.*¹⁶. Le diamètre moyen des particules obtenues est de 79 nm avec une faible dispersion de taille (écart-type inférieur à 10 nm).

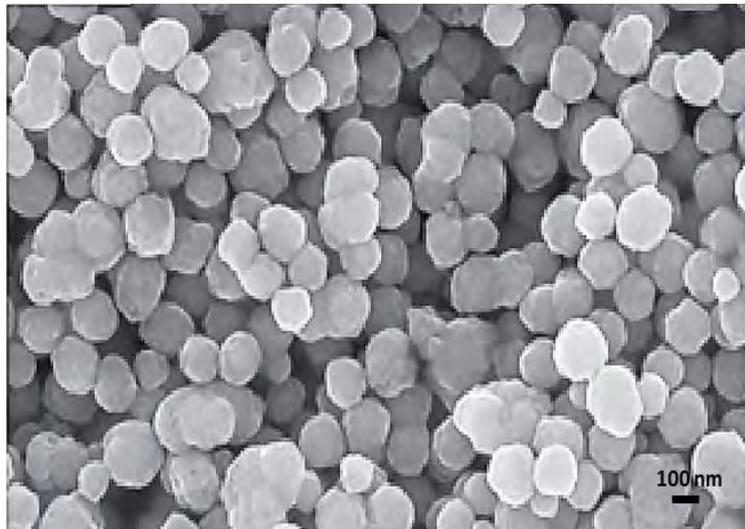


Figure 2 : Image MEB des particules sphériques de Ni obtenues par réduction en milieu aqueux¹⁶.

- Des fils submicroniques de nickel peuvent également être obtenus par un procédé d'électrodéposition utilisant un *template** (à l'intérieur des pores d'une membrane)¹⁷. Des exemples de fils de nickel sont présentés dans la Figure 3. Le diamètre et l'épaisseur des fils sont contrôlés par les caractéristiques des pores de la membrane.

La longueur moyenne des fils, déterminée par analyse d'image statistique, est de 50 μm avec une faible dispersion en taille, possédant un diamètre de 200 nm correspondant au diamètre des pores de la membrane. Les fils sont dispersés dans l'acétone par ultrasons, dont le temps et la puissance sont optimisés afin d'éviter une courbure ou une brisure des fils.

* Le terme *template* désigne un support solide utilisé lors de l'élaboration d'un matériau pour lui conférer une certaine forme ou géométrie. *Template positif* : le matériau recouvre l'extérieur du support. *Template négatif* : le matériau est synthétisé à l'intérieur du support.

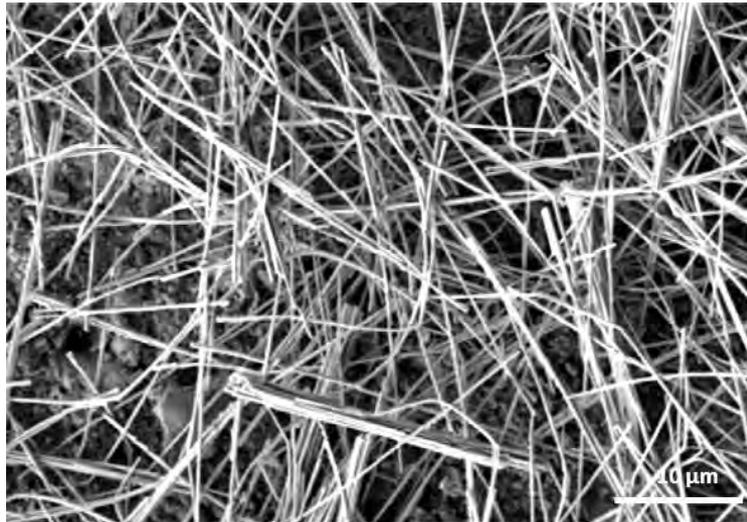


Figure 3 : Image MEB des fils submicroniques de Ni obtenus par électrodéposition¹⁷.

Cependant, malgré sa valeur de conductivité élevée et ses propriétés magnétiques, le nickel présente un problème d'oxydation à la surface qui influe sur la valeur du seuil de percolation[†] dans un composite et sa conductivité électrique finale¹⁸.

I.2.1.2. Cobalt

Le cobalt est un métal ferromagnétique dont la température de transition ferro-para magnétique est de l'ordre de 1 120 °C. Le cobalt existe sous trois phases métastables en fonction de la température, chacune ayant une forme cristallographique différente, ce qui influe sur les propriétés physiques. Le cobalt possède une conductivité électrique de $1,6 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$ à température ambiante.

- Les particules sphériques nanométriques de cobalt sont élaborées par un procédé de réduction en phase liquide avec un stabilisant. La Figure 4 montre un exemple de particules nanométriques de cobalt obtenues par Salman et *al.*¹⁹ en utilisant ce procédé.

La formation des particules sphériques est dépendante de la température, l'agent de réduction (l'hydrazine) et le stabilisant (acide citrique). Le diamètre moyen des particules obtenues est de l'ordre de 400 nm, avec un écart-type de 20nm.

[†]Le seuil de percolation électrique désigne le passage d'un comportement isolant à un comportement conducteur et sera abordé de façon plus précise dans la partie I.3.1.

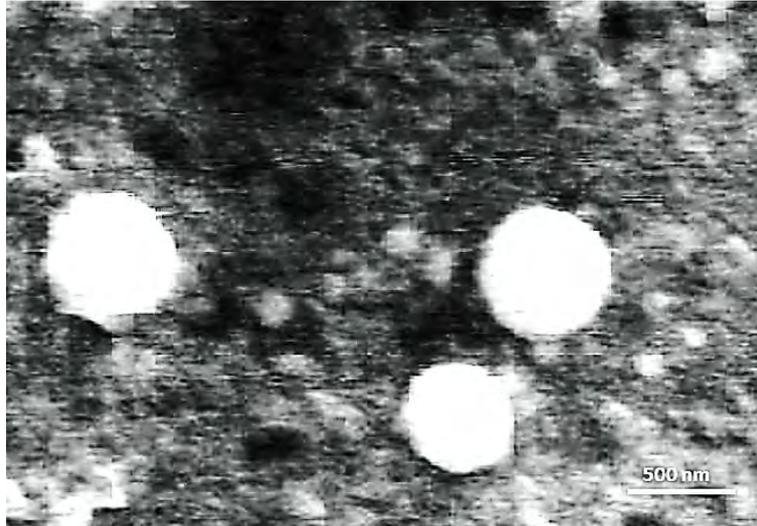


Figure 4 : Image MEB de nanoparticules de Co obtenues par réduction en phase liquide¹⁹.

- Des fils submicroniques de cobalt peuvent également être synthétisés en utilisant un procédé d'électrodéposition à l'intérieur des pores d'une membrane. Développé par Nguyen¹⁸, le procédé est semblable à celui permettant la synthèse de fils de nickel. Un exemple de tels fils est présenté sur la Figure 5.

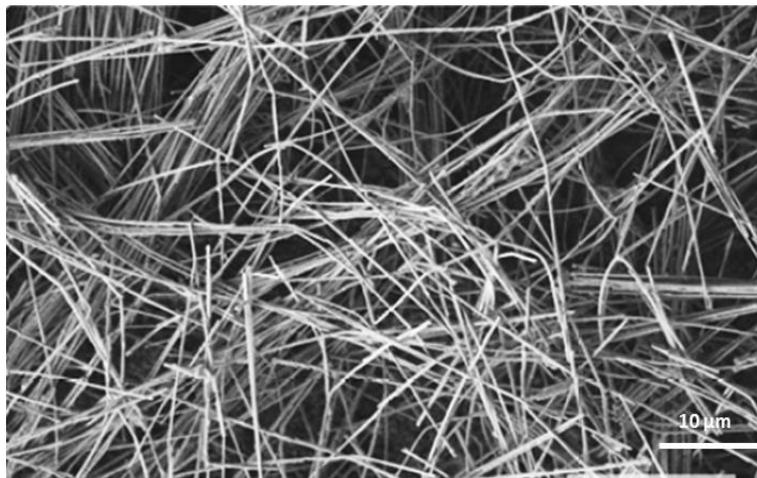


Figure 5 : Image MEB de fils submicroniques de Co obtenus par électrodéposition¹⁸.

Les fils ont un diamètre de 200 nm, correspondant au diamètre des pores de la membrane, et ont une longueur moyenne de 50 μm mesurée par analyse d'image statistique. Ils sont dispersés dans l'acétone par ultrasons.

Cependant, le cobalt présente plus d'affinité avec l'oxygène que le nickel. Cette affinité pour l'oxygène a pour conséquence et inconvénient l'oxydation de la surface plus importante que pour les particules de nickel, diminuant la conductivité électrique intrinsèque. Nguyen¹⁸ a ainsi obtenu un seuil de percolation plus élevé pour les particules de cobalt dispersées dans le poly(vinylidène-trifluoroéthylène) [P(VDF-TrFE)] que pour des particules de nickel dispersées dans le même polymère (1,15 % volumique comparé à 0,75 % volumique).

I.2.1.3. Argent

Avec une conductivité électrique élevée, $6,3 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$ à température ambiante, l'argent est très utilisé pour des applications électriques. Les particules sphériques sont les formes les plus utilisées²⁰ mais les fils ou les bâtonnets sont également employés^{21,22}. D'autres formes plus originales commencent à émerger : feuillets²³, octaèdres²⁴ etc.

- Les particules d'argent sphériques sont généralement élaborées par un procédé de croissance par étape. En général, le procédé comprend une étape de réduction, une étape de nucléation, et une étape de croissance. Cette méthode permet, par le choix des stabilisants et des agents de surface, de contrôler la cristallogenèse des particules et de choisir la forme finale de l'objet. Plus précisément, le choix de l'agent de surface permet d'obtenir des formes différentes à partir d'une solution de germes d'argent. La Figure 6 présente un exemple de *nanoplates*[‡] d'argent élaborés par un procédé de croissance par étape²³. La taille moyenne des *nanoplates* mesurée par analyse d'image est de $1,2 \mu\text{m}$ avec un écart-type de $0,2 \mu\text{m}$ et l'épaisseur de l'ordre de 50 nm .

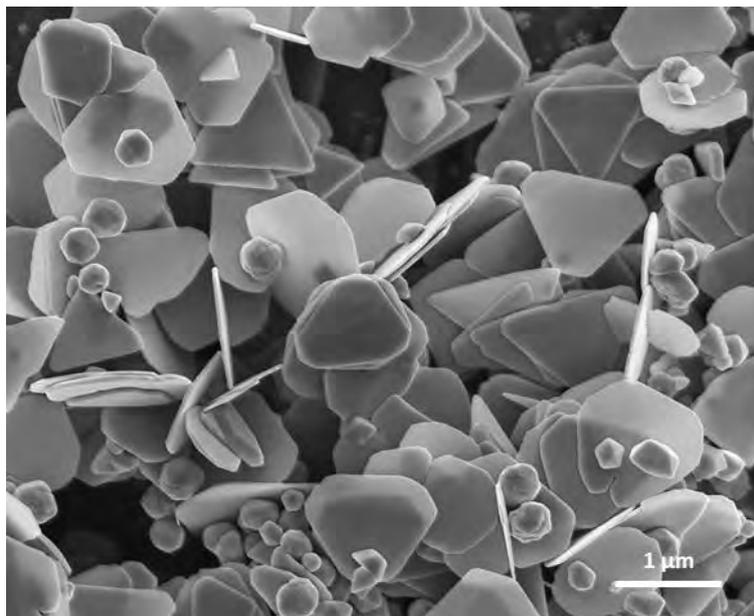


Figure 6 : Image MEB des *nanoplates* d'Ag élaborés par croissance par étape²³.

- Un procédé d'électrodéposition, à l'intérieur des pores d'une membrane, permet d'obtenir des fils submicroniques d'argent²⁵, comme présentés sur la Figure 7. Le diamètre des fils d'argent obtenus est de 200 nm (taille des pores de la membrane) et la longueur moyenne de $50 \mu\text{m}$. Ces fils sont dispersés dans l'acétone par ultrasons.

[‡] Nanoplate désigne un objet plat dont l'épaisseur est de taille nanométrique et dont les dimensions latérales sont considérablement plus grandes (micrométrique ou plus).

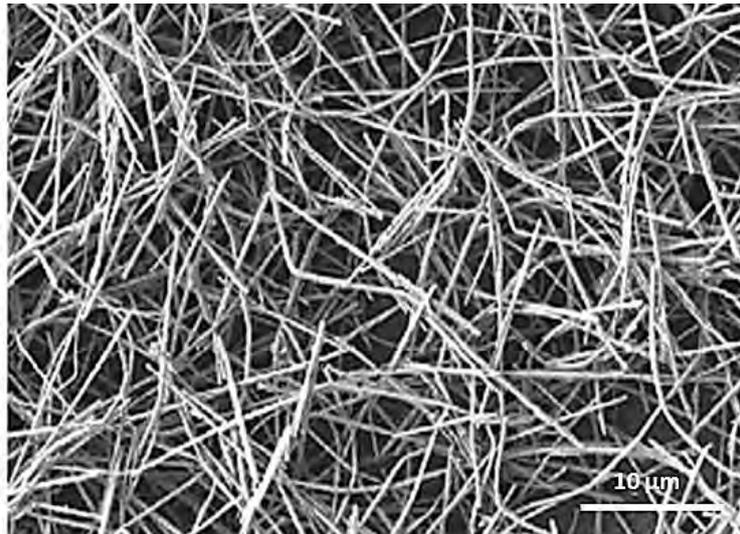


Figure 7 : Image MEB de fils submicroniques d'Ag obtenus par électrodéposition²⁵.

- La synthèse polyol, voie la plus répandue dans l'industrie pour l'élaboration des particules d'argent, permet d'obtenir des formes plus originales d'argent comme des nanocubes ou des nanopyramides^{26,27} (cf. Figure 8) en plus des fils à haut facteur de forme²⁵. Les étapes générales d'une synthèse polyol sont la dissolution du précurseur, la réduction de l'ion argent et la nucléation et croissance en solution.

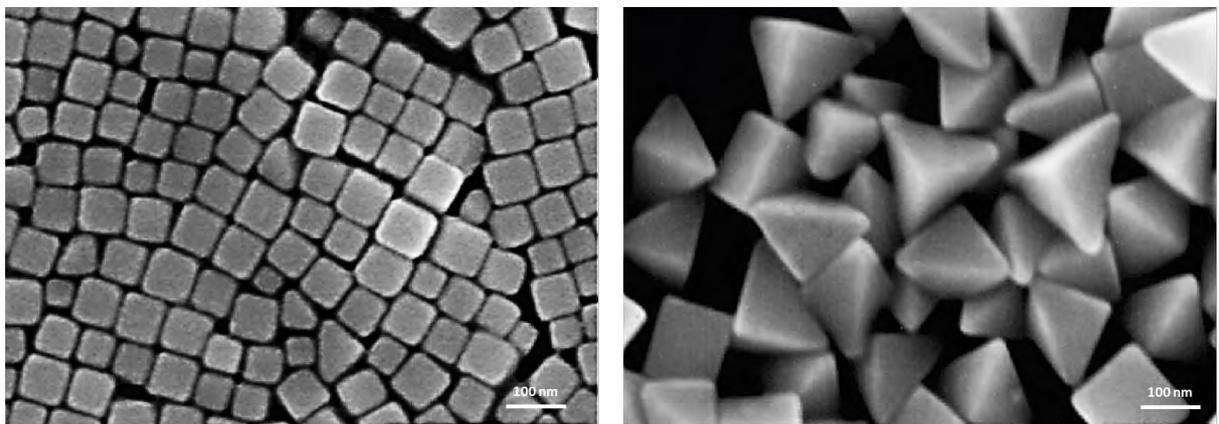


Figure 8 : Image MEB des nanocubes (gauche) et nanopyramides (droite) d'Ag obtenus par synthèse polyol²⁶.

Au contraire du cobalt et du nickel, l'argent ne présente pas de problème d'oxydation à la surface. La conductivité globale d'un composite contenant des particules d'argent est alors entièrement dépendante de l'état de dispersion et de la forme, permettant un meilleur contrôle des propriétés de conduction du composite.

I.2.1.4. Or

Un métal noble historiquement employé pour ces propriétés esthétiques, l'utilisation de l'or pour ses propriétés électriques a connu un essor avec le développement de l'industrie électronique, en tant que connecteurs électriques, câblage, circuits hybrides et soudures^{28,29}.

Sa conductivité électrique à température ambiante est de l'ordre de $4,5 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$, l'une des plus élevées connues parmi les métaux. L'or est commercialisé sous différentes formes (particules sphériques, bâtonnets, fils, poudres) qui peuvent être fonctionnalisées pour différentes applications^{30,31}.

Dans ce manuscrit, les particules d'or à haut facteur de forme sont utilisées. Les différentes méthodes d'élaboration des particules d'or seront détaillées par la suite.

En résumé, les propriétés de conduction d'un composite conducteur dépendent non seulement de la nature chimique de l'objet conducteur (notamment par le biais de son oxydation potentielle) mais également de la forme de l'objet et de sa dispersion. Ces deux derniers paramètres sont présentés dans les deux paragraphes suivants.

I.2.2. Facteur de Forme

Le facteur de forme, f , d'un objet est défini par le rapport entre ses dimensions et peut s'exprimer par la relation suivante :

$$f = \frac{L}{d} \quad (I-1)$$

Avec L la longueur et d le diamètre.

Il permet de représenter de façon simple la géométrie des charges dans un composite. La sphère, par définition, a un facteur de forme de 1.

Le facteur de forme peut être déduit à partir des images de microscopie des particules isolées en effectuant une analyse statistique sur les dimensions des particules.

Les propriétés électriques au sein d'un composite dépendent de la taille et la forme des particules car elles influent sur la dispersion des particules dans la matrice polymère. La partie suivante propose de détailler différentes façons de disperser des particules de façon homogène dans une matrice polymère.

I.2.3. Dispersion des Objets Conducteurs dans une Matrice Polymère

Les propriétés d'un composite sont directement liées à l'état de dispersion des objets conducteurs dans la matrice polymère. Une distribution homogène permet d'éviter la formation d'agrégats macroscopiques, c'est-à-dire améliorer la conduction électrique sans pour autant diminuer les propriétés mécaniques³².

Les propriétés de surface des objets conducteurs jouent également un rôle clé dans la conduction. Les objets conducteurs peuvent alors être fonctionnalisés afin d'améliorer l'adhésion et la dispersion dans la matrice polymère^{33,34}.

Cependant, dans l'objectif d'étudier la conduction dans un système hétérogène, il est important de simplifier le système au maximum. Dans le cadre du travail expérimental présenté dans ce manuscrit, les charges conductrices métalliques (ici l'or) et la matrice polymère utilisée ne nécessitent pas de modification de surface ou le recours à un agent de couplage. Dans ce cas, il existe principalement deux méthodes de dispersion des particules dans un polymère : **la voie fondue** et **la voie solvant**. Ces deux procédés sont détaillés dans les deux sous-sections suivantes.

I.2.3.1. Voie Fondue

La voie fondue implique une mise en forme au-dessus de la température de fusion du polymère. Le polymère fondu est soumis à une agitation mécanique et les charges conductrices sont mélangées mécaniquement avec le polymère fondu.

Les deux paramètres ajustables sont la contrainte de cisaillement et la température. Cette technique est beaucoup utilisée dans l'industrie car elle est facilement adaptable à de grandes quantités et à l'échelle de la production^{35,36}.

La mise en forme d'un polymère fondu implique l'utilisation de fortes contraintes de cisaillement pour assurer un mélange intime des chaînes de polymère avec les charges conductrices. Cette intimité peut être obtenue en utilisant un mélangeur mécanique à cylindres, où l'action de doubles rouleaux à sens contraire permet de faciliter la dispersion des charges³⁷. Néanmoins, la température élevée ainsi que les fortes contraintes de cisaillement peuvent engendrer des dégradations de la matrice polymère, par exemple à cause d'une scission des chaînes³⁸.

Le mélange mécanique peut également avoir une influence sur les charges conductrices, soit en provoquant des endommagements (des courbures et/ou des brisures)³⁹, soit en provoquant la formation d'agrégats⁴⁰. Ces phénomènes interviennent particulièrement pour des objets à haut facteur de forme car plus ils sont longs et/ou ductiles, plus ils risquent d'être déformés par l'action mécanique. La modification du facteur de forme par l'endommagement entraîne alors un changement des propriétés finales du composite, notamment une augmentation du seuil de percolation⁴¹.

Enfin, le recours aux agents de dispersion ou à la fonctionnalisation des charges peut être envisagé afin d'améliorer la dispersion dans la matrice polymère³². Le choix doit être cependant bien maîtrisé pour ne pas influencer les propriétés chimiques et physiques du composite final.

I.2.3.2. Voie Solvant

La voie solvant consiste à dissoudre le polymère dans un solvant en présence des charges conductrices. Le mélange est homogénéisé par agitation mécanique ou par ultrasons. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation ou par précipitation. Cette technique est utilisée en laboratoire pour contrôler et optimiser la mise en forme des composites et l'état de dispersion. Elle est difficilement transférable à l'industrie en raison du volume de solvant utilisé.

L'évaporation du solvant s'effectue sous agitation mécanique au moyen d'un évaporateur rotatif. Cela permet d'obtenir de fines particules de composites coagulées, sous forme de poudre ou d'un film⁴². La température d'évaporation du solvant doit être contrôlée et maintenue constante afin d'éviter la formation d'agrégats. En effet, si la température est trop haute, le solvant s'évapore trop vite pour obtenir un mélange optimal entre le polymère et les charges. Inversement, une température d'évaporation trop basse engendre un temps de séchage trop long et peut provoquer une ré-agglomération des charges³⁸. Après évaporation, la poudre est mise en forme par extrusion ou thermopressage.

La précipitation du composite se fait à l'aide d'un non-solvant⁵ vis-à-vis de la solubilité de la matrice polymère. Le mélange du polymère dissous et des charges dispersées est immergé très rapidement dans un excès de non-solvant afin de « piéger » les charges conductrices dans la matrice polymère. Cette immersion doit être effectuée le plus vite possible et directement après l'agitation mécanique afin d'éviter une agglomération des particules conductrices ou un mélange non-optimal, c'est-à-dire une re-dispersion des charges dans le solvant. La différence de densité entre la matrice polymère et les charges conductrices et le facteur de forme permettent ici de contrôler l'état de la dispersion. Pour assurer une dispersion optimale des charges, il est parfois nécessaire de réitérer le processus de dissolution-précipitation plusieurs fois⁴³.

Après avoir vu la nature des objets conducteurs utilisés, les principaux procédés de fabrication, et les paramètres influant sur les propriétés de conduction électrique (le facteur de forme et le procédé de mélange des objets conducteurs et de la matrice polymère par voie fondue ou par voie solvant), le prochain paragraphe décrit de façon plus détaillée l'objet conducteur utilisé dans ces travaux de thèse : les particules d'or à haut facteur de forme.

I.2.4. Particules d'Or à Haut Facteur de Forme : Méthodes de Synthèse

Dans ce manuscrit, les charges conductrices métalliques dispersées sont des particules d'or. La plupart des applications pour l'électronique consistent à déposer des couches minces d'or conductrices sur la surface des pièces généralement métalliques (*gold-plating*). L'or est connu pour son coût élevé mais possède de nombreux avantages et propriétés intéressantes comparativement à d'autres métaux : conductivité thermique et électrique élevée, résistance à la corrosion et l'oxydation, comportement inerte aux agents chimiques et malléabilité^{28,29,44}.

Afin d'obtenir des composites polymères conducteurs avec une faible quantité de particules d'or, ce travail a été orienté vers l'élaboration des particules d'or à haut facteur de forme, plus précisément de forme cylindrique. Dans ce manuscrit l'appellation « bâtonnet » est utilisé pour les particules dont le facteur de forme est inférieur à 50, et l'appellation « fil » est utilisé pour les particules dont le facteur de forme est supérieur à 50.

⁵ Un non-solvant est un solvant dans lequel un matériau n'est pas soluble, généralement utilisé pour cristalliser ou précipiter le matériau dissout

La partie suivante détaille les différentes méthodes d'élaboration de bâtonnets/fils d'or inspirées des technologies de *gold-plating*.

I.2.4.1. Méthode de Croissance Par Étapes

La méthode de croissance par étapes (*seed-mediated growth*) consiste à utiliser une solution de précurseur contenant l'élément or afin de provoquer la cristallogénèse des particules. Les additifs, tels que tensioactifs, stabilisants et inhibiteurs de surface, sont utilisés pour déterminer la forme et la taille des particules dans la solution.

La méthode de croissance par étapes comprend une étape de réduction, une étape de nucléation et une étape de croissance. La nucléation et la croissance des particules sont des étapes très sensibles aux paramètres chimiques et physiques du milieu et se produisent généralement en parallèle⁴⁵. L'étape de réduction permet, elle, de contrôler la taille initiale des germes d'or dans la solution.

L'équipe de Busbee⁴⁶ a élaboré des bâtonnets d'or par cette méthode. Les germes d'or utilisés sont des particules sphériques de diamètre 4 nm, stabilisées par le citrate de sodium. Les germes sont injectés dans une solution contenant du sel d'or (généralement HAuCl_4), de l'acide ascorbique en tant qu'agent réducteur, et du bromure de cétrimonium (CTAB) et de l'hydroxyde de sodium en tant qu'agents de surface. La Figure 9 présente un exemple de bâtonnets d'or obtenus par ce procédé de synthèse.

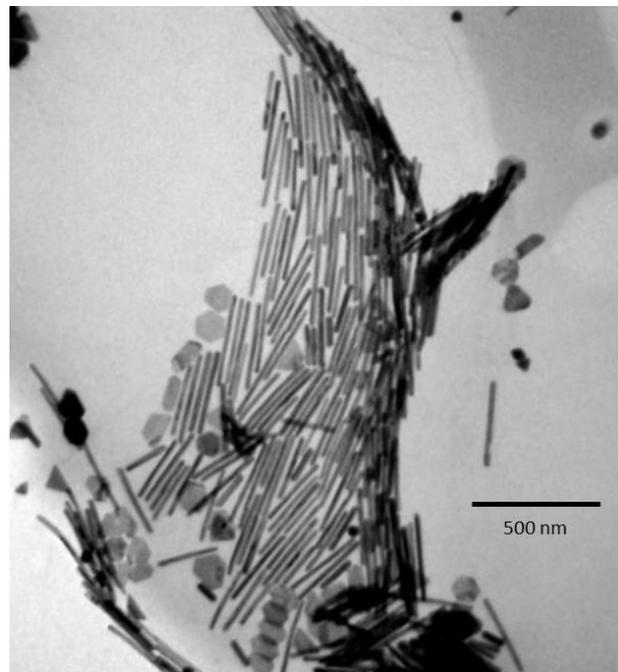


Figure 9 : Image MET de fils nanométriques d'or obtenus par croissance par étapes⁴⁶.

Le facteur de forme des bâtonnets présentés dans la Figure 9 est de 25. Les particules de forme sphérique, qui sont un intermédiaire de croissance entre les germes et les fils, sont visibles dans la figure mais le ratio de fils/sphères est de l'ordre de 90 %. L'équipe a pu obtenir des bâtonnets avec

d'autres valeurs de facteurs de forme (4, 13 et 18) en jouant sur le ratio entre la quantité de germes et la quantité de sel d'or introduites.

Nikoobakht et El-Sayed⁴⁷ ont adapté cette méthode en remplaçant le citrate de sodium par le bromure de cétrimonium (CTAB) comme stabilisant pour les germes d'or. Un mélange de CTAB et de chlorure de benzyldimethylhexadecyl ammonium (BDAC) est utilisé comme agents de surface. Cela a permis d'augmenter la proportion de bâtonnets/sphères en favorisant la formation des bâtonnets. La Figure 10 montre des bâtonnets obtenus par ce procédé (avec un facteur de forme de 5). D'autres bâtonnets obtenus par le même procédé ont un facteur de forme variant entre 1,5 et 10.

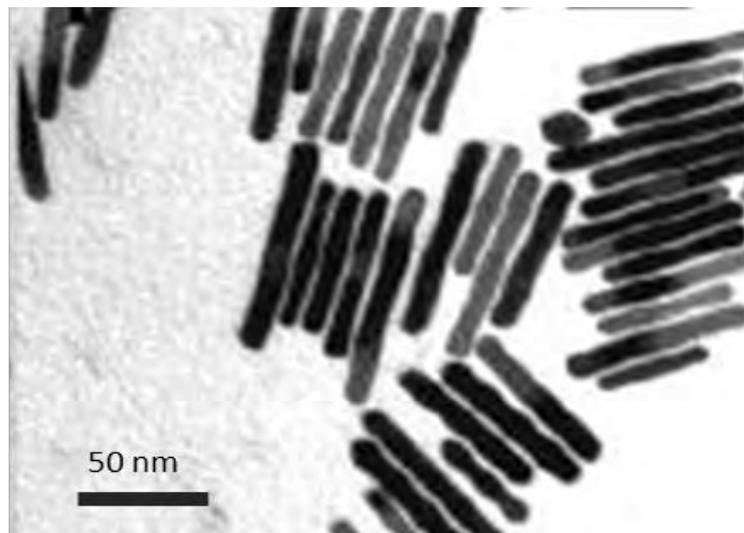


Figure 10 : Image MET des fils nanométriques d'or obtenus par croissance par étapes⁴⁷.

L'analyse MET a permis de confirmer la croissance unidirectionnelle des particules par ce procédé, avec une structure régulière des cristaux de forme cubique face centrée. Le choix judicieux des agents de surface et du stabilisant permet de contrôler finement la géométrie finale de l'objet. Cependant, le facteur de forme des bâtonnets obtenus reste faible et l'obtention des fils est peu maîtrisée. Cette technique semble plus adaptée pour l'élaboration des particules à haut facteur de forme mais avec une géométrie plus complexe, comme les *nanoplates*.

I.2.4.2. Méthode Electrochimique

La méthode électrochimique consiste à utiliser une cellule électrochimique en présence d'un solvant organique. L'anode est constituée du métal à déposer et se consomme lors du procédé pour former des complexes ioniques qui se réduisent ensuite sur une cible à la cathode. L'utilisation des tensioactifs et des stabilisants permet de favoriser certaines géométries. La durée du procédé est déterminée par la température et la densité de courant.

Yu et *al.*⁴⁸ ont mis au point un procédé permettant l'obtention des bâtonnets d'or de facteur de forme inférieur ou égal à 7, présentés sur la Figure 11. Dans cet exemple, une cathode en platine et

une anode en or sont immergées dans un bain électrolytique contenant de l'acétone et deux agents de surface cationiques : le bromure de cétrimonium (CTAB) et le bromure de tetraoctylammonium (TC8AB). Ces agents de surface permettent de favoriser la formation de bâtonnets et jouent également un rôle stabilisateur en évitant l'agrégation des bâtonnets déjà formés.

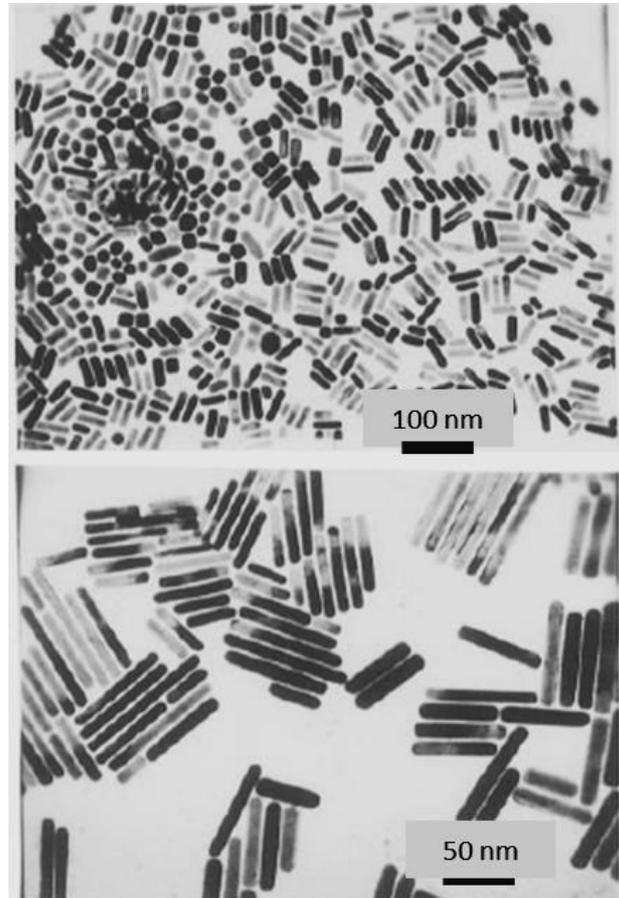


Figure 11: Images MET des fils d'or élaborés par méthode électrochimique⁴⁸.

Le même procédé a été employé par Chang et *al.*⁴⁹ pour étudier la stabilité des bâtonnets formés. Dans ces travaux, les agents de surface utilisés sont le bromure de hexadécyltriméthylammonium (C16TAB) et le bromure de tétradodécylammonium (TC12AB). Dans ce procédé, la présence d'une plaque en argent permet de favoriser la croissance en longueur des bâtonnets. Les bâtonnets formés sont présentés sur la Figure 12.

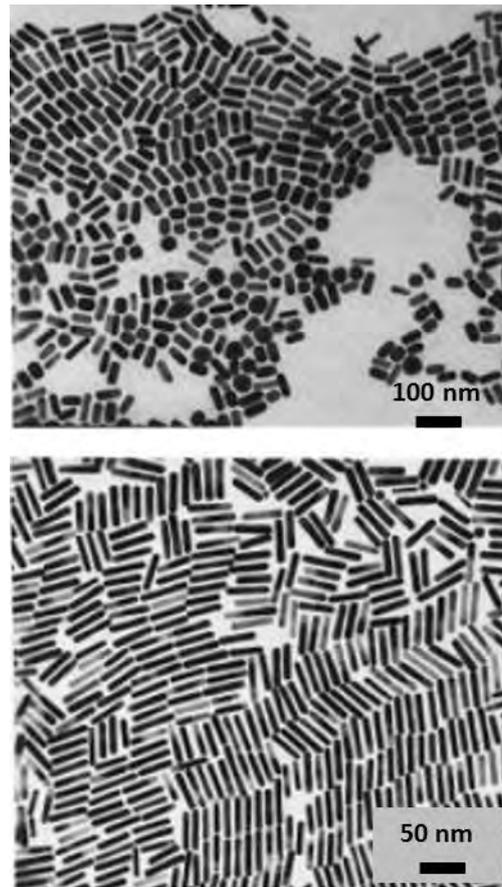


Figure 12 : Images MET des bâtonnets d'or obtenus par électrochimie⁴⁹.

Le facteur de forme des fils présentés sont de 2,7 (image du haut) et de 6,1 (l'image du bas). La présence des particules intermédiaires est visible dans la première image, mais est minimale. En effet, le ratio de bâtonnets/sphères est de l'ordre de 90%. Le même procédé permet l'obtention des bâtonnets avec d'autres facteurs de forme inférieurs ou égaux à 10.

Une centrifugation permet de séparer les bâtonnets de longueurs différentes des sphères. Ce processus doit être réitéré plusieurs fois avant d'obtenir une distribution optimale des longueurs de bâtonnets.

Cette technique permet le contrôle de la croissance des particules et est efficace pour l'élaboration des bâtonnets, mais est difficilement adaptable à l'élaboration des particules de longueur plus importante.

I.2.4.3. Méthode Template

La méthode *template* est une extension de la méthode électrochimique. Développée par Foss et *al.*⁵⁰, elle consiste à utiliser un support physique poreux, un *template*, comme cathode lors du procédé de l'électrodéposition d'or. Les *templates* se présentent sous forme de membrane, généralement en oxyde d'aluminium anodique⁵¹ ou en polycarbonate⁵².

La Figure 13 montre la surface d'une membrane en oxyde d'aluminium observée par microscopie électronique à balayage.

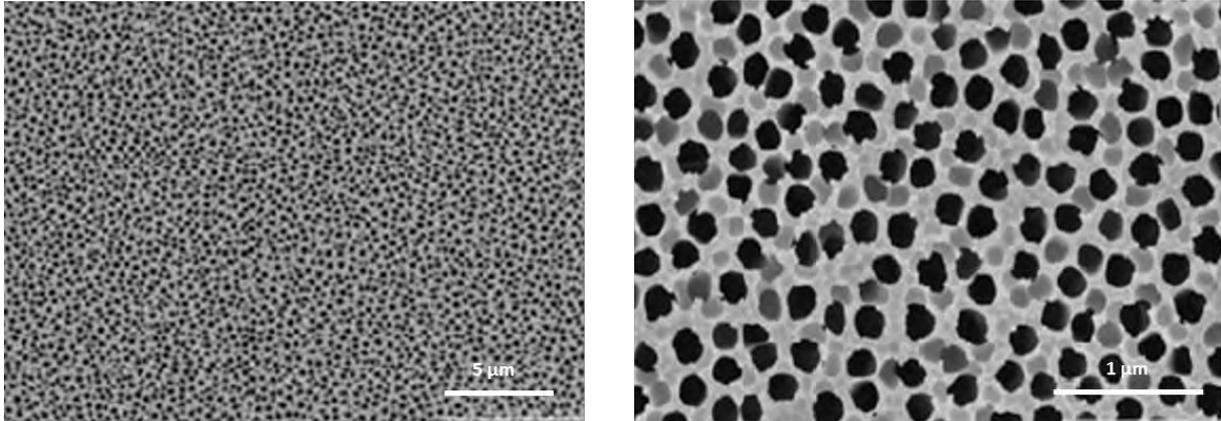


Figure 13 Images MEB de la surface d'une membrane en oxyde d'aluminium de Whatman.

L'or est déposé à l'intérieur des pores de la membrane : la densité et le diamètre des pores ainsi que l'épaisseur de la membrane déterminent les caractéristiques des particules d'or formées.

Le dispositif expérimental du procédé d'électrodéposition par *template* est présenté sur la Figure 14.

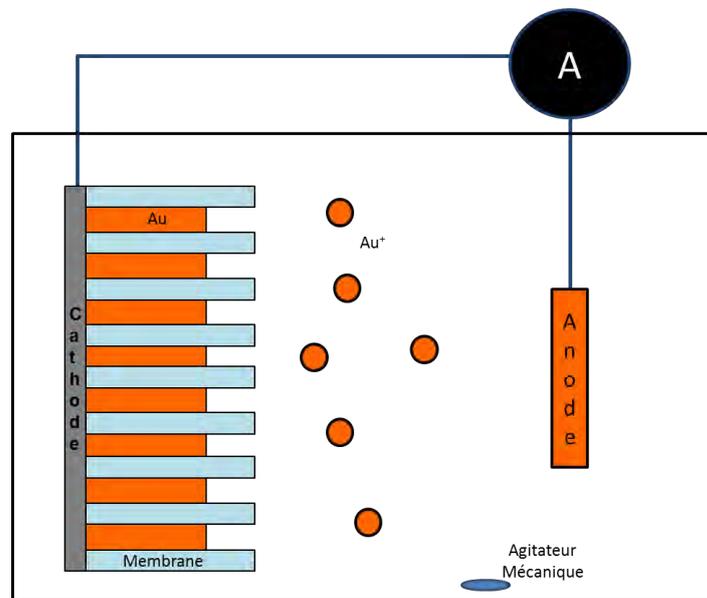


Figure 14 : Dispositif expérimental de l'élaboration des fils Au.

Il est nécessaire de recouvrir une surface de la membrane avec un métal afin d'établir le contact électrique (cathode sur la Figure 14), généralement par pulvérisation cathodique. La composition des bains et des solutions utilisés pour la méthode *template* est la même que dans la méthode électrochimique. Ici, les paramètres expérimentaux sont la densité de courant, la température, le pH du bain électrolytique et la quantité de métal introduit en solution. Après le procédé d'électrodéposition, la membrane est dissoute en milieu basique pour libérer les particules d'or, qui sont dispersées dans un solvant.

Des fils d'or de haut facteur de forme ($f \approx 190$) ont été élaborés avec cette méthode, qui sera présentée de façon plus précise dans la partie II.9. Des fils métalliques de nickel¹⁷ et d'argent²⁵ de facteur de forme $f \approx 250$ ont également été élaborés en utilisant la méthode *template* (présentés en Figure 3 et Figure 7).

L'avantage de la méthode *template* est le contrôle de la distribution des longueurs des fils élaborés. Le diamètre des fils correspond au diamètre des pores de la membrane et la longueur peut être modifiée en contrôlant la quantité d'or dans le bain électrolytique et le temps de déposition. La longueur maximale des fils correspond à l'épaisseur de la membrane utilisée, mais nécessite que les conditions expérimentales soient maîtrisées afin d'éviter le recouvrement de la membrane par un excès de dépôt.

Néanmoins, l'inconvénient de cette méthode est son rendement, car la quantité de fils obtenue est tributaire des propriétés de la membrane. Le rendement d'un procédé est de l'ordre de 100 mg, ce qui rend toute production industrielle, ou *scale-up*, délicate.

Concernant les besoins de cette étude, la méthode *template* est la plus adaptée car elle permet d'avoir des fils d'or à haut facteur de forme tout en maîtrisant la distribution des longueurs.

Dans la partie suivante, la composition des bains électrolytiques utilisés pour les procédés électrochimiques et la méthode *template* sera précisée.

I.2.4.4. Bains Électrolytiques

La composition des bains électrolytiques et solutions utilisés pour l'élaboration des particules est primordiale, car elle définit directement l'efficacité du procédé et la qualité du dépôt. Le choix des constituants des bains dépend principalement de la stabilité des ions complexes d'or en solution, mais d'autres aspects interviennent également : le coût, la sécurité, la compatibilité chimique et physique.

L'or en solution est présent principalement sous forme de Au^+ et Au^{3+} . Si de nombreuses études se concentrent sur les techniques de *gold-plating* (électrodéposition), l'utilisation de ces bains et l'impact sur les propriétés morphologiques des objets obtenus sont également valables pour la méthode *template*, retenue pour l'élaboration des fils d'or dans cette étude.

I.2.4.4.1. Avec Cyanure

Les bains contenant des cyanures sont beaucoup utilisés pour l'électrodéposition de l'or. Les sels de cyanures sont assez stables à long terme et leurs coûts sont raisonnables^{29,53,54}.

L'avantage principal de l'utilisation des bains contenant des cyanures est la stabilité du complexe formé en solution, représenté par l'équilibre suivant :



La stabilité du complexe en solution empêche les réactions parasites qui inhibent le processus d'électrodéposition telles que l'hydrolyse, l'oxydation et la substitution de ligands⁴⁴. Les bains contenant des cyanures peuvent être utilisés en milieu alcalin, neutre ou acide, multipliant les applications potentielles⁵⁵⁻⁵⁷. La présence des ions CN^- en solution implique l'utilisation d'une anode sacrificielle en or pour former en continu les complexes en solution. Dans tous les autres cas (utilisation des bains contenant des ions autres que CN^-) l'anode en or n'est pas consommée.

Toutefois, l'inconvénient majeur des bains de cyanure est la toxicité. La présence des ions de cyanures, CN^- , libres en solution conduit à la formation du cyanure d'hydrogène (HCN), un composé gazeux toxique. Cette réaction devient prépondérante dans le sens de la formation de HCN aux pH inférieurs à 8 :

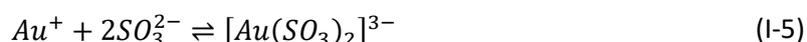
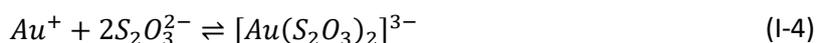


De plus, l'utilisation des bains de cyanure nécessite des conditions strictes de ventilation et de sécurité. La présence des ions CN^- a donc une influence sur la récupération des solutions⁵⁸, difficile et coûteuse. De plus, certaines études ont montré des inhomogénéités dans les couches d'or formées à partir des bains contenant des cyanures^{58,59}.

Afin de réduire l'utilisation de produits toxiques et les risques associés, d'autres types de bains électrolytiques sont étudiés et utilisés.

1.2.4.4.2. Bain de Thiosulfate/Sulfite

Les bains de thiosulfate et sulfite sont utilisés grâce à leur bonne stabilité en solution, leur non-toxicité qui rend l'utilisation beaucoup plus sécurisée, ainsi que la capacité à former des couches d'or très homogènes et peu rugueuses en surface^{60,61}. Les complexes formés en solution sont représentés par les équilibres chimiques suivants :



Les bains contenant des sulfites et des thiosulfates nécessitent un contrôle des conditions physiques de l'opération en termes de pH et de température de la solution, afin d'éviter des réactions secondaires non-désirées.

Aux pH neutres ou acides, les bains sulfite ont tendance à devenir instables⁴⁴ tandis que les bains thiosulfate ont tendance à former du soufre colloïdal⁶², illustré par l'équilibre chimique suivant :



Cependant, l'utilisation d'un stabilisant comme l'éthylamidine ou le nitrobenzène⁶³ permet d'éviter les réactions parasites.

Ces cas ont permis le développement d'études sur le mélange des deux bains. Les bains sulfite-thiosulfate sont plus stables que les bains individuels sans ajout de stabilisant, en partie à cause d'un grand excès d'ions sulfite qui permet de déplacer l'équilibre de la formation du soufre dans le sens contraire. Cette méthode, proposée d'abord par Osaka et al.⁶⁴, et d'autres études ont ensuite mis en évidence les avantages de l'utilisation de ce type de bain^{65,66}.

1.2.4.4.3. Additifs

Les additifs utilisés dans les bains permettent d'améliorer différents aspects du dépôt d'or tels que la brillance, la dureté, la rugosité et la résistance à l'usure ou à l'abrasion. Dans le cas d'élaboration d'objets nanométriques en or, les propriétés physiques et surfaciques sont primordiales pour éviter la formation d'agrégats ou la fragmentation des objets, d'où la nécessité d'ajouter des additifs dans les bains électrolytiques.

Ces propriétés sont étroitement liées à la taille des grains du dépôt d'or formé. Des petits grains permettent en effet d'avoir une surface plus brillante et peuvent contribuer à la dureté du dépôt. Les additifs, ou plus généralement les impuretés, permettent d'obtenir de petits grains, en s'adsorbant à la surface des cristaux et en limitant la croissance excessive des grains, tout en créant des sites de germination potentiels pour former de nouveaux grains.

Plusieurs types d'additifs peuvent être utilisés :

- L'ajout de l'arsenic, en tant qu'ion As^{3+} permet d'augmenter la dureté et l'aspect brillant des dépôts d'or. Dinan et Cheh⁶⁷ l'ont associé à une diminution de taille de grains, qui conduit à un aspect plus brillant du dépôt d'or (le plus fort inconvénient de l'arsenic est sa toxicité élevée⁶⁸)
- Le thallium, en tant qu'ion Tl^{3+} , agit plutôt sur les facettes des cristaux d'or formés, donnant ainsi des dépôts plus lisses et brillants en surface^{64,69}.
- Les ions cobalt Co^{2+} permettent d'augmenter la dureté des dépôts d'or, principalement en diminuant la taille des grains^{57,70}.

L'étude des additifs est importante vis-à-vis des méthodes de mise en œuvre de composites utilisées qui peuvent endommager les fils d'or (ultrasons, agitation mécanique, thermopressage etc.) Dans ce travail, le cobalt est utilisé en tant qu'additif et son influence sera abordée dans la partie II.9.2.

Après avoir vu les différents procédés de synthèse de particules d'or à haut facteur de forme, et les paramètres influents en terme de géométrie et propriétés morphologiques, les deux parties suivantes se concentrent sur les phénomènes de conductivité électrique et les mécanismes de transport de charge intervenant dans les composites conducteurs et les systèmes hétérogènes en général.

I.3. Conductivité Électrique

I.3.1. Percolation Électrique

Le phénomène de percolation est associé à la transition d'un état vers un autre. La théorie est fondée sur les propriétés statistiques des objets disposés dans un réseau régulier et désordonné.

La percolation électrique traduit la transition d'un système isolant vers un système conducteur. Cette transition se produit à une concentration critique de particules p_c , appelé seuil de percolation :

- Pour des concentrations $p < p_c$, les particules conductrices sont isolées et la conductivité du réseau est nulle.
- A $p \approx p_c$, l'amas percolant formé est de taille finie.
- Pour des concentrations $p > p_c$, un amas percolant infini est formé à travers le réseau, reliant les sites des bords opposés.

La Figure 15 présente la formation de l'amas percolant en fonction de la concentration, représentée par les traits en gras.

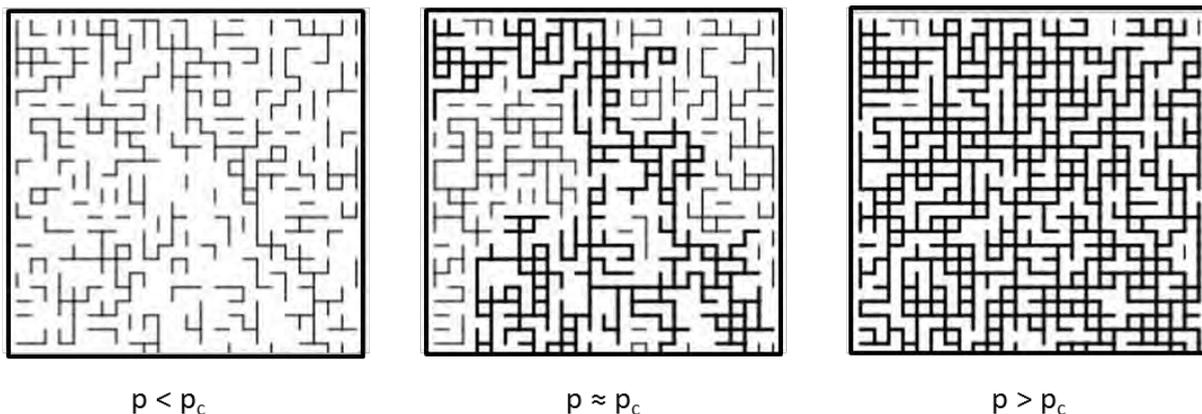


Figure 15 : Schéma de la formation d'un amas percolant (en gras) dans un réseau de nœuds.

La conductivité globale du réseau augmente avec la concentration des particules conductrices et implique un transport à travers le réseau. Cependant, toutes les particules conductrices ne participent pas à la formation de l'amas percolant ; il existe toujours des particules isolées et des « bras morts » électriquement (des extrémités de l'amas qui se terminent dans une partie isolante du réseau, en gris dans la Figure 15). De ce fait, la conductivité globale mesurée est une somme de ces différentes contributions et reflète l'état de la dispersion des particules dans la matrice isolante.

I.3.1.1. Loi de Puissance

En pratique, aux concentrations $p < p_c$, la conductivité électrique du composite n'est pas nulle mais est égale ou proche de celle de la matrice polymère isolante. Une augmentation drastique de la conductivité est observée au seuil de percolation. Kirkpatrick⁷¹ et Stauffer⁷² ont proposé une loi de puissance qui permet de décrire le phénomène de la percolation électrique:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0(p - p_c)^t \quad (I-7)$$

Où σ_0 désigne la conductivité d'un composite avec 100 % de particules, p_c désigne la concentration critique et t est un paramètre relié uniquement à la dimensionnalité du système étudié. Pour un système en trois dimensions, t est compris entre 1,6 et 2.

La forme des objets est un élément important dans la percolation électrique. Pour un objet sphérique, Scher et Zallen⁷³ montrent que le seuil de percolation théorique est de 15 %vol. La théorie du volume exclu de Balberg et Binenbaum⁷⁴ tient compte également de la forme des objets. Le volume exclu d'un objet est défini par l'espace impénétrable autour de cet objet (dans lequel un autre objet identique ne peut s'insérer). Pour un objet anisotrope de forme allongé, l'étude montre que le seuil de percolation électrique peut être relié au facteur de forme f de l'objet. Dans un système de bâtonnets ($L > d$) dispersés de façon aléatoire dans une matrice isolante, Balberg établit une relation entre le facteur de forme et le seuil de percolation

$$f \cdot p_c \approx 0,7 \quad (I-8)$$

Philippe⁷⁵ propose une relation qui tient compte d'un regroupement, (*cluster* ou *bundle*), de bâtonnets pour le même type de système, impliquant une augmentation du diamètre et donc une diminution du facteur de forme apparent. La relation proposée est :

$$f \cdot p_c \approx 0.7 \sqrt{n} \quad (I-9)$$

Où n est le nombre de fils enchevêtrés. La Figure 16 représente le seuil de percolation en fonction du facteur de forme pour ces relations, en prenant $n = 3$ et $n = 20$ pour le modèle de Philippe :

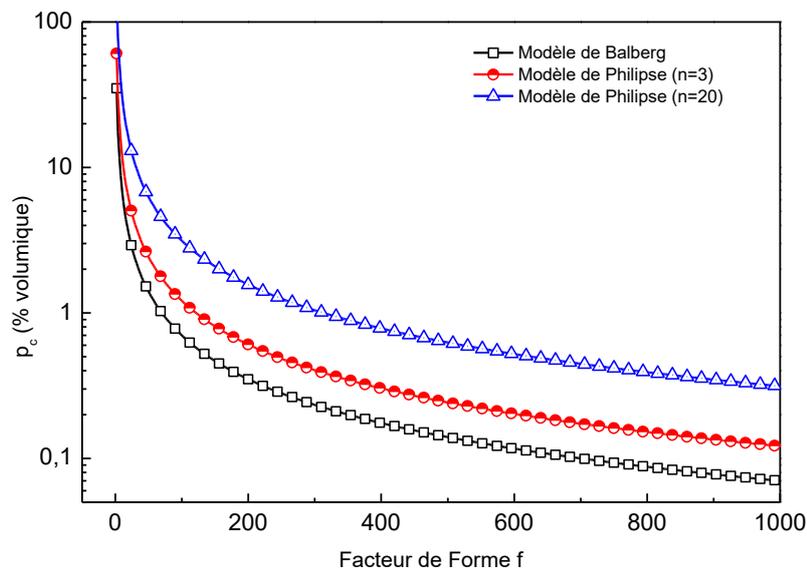


Figure 16 : Seuil de percolation théorique en fonction du facteur de forme (modèles de Balberg et Philippe).

Ces relations permettent de donner un ordre de grandeur du seuil de percolation théorique et ainsi d'estimer l'état de la dispersion des fils dans la matrice polymère par le biais du facteur de forme. Il

est également possible de trouver, dans des composites contenant des particules à haut facteur de forme, un système ségrégué dû à la formation d'agrégats⁷⁶. Dans tous les cas, l'augmentation du facteur de forme diminue le seuil de percolation électrique. D'autres études ont également montré cette influence du facteur de forme sur le seuil de percolation⁷⁷⁻⁸⁰.

I.3.1.2. Modèles Alternatifs de la Percolation Électrique

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la percolation électrique. Ces modèles ont été établis en fonction de la géométrie du réseau percolant, à partir de la thermodynamique ou bien des simulations numériques basées sur ces hypothèses.

Les modélisations de la percolation sont généralement basées sur l'hypothèse qu'une percolation géométrique, où il y a un contact physique entre les particules qui forment l'amas percolant, équivaut à une percolation électrique (basée sur la théorie du volume exclu, où chaque particule est impénétrable). Berhan et Sastry⁸¹ ont montré que cela n'était pas systématiquement vrai en considérant chaque particule comme étant pénétrable, avec un cœur (*core*) et une enveloppe (*shell*) dont l'épaisseur est liée à la distance de tunneling. La condition de percolation dépend alors de la formation d'un amas percolant qui permet le déplacement par *tunneling* des porteurs de charge à travers une barrière isolante (qui peut se produire à une concentration inférieure à la formation d'un amas purement géométrique).

Le modèle thermodynamique de Sumita et *al.* est fondé sur l'énergie libre du mélange polymère-particules conductrices^{82,83}. L'hypothèse est la formation d'un réseau percolant à partir d'une valeur d'énergie libre interfaciale critique, indépendante des composants du système étudié. Ce modèle souligne également l'importance des interfaces polymère-particules ; la séparation des différentes phases dans le composite permet de mieux répartir les différents éléments et donc de favoriser la percolation. Il permet également de prédire une valeur théorique du seuil de percolation en fonction de l'énergie libre des différents constituants du composite. Les prédictions obtenues de façon théorique sont en accord avec les résultats expérimentaux des composites polymère-noir de carbone⁸⁴.

D'autres modèles^{85,86} ont été proposés pour décrire la percolation dans le cas où les composants sont pré-mélangés (généralement sous forme de poudre) avant d'être mis en forme et ont pour paramètres principaux la géométrie des constituants des composites (taille de grains du polymère, diamètre des particules conductrices). Dans la plupart des cas, ces poudres sont mises en forme par frittage, entraînant une modification et une homogénéisation de la taille des particules de polymère et/ou les particules conductrices. Bhattacharya et *al.*⁸⁷ ont amélioré ces modèles qui permettent de déterminer le seuil de percolation volumique et la limite supérieure de la zone de transition. Ces modèles peuvent difficilement être appliqués aux systèmes mis en œuvre par voie solvant ou fondu.

Une publication récente de Ambrosetti et Balberg⁸⁸ permet d'analyser de façon continue le comportement en-dessous et au-dessus du seuil de percolation en tenant compte de la forme des particules conductrices ainsi que le transport par *tunneling* entre les particules conductrices dans le

composite. Les calculs théoriques présentent un bon accord avec résultats expérimentaux pour des composites chargés avec des nanotubes, nanofibres et nanosphères de carbone.

I.4. Mécanismes de Transport de Charges Électriques

Le transport des charges électriques au sein d'un matériau est gouverné à la fois par la microstructure, en l'occurrence la nature des éléments présents dans le matériau, et les paramètres extérieurs tels que la température, le champ électrique ou la fréquence.

I.4.1. Théorie des Bandes et États Localisés

Dans un solide ordonné, les porteurs de charges sont répartis dans des niveaux d'énergie⁸⁹. Il existe trois comportements différents selon la nature du solide ordonné : métal, isolant ou semi-conducteur. Ces trois états sont schématisés dans la Figure 17. La conductivité électrique σ d'un matériau dépend de la mobilité μ des porteurs de charge, la charge du porteur q et la densité de porteurs de charges n , et s'exprime par la relation suivante :

$$\sigma = nq\mu \tag{I-10}$$

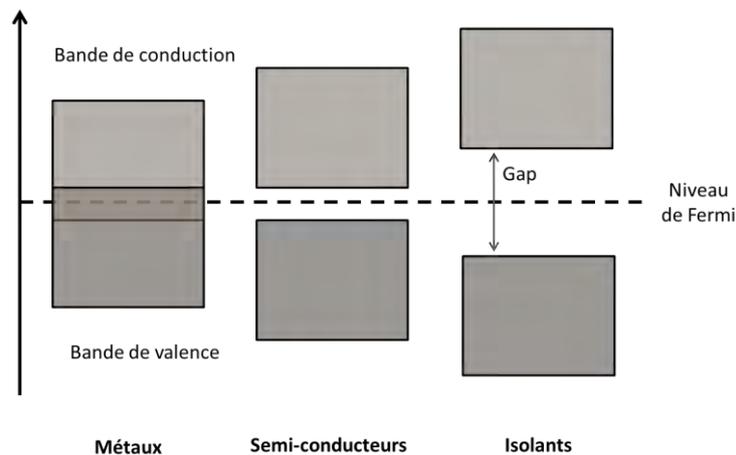


Figure 17 : Structure des niveaux d'énergie dans un solide ordonné à 0 K.

Dans un isolant, les bandes de valence et conduction sont séparées par une bande interdite, appelée également *gap*, très étendue ; la mobilité des porteurs de charges et la conduction sont très faibles.

Dans un métal, les bandes de valence et de conduction se recouvrent ; les états sont délocalisés et les porteurs de charges peuvent se déplacer librement. La conductivité ne dépend que de la mobilité des porteurs. Le nombre de porteurs de charge est non-nul à 0 K et ne varie pas avec la température mais le nombre de collisions entre les porteurs ou avec les phonons (vibrations du réseau) augmente, ce qui fait diminuer la conductivité avec l'augmentation de la température.

Dans un semi-conducteur, les bandes de valence et de conduction sont séparées mais avec une bande interdite assez faible, de l'ordre de 1 eV. Le nombre de porteurs de charge est nul à 0 K mais la température permet d'activer les porteurs de la bande de valence vers la bande de conduction. Le

nombre de collisions augmente également, mais cet effet est masqué par l'augmentation du nombre de porteurs de charges.

La théorie des bandes est basée sur des solides ordonnés et des matières cristallines qui présentent un arrangement régulier dans l'espace. Les porteurs de charge se déplacent de manière délocalisée et seules les vibrations du réseau (phonons) ou d'autres porteurs de charge peuvent limiter leur déplacement.

Dans le cas des composites polymères conducteurs, où une faible quantité de particules conductrices est dispersée dans une matrice polymère, le système ne peut plus être considéré comme ordonné.

Dès lors qu'un matériau présente un désordre suffisamment important, les états électroniques deviennent localisés spatialement⁹⁰. Le désordre structural tel que les défauts cristallins ou les joints de grains contribue à la localisation des états électroniques. Le nombre de porteurs de charge reste constant avec la température alors que la mobilité des porteurs de charge augmente ; donc la conductivité électrique est proportionnelle à la température. Les porteurs de charges dans ce cas se déplacent soit par effet tunnel, soit par saut (*hopping*).

Un état électronique localisé est représenté par sa fonction d'onde dans l'espace qui décroît exponentiellement avec la distance spatiale r . La longueur de localisation ξ est une longueur caractéristique : plus ξ est petite, plus l'état est localisé. Le recouvrement des fonctions d'onde permet aux porteurs de charge de passer d'un état à un autre à travers une barrière isolante séparant les deux états.

Différents modèles existent pour caractériser les mécanismes de transport de charge dans les solides désordonnés.

I.4.2. Modèles de Mécanisme de Transport de Charges Électroniques dans des Solides Désordonnés

I.4.2.1. Modèle de Mott

Mott⁹¹ définit une dépendance en température de la conductivité dans un matériau désordonné homogène et amorphe qui possède une densité d'états constante autour du niveau de Fermi. Tous les sites conducteurs sont supposés identiques et les interactions entre les porteurs de charge sont négligées.

La conductivité peut être décrite par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (I-11)$$

L'exposant γ est relié à la dimensionnalité d du système par la relation $\gamma = \frac{1}{1+d}$ et σ_0 est un paramètre dépendant de la température. T_0 , la température caractéristique de Mott reliée à la hauteur de barrière d'énergie traversée par un porteur de charge, est définie par la relation:

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B \xi^d N(E_f)} \quad (I-12)$$

$N(E_f)$ est la densité d'états localisés au niveau de Fermi, ξ la longueur de localisation et β une constante ayant une valeur comprise entre 11,5 et 27 pour des systèmes 3D⁹².

La distance de saut des porteurs de charge R_{hop} dépend de la température et est donnée par la relation:

$$R_{hop} = 0,375 \xi \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \quad (I-13)$$

Le diagramme de la Figure 18 représente les sauts possibles entre différents états électroniques.

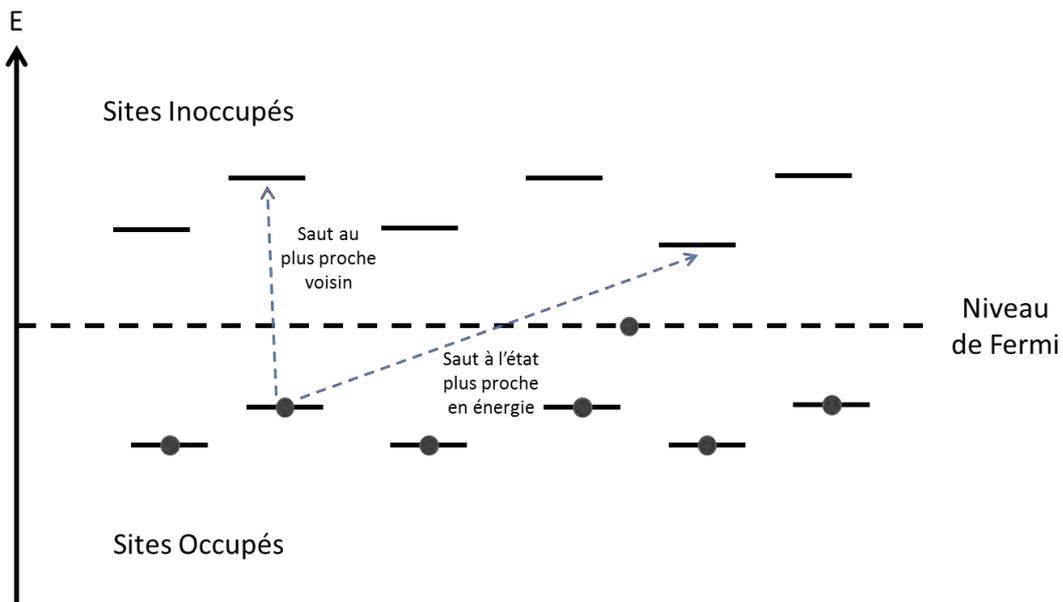


Figure 18 : Processus de saut entre états électroniques (modèle de Mott).

À basse température, l'énergie thermique n'est pas suffisante pour permettre aux porteurs de charges de surmonter la barrière de potentiel. Les sauts prépondérants sont ceux vers des états les plus proches en énergie. À basse température, la distance parcourue par les porteurs est plus élevée car la condition déterminante est le niveau d'énergie des sites.

À plus haute température, les porteurs de charges ont suffisamment d'énergie pour passer au-dessus des barrières de potentiel ; la distance parcourue est alors plus faible, car des sites conducteurs avec un niveau d'énergie plus haut peuvent être atteints grâce à l'énergie thermique. La distance entre les sites devient la condition qui détermine les sauts favorables ; ce sont les sites proches qui sont privilégiés (aussi appelé « *nearest neighbour hopping* » ou saut au plus proche voisin).

Cette variation de la distance de saut avec la température est à l'origine de l'appellation « *Variable-Range Hopping* » (VRH). Pour se distinguer des autres modèles, ce type de transport est aussi appelé Mott VRH.

I.4.2.2. Modèle d'Efros et Shklovskii

Pour des matériaux ayant une valeur élevée de densité de porteurs de charge, les interactions entre les porteurs ne sont plus négligeables. Efros et Shklovskii⁹³ ont proposé un modèle basé sur la théorie de Mott évoquée précédemment mais prenant en compte les interactions entre les porteurs de charges.

L'expression de la conductivité est alors:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (I-14)$$

T_0 est la température caractéristique d'Efros et Shklovskii, reliée à la permittivité relative du matériau et à la longueur de localisation ξ par la relation:

$$\xi = \frac{2,8e^2}{4\pi T_0 k_B \epsilon_0 \epsilon} \quad (I-15)$$

Où e est la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ la permittivité du milieu.

À partir de la longueur de localisation, une distance de saut R_{hop} , dépendante de la température, peut être évaluée.

$$R_{hop} = 0,25 \xi \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \quad (I-16)$$

Contrairement au modèle de Mott, les interactions entre les porteurs font que les états électroniques ne peuvent plus avoir une énergie égale au niveau de Fermi, comme schématisé sur la Figure 19.

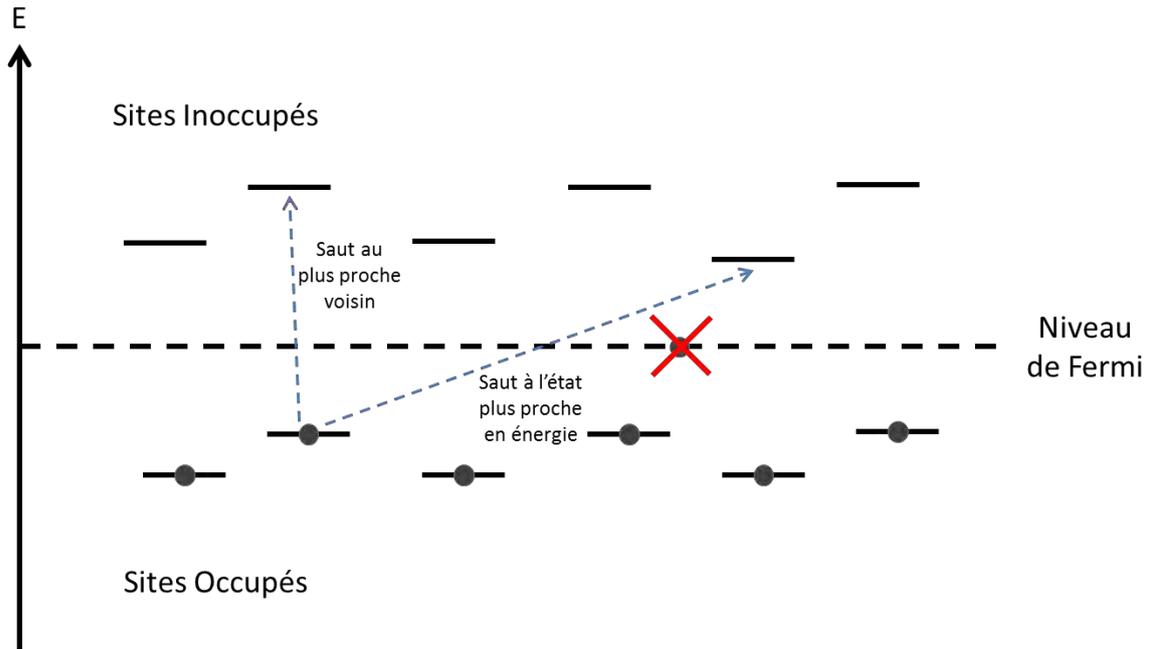


Figure 19 : Processus de saut entre états électroniques (Modèle d'Efros et Shklovskii).

Il se crée ainsi un « gap » d'énergie autour du niveau de Fermi, également appelé gap de Coulomb. La probabilité de saut des états les plus proches en énergie est plus faible que celle pour les sauts aux plus proches voisins. Pour distinguer ce modèle de celui de Mott, il est appelé Efros-Shklovskii Variable-Range Hopping (ES VRH).

1.4.2.3. Modèle de Sheng

Abeles et Sheng⁹⁴ ont proposé un modèle basé sur le désordre hétérogène pour un système de grains conducteurs dispersés dans une matrice isolante. Deux cas peuvent être distingués.

Lorsque l'énergie thermique est inférieure à l'énergie de charge (l'énergie nécessaire pour déplacer un électron d'un grain conducteur), le déplacement d'un porteur de charge est limité par l'énergie électrostatique. Cette hypothèse est valable dans le cas où la taille des grains conducteurs ou des îlots formés par les grains conducteurs est faible devant l'épaisseur de la barrière isolante. La dépendance en température suit une dépendance similaire de celle d'Efros et Shklovskii :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-2 \left(\frac{C}{k_B T} \right)^{1/2} \right] \quad (I-17)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, σ_0 un facteur pré-exponentiel indépendant de la température, et C une constante liée à la dispersion des grains métalliques dans le système. Ce modèle est également appelé *Charge Energy Limited Tunneling (CELT)*.

Dans le cas où l'énergie de charge est inférieure à l'énergie thermique, les fluctuations thermiques génèrent une différence de potentiel entre les grains conducteurs. Les sauts entre les grains suivent

différents processus selon la température. À très basse température, seul l'effet tunnel gouverne les sauts et la conductivité est indépendante de la température. Quand la température augmente, la différence de potentiel engendrée par les fluctuations thermiques facilite le déplacement des porteurs de charge entre les états électroniques. La conductivité électrique suit la relation :

$$\sigma = \sigma_T \exp \left[-\frac{T_t}{T + T_s} \right] \quad (I-18)$$

σ_t représente la conductivité à très basse température, T_t est la température où les fluctuations thermiques deviennent suffisamment grandes pour permettre aux porteurs de charge de franchir la barrière de potentiel et T_s la température en-dessous de laquelle l'effet tunnel existe seul (sans fluctuations thermiques). Ce modèle est également appelé *Fluctuation-Induced Tunneling*.

I.4.2.4. Modèle de Saut de Barrière Corrélée

Introduit par Pike⁹⁵ et ensuite modifié par Elliott⁹⁶, le modèle de saut de barrière corrélée (*Correlated Barrier Hopping* ou CBH) décrit le saut d'un porteur de charge par-dessus une barrière d'énergie. Un saut favorable entre deux états ne dépend plus seulement de la distance ou de la différence d'énergie, mais d'une corrélation entre les deux valeurs.

Pour un électron, la barrière d'énergie W est corrélée avec la distance entre deux états i et j , R_{ij} et la relation entre ces deux paramètres est donnée par :

$$W = W_m - \frac{2e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon R_{ij}} \quad (I-19)$$

Où W_m est l'énergie requise pour complètement enlever un électron de son site initial, e la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ la permittivité du milieu.

Ce modèle, contrairement aux précédents, prévoit un comportement de l'exposant s de la loi de Jonscher, présentée dans la partie II.7, qui est dépendante de la température, suivant la relation :

$$s = 1 - \frac{6 k_B T}{W_m + k_B T \ln(\omega \tau_0)} \quad (I-20)$$

Où τ_0 est le temps de transition des porteurs de charge et k_B la constante de Boltzmann.

Avec les paramètres calculés de l'équation I-20, une distance de saut R_w , dépendante de la température, peut être calculée par la relation :

$$R_{\omega} = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0} \left[W_m - k_B T \ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) \right] \quad (1-21)$$

I.4.3. Corrélation Structure-Propriétés Électriques dans des Systèmes Hétérogènes

Cette partie présente des exemples d'études menées sur des composites polymères chargés avec des particules conductrices de haut facteur de forme. Les différents aspects pris en compte pour décrire le comportement conducteur des composites seront également présentés. Pour élargir la portée des études, des systèmes contenant des nanotubes/fibres de carbone sont inclus. L'objectif est de montrer à travers des travaux représentatifs des différents domaines des composites conducteurs qu'il est difficile de trouver une étude « complète », reliant propriétés physiques, mécaniques, thermiques et électriques pour des composites conducteurs.

Lisunova et *al.*¹² ont étudié un système polyéthylène-nanotubes de carbone à paroi multiple, (PE-MWCNT). Le facteur de forme des nanotubes utilisés varie entre 100 et 1 000 et le seuil de percolation a été déterminé à 0,04 % volumique. La valeur de l'exposant critique t de la loi de percolation se situe dans la gamme d'une percolation en 3D. Cependant, l'observation microscopique (cf. Figure 20) montre un enchevêtrement des nanotubes de carbone dans le composite, conduisant à une modification du facteur de forme apparent.

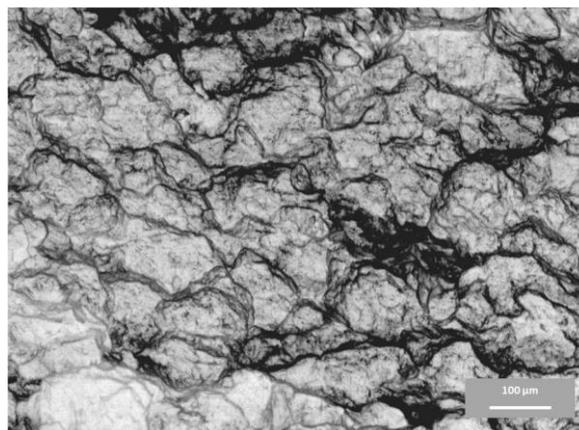


Figure 20 : Image MET des nanotubes de carbone enchevêtrés pour un composite PE-0,04 %vol MWCNT¹²

La valeur du seuil de percolation n'est pas seulement liée au facteur de forme, mais également à une ségrégation des nanotubes. La conduction est ici expliquée par le *tunneling* des porteurs de charge et la création d'un amas percolant physique à travers le matériau. La grande variation du facteur de forme des nanotubes et la présence d'une dispersion ségrégée rend difficile toute interprétation liée au facteur de forme et à la dispersion. Une étude sur les propriétés mécaniques des composites est en effet nécessaire afin d'évaluer l'influence des nanotubes.

Yakuphanoglu et *al.*⁹⁷ ont étudié un système de polyméthacrylate-nanotubes de carbone à double paroi (PMMA-DWCNT). Le seuil de percolation est dans ce cas situé entre 5 % et 8 % massique. Le

modèle de saut de barrière corrélé (CBH) est ici responsable de la conduction dans les composites. La morphologie et la structure des composites ne sont pas abordées dans l'étude, mais le comportement en fréquence et en température de la conductivité permet de déduire qu'il existe une forte interaction entre le PMMA et les nanotubes de carbone d'une part, et entre les nanotubes de carbone d'autre part.

Ce phénomène de formation d'agrégats (*bundles*) a été modélisé par Li et al.³⁴ dans les composites époxy-nanotubes de carbone (EP-CNT). Ils proposent des paramètres supplémentaires (ϵ , une fraction volumique locale CNT dans un agglomérat et ξ , une fraction volumique globale des agglomérats de CNT dans le composite) permettant de caractériser la dispersion des nanotubes dans la matrice époxyde et de prédire le seuil de percolation. Le modèle présente un bon accord avec des résultats expérimentaux pour des composites de nanotubes de carbone, mais est difficilement applicable à d'autres systèmes de polymère-particules à haut facteur de forme.

Psarras et al.⁹⁸⁻¹⁰⁰ ont étudié la conduction dans des composites époxy-particules sphériques de fer (EP-Fe) avec la fréquence et la température afin de déterminer les mécanismes de conduction. Les particules utilisées avaient une large distribution de taille, entre 0,3 et 6 μm . Les fractions volumiques des composites étudiés ne permettent pas de déterminer un seuil de percolation. L'analyse du comportement de la conductivité en fréquence et en température permet de déduire qu'un mécanisme saut (*hopping*) entre plus proches voisins est responsable de la conduction dans les composites. Une forte contribution de la polarisation interfaciale est également observée (phénomène de Maxwell-Wagner-Sillars).

Mamunya et al.¹⁰ ont étudié les composites époxyde-particules de cuivre et nickel (EP-Cu et EP-Ni). La morphologie et la forme des particules sont reliées au seuil de percolation par le modèle du recouvrement des « particules » de la matrice polymère (assimilée à la taille de la poudre de polymère) par les particules de métal (*shell structure model*). Le seuil de percolation est de 5 et 8,5 % volumique pour ER-Cu et ER-Ni respectivement. L'analyse de la morphologie des composites par MEB montre une distribution ségréguée des particules sphériques, avec une formation de *clusters* sous forme de grappe au-dessus du seuil de percolation. Le comportement mécanique et thermique de ces composites ne sont pas abordés dans l'étude.

Tjong et al.¹⁰¹ ont étudié un système de poly(fluorure de vinylidène)-*nanoplates* de graphite (PVDF-GNP). Le facteur de forme élevé des particules de graphite (entre 500 et 1 000) permet d'obtenir un seuil de percolation de 2,4 % massique. Les images MEB des composites à diverses fractions massiques de GNP (présentées sur la Figure 21) montrent une dispersion homogène dans le PVDF.

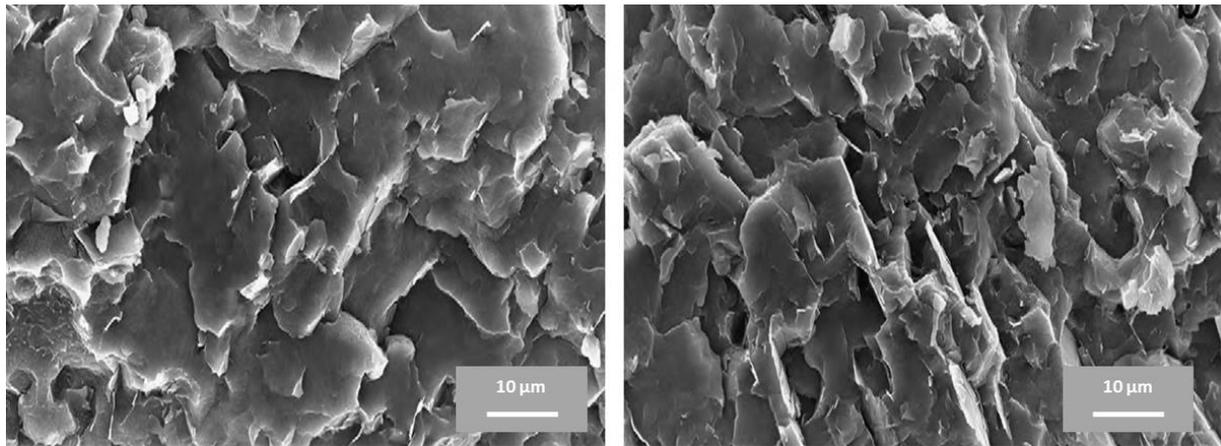


Figure 21 : Images MEB des composites PVDF-1 %vol GNP (gauche) et PVDF-2 %vol GNP (droite)¹⁰¹.

L'étude du comportement mécanique et électrique permet de mettre en évidence les relaxations et transitions dans le polymère. L'influence des GNP se manifeste avec une forte polarisation interfaciale (MWS), traduite par une forte augmentation de la permittivité au voisinage du seuil de percolation. La formation d'un amas percolant est à l'origine de la conduction dans les composites.

Enfin, des travaux de thèse de Quiroga Cortés¹⁰² et Nguyen¹⁸, effectués au sein du laboratoire, traitent de façon très complète les différents aspects des composites polymère-fils d'argent et polymère-fils de nickel respectivement, mais vis-à-vis d'objectifs et d'applications différents (respectivement, composites multi-structuraux pour l'aéronautique et composites magnétoélectriques).

De façon générale, la littérature portant sur divers systèmes conducteurs hétérogènes se focalise principalement sur différents aspects fondamentaux des propriétés de conduction électrique suivant l'application recherchée. En effet, l'étude est généralement menée vis-à-vis d'une application particulière des composites polymères conducteurs, le mot-clé le plus courant étant « composite fonctionnel ». Or, il est essentiel de combiner étude de la structure des matériaux avec l'étude de la conduction afin d'avoir une meilleure compréhension des modèles de mécanismes de conduction. Ces quelques exemples permettent de montrer qu'il existe encore de nombreuses questions quant à la compréhension du comportement des polymères conducteurs, surtout pour la corrélation des différentes propriétés à différentes échelles du composite. Les objectifs de la thèse, présentés dans la partie suivante, sont donc étroitement liés à ces observations.

I.5. Problématique de la Thèse

Les objectifs du travail présenté dans ce manuscrit sont doubles et s'inscrivent dans la continuité des différents travaux déjà effectués au sein du laboratoire : le premier est d'élaborer des composites polymères conducteurs à faible taux de particules conductrices et le deuxième repose sur l'étude des mécanismes de transport de charge dans les composites polymères conducteurs.

Pour cela, le choix d'utiliser des particules à haut facteur de forme est nécessaire afin de limiter au maximum la quantité de particules dans le composite. De plus, le choix de l'or comme métal se justifie par l'affranchissement ou la limitation d'incertitudes liées aux interactions physico-chimique entre particules d'or et la matrice polymère, telles les problèmes d'adhésion ou la présence d'une interface, grâce à la neutralité de ce métal noble et l'absence de phénomènes d'oxydation. En effet, la contribution des particules d'or aux propriétés électriques ne sera pas altérée par la formation d'une couche d'oxyde à la surface contrairement à ce qui a été présenté précédemment pour les particules de cobalt et de nickel.

L'état de l'art sur les mécanismes de transport de charge dans les composites polymères conducteurs montre que des systèmes fondamentalement différents peuvent parfois avoir des comportements expérimentaux similaires, comme les mesures de conductivité en fonction de la température ou de la fréquence. La validité de ces modèles pour décrire le transport de charge repose alors sur la compréhension et la connaissance profondes des autres caractéristiques macroscopiques et microscopiques du système, plus précisément les propriétés thermique, mécanique et électrique.

Le premier prérequis indispensable de cette thèse concerne **l'élaboration des fils submicroniques d'or à haut facteur de forme**. Il est nécessaire d'avoir un procédé reproductible et fiable afin d'obtenir une distribution de longueur la plus homogène possible. L'optimisation du procédé d'électrodéposition dans un *template* est donc cruciale et sera présentée dans la partie II.9.

Après la synthèse des fils d'or, l'étape suivante repose sur **la dispersion des fils submicroniques dans une matrice polymère** pour l'obtention d'un composite homogène. Le choix de la matrice polymère repose ici sur la commodité à disperser des fils et à mettre en œuvre le composite (vis-à-vis de la température de mise en œuvre, la viscosité et solubilité du polymère).

L'étude de la morphologie des composites obtenus est essentielle pour caractériser l'état de la dispersion des fils d'or dans la matrice. La structure des composites à différentes échelles sera évaluée à travers diverses analyses mécanique, thermique et électrique. Les résultats de cette caractérisation seront présentés dans le Chapitre 3.

Enfin, **l'étude de la conductivité électrique** permet la compréhension des mécanismes de transport de charge dans le composite corrélés aux propriétés morphologiques, d'abord en basse fréquence pour ensuite introduire la compréhension des mécanismes à haute fréquence. Les résultats seront présentés et discutés dans le Chapitre 4.

Chapitre 2 : Techniques d'Analyse et Matériaux Utilisés

Dans ce chapitre seront présentées les différentes techniques d'analyse utilisées dans ces travaux. Le principe de mesure et le dispositif expérimental seront détaillés, puis les différents matériaux utilisés pour élaborer les composites seront précisés.

II.1. Microscopie Électronique à Balayage

Les images de microscopie présentées dans ce document ont été réalisées avec deux microscopes électroniques.

Le premier est l'instrument JSM-6700F à émission de champs, en mode électrons secondaires pour les fils et en mode électrons rétrodiffusés pour les composites chargés. La tension appliquée est de l'ordre de 5 kV. L'instrument est également équipé d'une microsonde permettant de faire de l'imagerie chimique par sélection d'énergie (EDS) sur les fils d'or.

Le deuxième instrument utilisé est le JSM-7100TTLS LV, également à émission de champs et équipé d'une microsonde. La tension appliquée est de l'ordre de 5 kV. Les échantillons peu chargés sont mieux observés avec cet instrument grâce à sa capacité de contrôle de la pression (mode « Low Vacuum », jusqu'à 300 Pa).

Les échantillons de fils d'or n'ont pas subi de traitement avant l'observation microscopique en raison de leur caractère conducteur. En ce qui concerne les composites, les échantillons très peu chargés (inférieur à 2 %vol en fils d'or) ont été métallisés par pulvérisation cathodique avec une source de platine pendant 30 s afin de pouvoir observer le contraste entre la matrice PVDF et les fils d'or.

II.2. Tomographie à Rayons-X

La tomographie permet, d'une façon non-destructive, de reconstruire en 3 dimensions l'échantillon analysé. Un faisceau de rayons-X est envoyé sur l'échantillon et des détecteurs permettent d'enregistrer les rayons transmis après l'interaction avec la matière. Ces données sont ensuite utilisées pour reconstruire mathématiquement, coupe par coupe, une image en fonction de l'atténuation locale du faisceau incident. L'image reconstruite présente plusieurs niveaux de gris (ou de couleurs) qui dépendent de l'élément traversé par le rayon incident. Les orientations de l'émetteur et du détecteur peuvent être modifiées afin d'augmenter la résolution de l'image reconstruite.

Dans ce document les mesures de tomographie à rayons-X ont été réalisées avec un appareil GE/Phoenix Nanotom 180. 1 000 images ont été générées sous une tension de 85 kV, avec une résolution de 0,81 μm par voxel et une magnification de 61,5.

II.3. Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer le profil de dégradation des échantillons avec la température.

L'instrument utilisé pour les analyses thermogravimétriques (ATG) est le TA Instrument TGA Q50. L'appareil permet d'atteindre une température de 1 000 °C. La vitesse de la rampe en température peut être réglée ; pour tous les échantillons étudiés dans ces travaux, la vitesse a été fixée à 20 °C/min. L'appareil possède un système de contrôle permettant de choisir le type et le débit du gaz de balayage ; sous azote ou sous air. Toutes les mesures dans ce document ont été réalisées sous azote.

Les échantillons analysés pèsent entre 10 et 15 mg. La perte de masse est enregistrée au cours d'une rampe en température avec une précision de 0,01 %.

II.4. Analyse Calorimétrique Diatherme

L'analyse calorimétrique diatherme (ACD) d'un matériau permet d'identifier ses transitions thermiques. Ces transitions correspondent à des changements d'état physique comme la cristallisation ou la fusion. Chaque transition est associée à une absorption ou une libération de chaleur par le matériau. Ces types de transitions sont associés à une discontinuité de la dérivée première de l'enthalpie libre et sont désignés comme des transitions du premier ordre. La transition vitreuse quant à elle se caractérise par un saut de capacité calorifique, induisant une discontinuité de la dérivée seconde de l'enthalpie libre. Elle est donc désignée comme une transition du second ordre.

L'instrument utilisé est le TA Instrument 2920. L'échantillon est serti dans une coupelle en aluminium et placé dans une cellule avec une référence (une coupelle vide). Lors d'une rampe en température, la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée par des thermocouples. Cette différence permet de déterminer le flux de chaleur différentiel entre la référence et l'échantillon.

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\Delta T}{R} \quad (\text{II-1})$$

dQ/dT étant le flux de chaleur mesuré, ΔT la différence de température et R la résistance du disque en constantan sur lequel sont posées les coupelles (dans la gamme de température de mesure, cette résistance est constante).

La mesure du flux de chaleur permet de montrer les phénomènes physiques et chimiques du matériau, qui se manifestent comme étant des processus endothermiques, exothermiques ou athermiques.

Dans ce document chaque rampe de température est effectuée deux fois à la vitesse de 20°C/min. Pour que tous les échantillons possèdent la même histoire thermique, les courbes présentées et analysées sont extraites de la deuxième montée/descente.

II.5. Analyse Mécanique Dynamique

II.5.1. Principe

L'analyse mécanique dynamique permet de mesurer le module mécanique G d'un matériau. Ce module permet de caractériser la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie lorsqu'il subit une déformation mécanique. Il peut être distingué en deux parties : réelle et imaginaire.

La partie réelle G' , appelée aussi le module conservatif, permet de traduire l'énergie stockée dans le matériau de manière réversible. C'est la composante élastique du matériau, qui revient à l'état initial quand la déformation n'est plus appliquée. La partie imaginaire G'' , appelée également le module dissipatif, caractérise au contraire les pertes d'énergie mécanique dans le matériau, perdues de façon irréversible par friction.

Quand un matériau polymère subit une déformation sinusoïdale de pulsation fixée ω , son caractère viscoélastique induit un déphasage entre la déformation dynamique γ^* imposée ($\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t}$) et la contrainte dynamique (en torsion) τ^* mesurée ($\tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}$). Ce déphasage est quantifié par l'angle de pertes δ .

Le module mécanique complexe G^* est relié à ces deux grandeurs par la relation :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \quad (\text{II-2})$$

Le facteur de pertes $\tan \delta$ est définie comme étant le rapport entre G'' et G' .

II.5.2. Dispositif Expérimental

L'instrument utilisé pour les analyses mécaniques dynamiques (AMD) dans cette étude est un rhéomètre à déformation imposée ARES-G2 de TA Instruments. L'échantillon à analyser est placé entre deux mors. Pour le mode de sollicitation en torsion rectangulaire, une déformation est imposée au mors inférieur. Un capteur de force se situe au mors supérieur pour mesurer le couple de torsion en réponse à la déformation imposée. Le dispositif est schématisé sur la Figure 22.

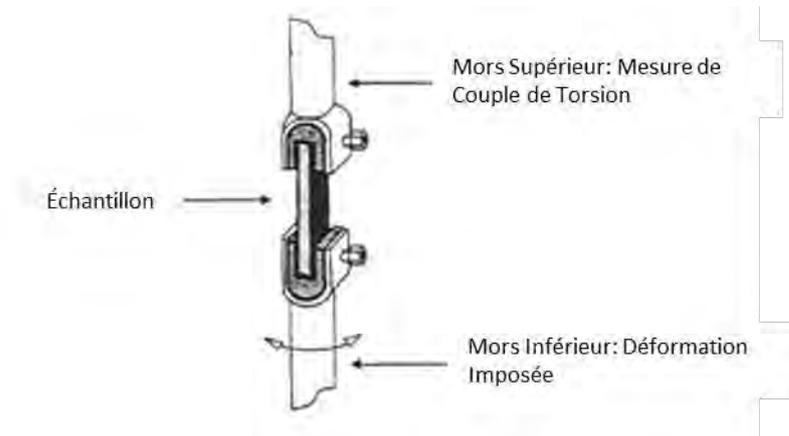


Figure 22 : Schéma du montage expérimental pour analyse mécanique dynamique en mode torsion rectangulaire.

Le dispositif entier est placé à l'intérieur d'une enceinte balayée par un flux d'azote gazeux, permettant de réguler la température de l'analyse. La gamme de température accessible pour les mesures est de -150 à 250 °C.

Pour tous les échantillons, les mesures ont été effectuées dans le domaine linéaire (élastique) avec une pulsation de $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. La déformation imposée est de 0,1 % et la vitesse de balayage de température est de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les essais sont effectués de -120 °C jusqu'à 120 °C pour éviter la fusion des échantillons. Chaque rampe de température est effectuée trois fois. Le premier a pour objectif d'effacer l'histoire thermique de la mise en œuvre. Par la suite, les courbes présentées et analysées sont issues du deuxième balayage en température.

II.6. Analyse Diélectrique Dynamique

II.6.1. Principe

L'analyse diélectrique dynamique permet d'accéder aux propriétés électriques d'un matériau, notamment à travers la permittivité diélectrique.

La permittivité diélectrique traduit la capacité d'un matériau à stocker des charges sous formes d'énergie sous un champ électrique. Lorsqu'un matériau subit l'application d'un champ électrique \vec{E} , une polarisation \vec{P} est induite. La permittivité diélectrique permet de relier ces deux grandeurs:

$$P^* = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0 E^* \quad (\text{II-3})$$

Avec ε^* la permittivité complexe et ε_0 la permittivité du vide.

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

- La polarisation électronique : déformation du nuage électronique ayant un temps d'établissement très court (10^{-15} s).

- La polarisation ionique ou atomique : déplacement des électrons des liaisons covalentes ou des groupes d'atomes ayant également un temps de retour à l'équilibre très court ($10^{-14} - 10^{-12}$ s)
- La polarisation dipolaire/orientation : Mouvement des groupements portant un moment dipolaire permanent, généralement suivant le sens du champ appliqué. Le temps d'établissement varie selon le type de dipôle ($10^{-8} - 10^{-3}$ s)
- La polarisation interfaciale : Accumulation de charges aux interfaces des hétérogénéités du matériau (temps d'équilibre plus long que la polarisation d'orientation)

La permittivité complexe se décompose en deux parties ; la partie réelle, dite conservatrice, liée à la capacité des dipôles et des groupements à stocker l'énergie, et la partie imaginaire, dite dissipative, liée au temps de réponse des différents groupements à suivre le champ appliqué:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{II-4})$$

En analysant la partie dissipative de la permittivité diélectrique, les transitions et relaxations du polymère et des composites peuvent être mises en évidence. Les différents modèles qui permettent d'analyser ces transitions seront présentés dans la partie II.6.3.

Dans cette étude, les mesures ont été effectuées en « basse » fréquence, de 10^{-2} à 10^7 Hz et en « haute » fréquence, de 10^7 à 10^9 Hz. Les deux modules basse et haute fréquence sont dirigés avec le logiciel WinDeta fourni par Novocontrol, qui permet de programmer des balayages en fréquences avec une série d'isothermes. Le logiciel est également équipé d'un outil d'analyse de modes de relaxation WinFit, qui permet de modéliser les différentes transitions observées et d'en extraire les différentes caractéristiques.

II.6.1. Dispositif Expérimental : Analyse Basse Fréquence

L'instrument utilisé dans cette étude est un spectromètre BDS 4000 associé à un analyseur d'impédance Novocontrol Alpha-A. La gamme de fréquence est de 10^{-2} à 10^7 Hz. Un système de contrôle de température avec un flux d'azote relié à l'instrument permet d'effectuer les mesures dans la gamme de température de -160 °C à 150 °C. Le dispositif est schématisé sur la Figure 23.

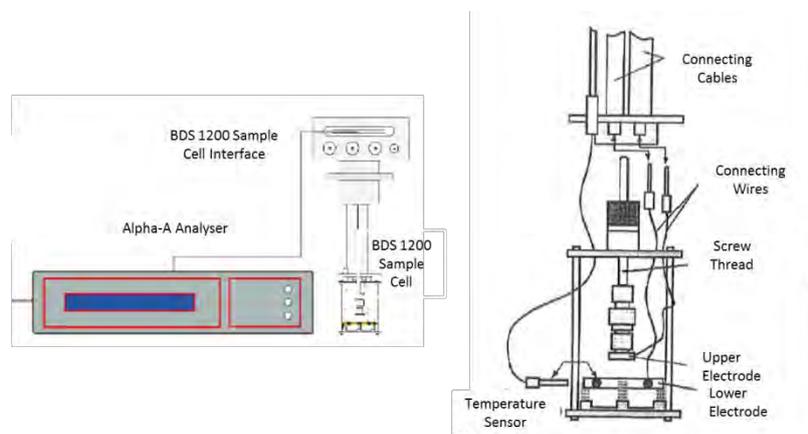


Figure 23 : Dispositif expérimental de l'analyse diélectrique dynamique en basse fréquence (10^{-2} à 10^7 Hz).

Le principe de la mesure repose sur l'application d'une tension sinusoïdale sur un échantillon placé entre deux électrodes, et l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant induit par la présence de l'échantillon. Le rapport entre ces deux grandeurs donne l'impédance complexe du matériau Z^* :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{U_0 e^{i\omega t + \phi}} \quad (\text{II-5})$$

Où ω est la pulsation propre du signal appliqué, avec $\omega = 2\pi f$ et ϕ le déphasage du courant/tension.

La permittivité complexe est calculée à partir de la capacité complexe, reliée à l'impédance complexe par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (\text{II-6})$$

Où C_0 est la capacité à vide dépendante de la surface A et de l'épaisseur e de l'échantillon avec $C_0 = \varepsilon_0 A / e$.

II.6.2. Dispositif Expérimental : Analyse Haute Fréquence

L'instrument utilisé pour l'étude en haute fréquence est un spectromètre BDS 2200 et une extension BDS 2300, associé un analyseur d'impédance Agilent E4991A. L'extension est équipée d'un bras motorisé permettant de déplacer la cellule de mesure très sensible. La gamme de fréquence d'analyse est de 10^6 à 10^9 Hz et le contrôle de température s'effectue avec le même instrument que l'analyse en basse fréquence.

Le principe de mesure est le même que pour la basse fréquence, mais le signal envoyé est sous forme d'onde. Le dispositif de mesure contient un guide d'onde (2201 RF ou BDS 2101). À l'extrémité de ce guide d'onde, à l'aide d'un connecteur PC-7, est fixée la cellule de mesure (BDS 2100 ou 2200). Le dispositif est schématisé sur la Figure 24.

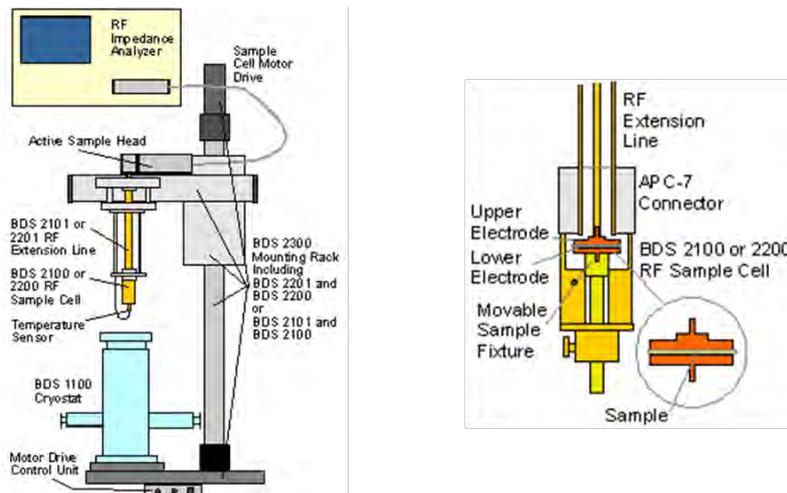


Figure 24 : Dispositif expérimental de l'analyse diélectrique dynamique en haute fréquence ($10^6 - 10^9$ Hz).

L'échantillon est placé entre deux électrodes dans la cellule de mesure fermée. Les électrodes sont maintenues à l'aide de la vis inférieure serrée manuellement.

L'échantillon est assimilé à un condensateur C avec :

$$C = |\varepsilon^*|C_0 \quad (\text{II-7})$$

C_0 est la capacitance mesurée dans l'air. Le condensateur peut être assimilé à un circuit avec un condensateur C_p et une conductance G en parallèle. Cela permet de déduire l'impédance complexe et donc la permittivité complexe :

$$\frac{1}{Z^*} = G + i\omega C = i\omega C_0 \left(\frac{C_p}{C_0} - i \frac{G}{\omega C_0} \right) \quad (\text{II-8})$$

$$\varepsilon^* = \frac{C_p}{C_0} - i \frac{G}{\omega C_0} \quad (\text{II-9})$$

C_0 est relié à la géométrie de l'échantillon par la relation avec e l'épaisseur et A la surface en contact avec l'électrode.

II.6.2.1. Calibrage du Guide d'Onde

Le guide d'onde, étant très sensible à toute fluctuation en température et pression, nécessite un calibrage à chaque fois que l'analyseur est allumé et avant la mesure afin d'obtenir des résultats plus précis. La procédure de calibrage de ce guide d'onde est essentielle afin de garantir le bon fonctionnement de la mesure en haute fréquence.

Le procédé s'effectue en utilisant des standards de calibrage fournis avec l'appareil. Ces standards, qui remplacent la cellule de mesure à l'extrémité de la ligne, permettent de vérifier le bon fonctionnement de la mesure et appliquer si nécessaire une correction. Les quatre standards sont une résistance calibrée de 50 Ω , un standard de court-circuit, un standard de circuit ouvert et un standard de capacité à faible pertes.

En effectuant un balayage en fréquence avec ces quatre standards, les valeurs mesurées (valeur d'impédance, capacité ou l'angle de perte) doivent être comparées avec celles fournies dans le guide d'utilisation. Le comportement général ainsi que l'ordre de grandeur ne doivent pas présenter de déviations importantes. Si ces résultats sont validés, le guide d'onde est correctement calibré.

L'étape suivant consiste à calibrer la cellule de mesure.

II.6.2.2. Calibrage de la Cellule de Mesure

Le calibrage permet de s'éviter que les capacités parasites, les effets de résistance en série et l'inductance de la cellule interfèrent avec la mesure. Les électrodes utilisées pour le calibrage sont celles qui sont utilisées pour toutes les mesures. Elles sont polies et nettoyées avant chaque utilisation.

Le calibrage se fait en créant d'abord un court-circuit en rapprochant les deux électrodes supérieure et inférieure sans échantillon. Un balayage en fréquence permet de vérifier le contact entre les électrodes ainsi que la connexion entre l'électrode supérieur et l'extrémité du guide d'onde. Si tous les contacts sont bons, l'impédance mesurée aux alentours de 1MHz ne doit pas dépasser 0,03 Ω .

Un circuit ouvert ensuite est préparé en remplaçant l'électrode inférieure avec un matériau isolant (un exemple est la mousse de polymère basse densité fournie avec le kit de l'appareil).

Les données enregistrées lors du calibrage sont valables seulement avec les électrodes utilisées. Le calibrage de la cellule doit être refait avant chaque série de mesures.

II.6.3. Modèles d'Analyse des Phénomènes de Relaxation

Chaque transition ou relaxation dans le polymère induit une variation de la partie réelle de la permittivité diélectrique, associée à un pic de la partie imaginaire. Cette transition est généralement étalée sur une gamme de températures.

Si tous les groupements dipolaires s'orientent de la même façon et n'interagissent pas entre eux, la permittivité complexe suit la loi de Debye¹⁰³ :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{II-10})$$

Où $\Delta\varepsilon$ est la différence entre la permittivité haute et basse fréquence ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$) et τ le temps caractéristique de la relaxation.

Cette loi suppose une réponse idéale où tous les dipôles ont le même temps de relaxation τ . Ce cas est assez rare et est observé généralement dans les diélectriques liquides¹⁰⁴. En réalité, il existe toujours une dispersion dans le temps de relaxation car les interactions entre dipôles ne peuvent pas être négligées.

Il y a alors une distribution dans le temps de relaxation. Des modèles théoriques ont été élaborés afin de décrire ces comportements à partir de l'équation de Debye.

La relation de Cole-Cole¹⁰⁵ met en évidence une réponse symétrique avec un exposant qui se traduit par un élargissement de la courbe de Debye avec $0 < \alpha \leq 1$.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}} \quad (\text{II-11})$$

La relation Cole-Davidson¹⁰⁶ améliore l'équation précédente en permettant de modéliser une réponse asymétrique avec $0 < \beta \leq 1$.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}} \quad (\text{II-12})$$

La relation de Havriliak-Negami¹⁰⁷ (relation H-N) combine les deux modèles précédents en permettant de tenir compte de l'asymétrie et de la largeur de la distribution.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (\text{II-13})$$

Avec $0 < \alpha \leq 1$ et $0 < \beta \leq 1$. Pour $\alpha = \beta = 1$, la relation est analogue à celle de Debye.

Il est possible de prendre en compte la contribution de la conductivité lorsque celle-ci n'est pas négligeable. C'est ce principe qui est utilisé par le logiciel d'analyse WinFit. L'équation de H-N devient alors :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} - i\left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega}\right)^n \quad (\text{II-14})$$

Figure 25 montre, pour une isotherme, les points expérimentaux de la relaxation β du polymère utilisé dans ce manuscrit (voir partie IV.1.1.1), ainsi que les ajustements avec des relations précédentes.

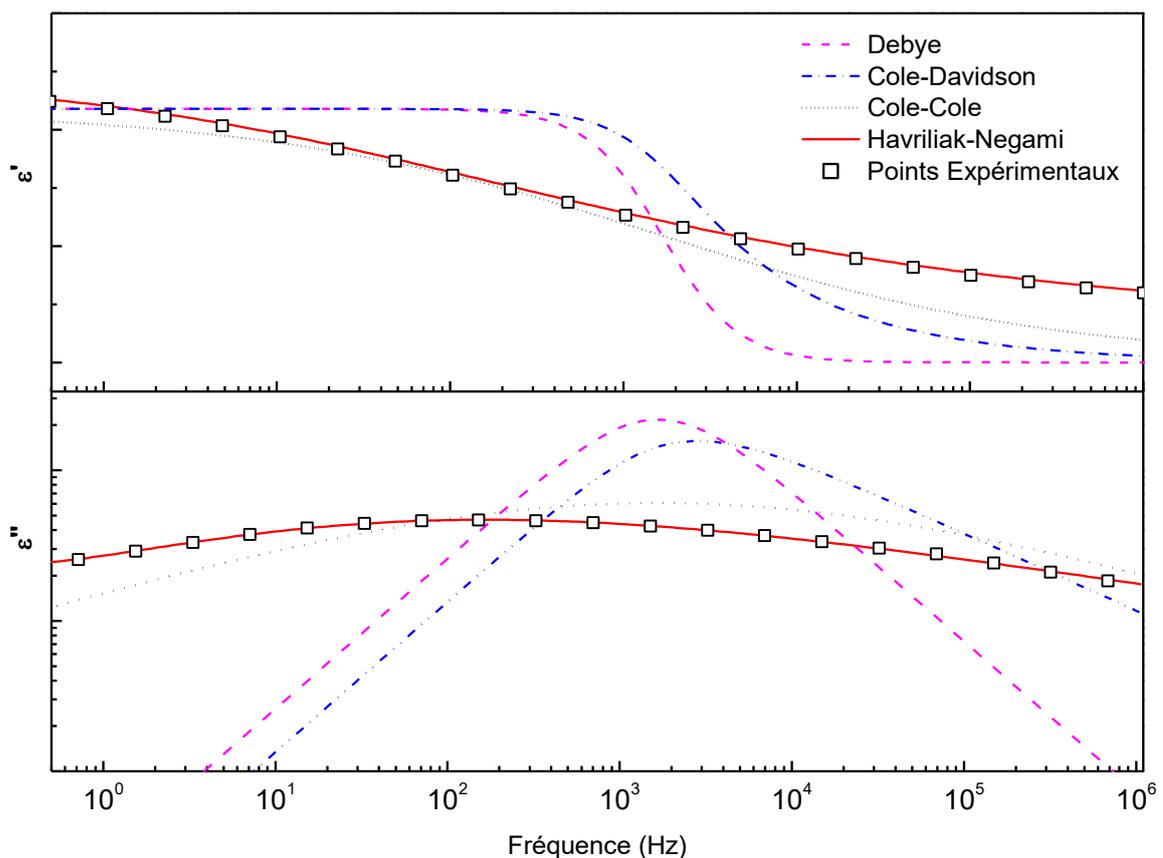


Figure 25 : Comparaison des ajustements mathématiques de Debye, Cole-Davidson, Cole-Cole et Havriliak-Negami

Pour chaque isotherme, un temps caractéristique de relaxation peut être extrait. La dépendance en température de ces temps caractéristiques dépend de l'état physique du polymère et peut être décrit par deux modèles : la dépendance Arrhénius, et la dépendance Vogel-Fulcher-Tammann.

Dépendance Arrhénius

Les dipôles sont assimilés à des sites accessibles ou non-accessibles en fonction de leur énergie. Il existe une énergie minimale pour que le déplacement des dipôles soit favorable. Le temps de relaxation suit une loi de type Arrhénius avec une énergie d'activation :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_A}{k_B T}} \quad (\text{II-15})$$

Où τ_0 est un facteur pré-exponentiel et k_B la constante de Boltzmann.

Dépendance Vogel-Fulcher-Tammann

Le déplacement des dipôles dépend du principe de l'activation par le volume libre au voisinage de la transition vitreuse¹⁰⁸. Le volume libre dépend de la température ; la dilatation thermique permet d'augmenter la mobilité moléculaire sans minimum d'énergie. Le temps de relaxation suit alors la loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{1}{\alpha_f(T-T_\infty)}} \quad (\text{II-16})$$

Où τ_0 est un facteur pré-exponentiel. La température liée au volume libre est notée T_∞ et la dilatation thermique est représentée par le coefficient α_f .

II.7. Mesure de la Conductivité Électrique

La conductivité électrique des composites est mesurée par deux techniques selon la valeur de l'impédance Z . Pour des échantillons où Z est inférieur à 100 Ω , la conductivité est mesurée par une méthode à 4-fils à l'aide d'un multimètre Keithley 2420. La configuration permet de s'affranchir des résistances de contact entre les électrodes et l'échantillon

La résistance R mesurée est liée à la conductivité électrique statique et les dimensions de l'échantillon (l'épaisseur e et la surface S) par la relation :

$$\sigma_{DC} = \frac{e}{R \cdot S} \quad (\text{II-17})$$

Pour les échantillons où Z est supérieur à 100 Ω , la conductivité est mesurée par analyse diélectrique dynamique à température ambiante. La conductivité complexe σ^* est dépendante de la permittivité diélectrique complexe ε^* , reliées par la relation :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (\text{II-18})$$

La partie réelle de la conductivité complexe, σ' , qui représente la somme de la contribution du courant continu et du courant alternatif sera étudiée dans ce travail. Cette loi, proposée par Jonscher¹⁰⁹, est appelée « réponse diélectrique universelle » du fait de son applicabilité à de nombreux solides désordonnés.

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (\text{II-19})$$

Où A est une constante dépendante de la température et s un exposant dépendant de la température et de la fréquence avec $0 < s < 1$.

La contribution du courant continu et du courant alternatif met en évidence un changement de comportement avec la fréquence. Ce changement est observé à une pulsation critique ω_c :

- Pour $\omega < \omega_c$, la conductivité est indépendante de la fréquence et se présente sous forme d'un plateau.
- Pour $\omega > \omega_c$ la conductivité suit une loi de puissance avec l'exposant s .

Généralement, pour des mesures à très basses fréquences (10^{-2} Hz) la contribution du courant alternatif est négligeable. Avec cette hypothèse, le second terme de l'équation tend vers 0 et la partie réelle de la conductivité complexe mesurée peut être assimilée au courant continu, avec $\sigma'(\omega = 10^{-2}\text{Hz}) \approx \sigma_{DC}$.

II.8. Matrice Polymère : Poly(fluorure de vinylidène)

Le polymère utilisé dans cette étude est le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), un thermoplastique semi-cristallin. Il est fourni par Arkema sous le nom commercial de Kynar 500 FSF et se présente sous forme d'une poudre blanche. La structure chimique est : $-(\text{CH}_2\text{F}_2)_n-$.

Le PVDF possède plusieurs structures cristallines (α , β , γ et δ) mais se présente naturellement en phase α pour minimiser l'énergie d'interaction¹¹⁰. Dans cette configuration, chaque chaîne du PVDF possède un moment dipolaire non-nul du fait de l'alternance entre les molécules de fluor et d'hydrogène, mais la structure est globalement apolaire.

Les phases du PVDF, dans la configuration α , se présentent sous forme de sphérolites (structure biphasique constituée de lamelles cristallines orientées radialement et entourées de phase amorphe)^{111,112}, comme illustrée dans la Figure 26. La taille des sphérolites dépend de la température de cristallisation.

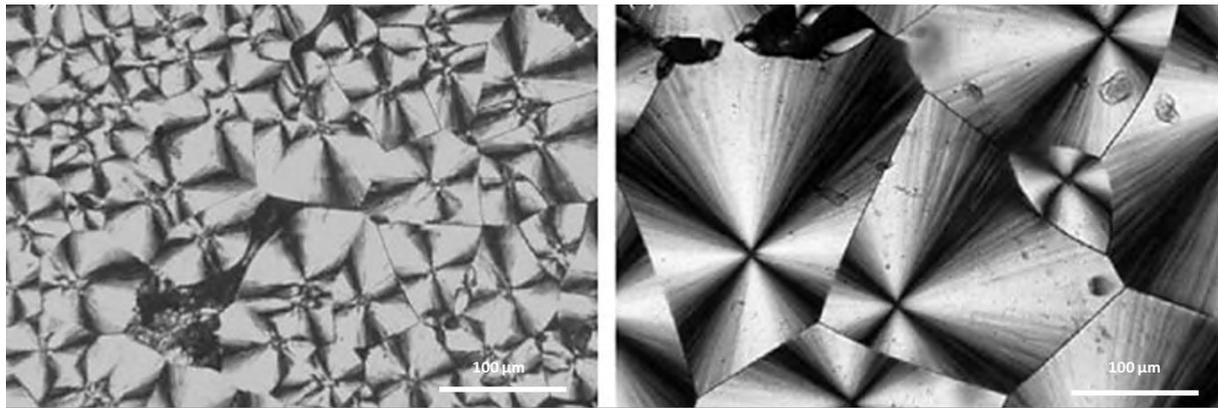


Figure 26 : Images de microscopie en lumière polarisée des sphérolites- α du PVDF : Cristallisation depuis l'état fondu à 150°C (gauche) et à 155°C (droite)¹¹².

La densité du PVDF est de 1,78. Les propriétés physiques du PVDF sont déterminées par analyse calorimétrique diatherme et seront présentées dans la partie III.2.3.

II.9. Fils Submicroniques d'Or

II.9.1. Synthèse

Les fils submicroniques d'or (Au NW) sont obtenus à partir d'un procédé d'électrodéposition avec *template* (dans les pores d'une membrane en oxyde d'aluminium). Les membranes sont fournies par Whatman et ont un diamètre de pores de 0,2 μm et une épaisseur de 50 μm (dont l'image MEB est présentée Figure 13).

L'analyse MEB confirme l'homogénéité du diamètre des pores (200 nm). Une densité de pores peut être évaluée à partir de l'image ; elle est de l'ordre de $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. La quantité de fils déposée est proportionnelle à la densité des pores.

Le dispositif expérimental du procédé d'électrodéposition est présenté en Figure 14. Une face de la membrane est recouverte d'une couche d'argent par pulvérisation cathodique afin de constituer la cathode. Pour faciliter la croissance de l'or dans les pores, une fine couche de nickel est déposée aux fonds des pores avant le processus d'électrodéposition. L'anode est constituée d'un fil d'or qui est plongé dans le bain électrolytique.

Le multimètre Keithley permet de délivrer un courant entre les deux électrodes. Tout le système est placé à l'intérieur d'une enceinte régulée en température afin de maintenir la température du bain électrolytique constante.

L'intensité est fixée à 3,15 mA et la température à 50 °C. Le temps de dépôt est fixé à 10 h. Les proportions molaires du bain électrolytique sont reportées dans le Tableau 1 :

Composition du Bain	Produit	Concentration (mmol.L ⁻¹)
Ions d'Or	HAuCl ₄	210
Ions Sulfites	Na ₂ SO ₃	165
Ions Thiosulfates	Na ₂ S ₂ O ₃	20,6
Ions Cobalt	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,14

Tableau 1 : Composants du bain électrolytique pour le procédé d'électrodéposition des fils Au.

Après le procédé d'électrodéposition, la membrane contenant des fils est immergée dans une solution d'acide nitrique concentré (HNO₃ à 4 mol.L⁻¹) pendant 5 min afin de dissoudre la couche d'argent et le nickel. La membrane est ensuite dissoute dans une solution de soude concentrée (NaOH à 6 mol.L⁻¹) pour libérer les fils, qui sont ensuite lavés et filtrés jusqu'à l'obtention d'un pH neutre afin d'assurer l'élimination totale de toute trace de NaOH. Les fils d'or sont ensuite dispersés dans de l'acétone par ultrasons.

Les conditions et techniques ont été déterminées dans les travaux de thèse de Lonjon¹¹³ et permettent d'obtenir des fils submicroniques d'or de haut facteur de forme. Cependant, pour assurer une bonne reproductibilité et un bon rendement du procédé, plusieurs paramètres ont dû être optimisés. Les résultats de cette optimisation sont présentés dans la section suivante.

II.9.2. Optimisation des Paramètres Expérimentaux

II.9.2.1. Ions Cobalt (Co²⁺)

Dans un premier temps, l'influence de l'ajout d'ions cobalt dans le bain électrolytique sur la microstructure des fils d'or submicroniques a été étudiée. Des images MEB de fils synthétisés sans ou avec présence d'ions cobalt sont présentées dans la Figure 27 (images de gauche et droite respectivement).

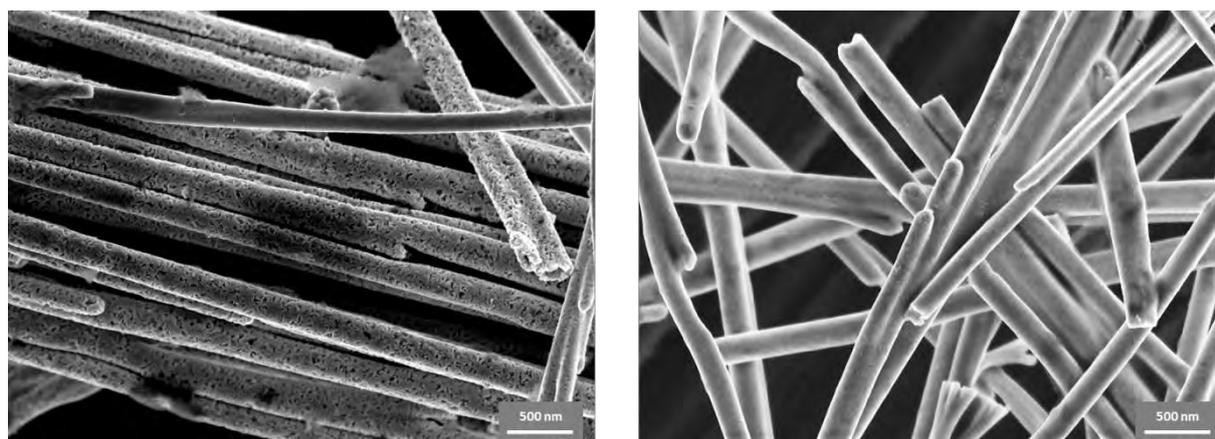


Figure 27 : Influence de l'ajout des ions Co²⁺ sur la morphologie des fils Au.

Les images microscopique des fils obtenus sans ajout d'ions cobalt montre une microstructure poreuse sur une partie des fils (l'image de gauche de la Figure 27). Cette microstructure peut traduire l'état de surface des pores de la membrane mais comme elle n'apparaît pas systématiquement sur tous les fils, elle est plus probablement liée à la microstructure des fils synthétisés.

L'ajout des ions de cobalt Co^{2+} permet d'agir sur la microstructure des fils en diminuant la taille des grains lors de la croissance et donner une microstructure moins poreuse en surface. L'observation au microscope électronique à balayage, dont une image est présentée à droite de la Figure 27, montre une surface beaucoup plus homogène. Une autre observation notable après l'ajout des ions cobalt est la limitation du nombre de fragments de fils cassés ou courbés.

La modification de l'état de surface observée avec la présence d'ions cobalt est liée à une augmentation de la dureté des fils. Ce point sera abordé de façon plus précise dans la partie suivante.

La proportion du sel cobalt est de 4 % massique par rapport à la masse d'or (c'est à dire 20 mg de sel de cobalt pour 500 mg de sel d'or pour un procédé d'électrodéposition). Malheureusement, l'élément cobalt n'est pas présent en quantité suffisante pour pouvoir être détecté par imagerie chimique, comme l'atteste l'absence de trace lors des analyses EDS (cf. Figure 32).

II.9.2.2. Méthode de Dispersion

Il existe deux moyens de disperser les fils en solution. La méthode directe consiste à plonger une sonde émettant des ondes ultrasons réglable en puissance (jusqu'à 750 W) directement dans la solution contenant des fils. La méthode indirecte consiste à immerger un récipient contenant les fils dans un bain à ultrasons à puissance fixe.

Ce paramètre est lié à l'ajout des ions cobalt Co^{2+} , car les fils plus fragiles sont endommagés par les ultrasons. Les images MEB présentées sur la Figure 28 montrent l'influence de l'utilisation de la sonde à ultrasons (présence des fils cassés et déformés, image de gauche) et le bain à ultrasons (image de droite) pour des fils d'Or synthétisés sans ajout de Co^{2+} .

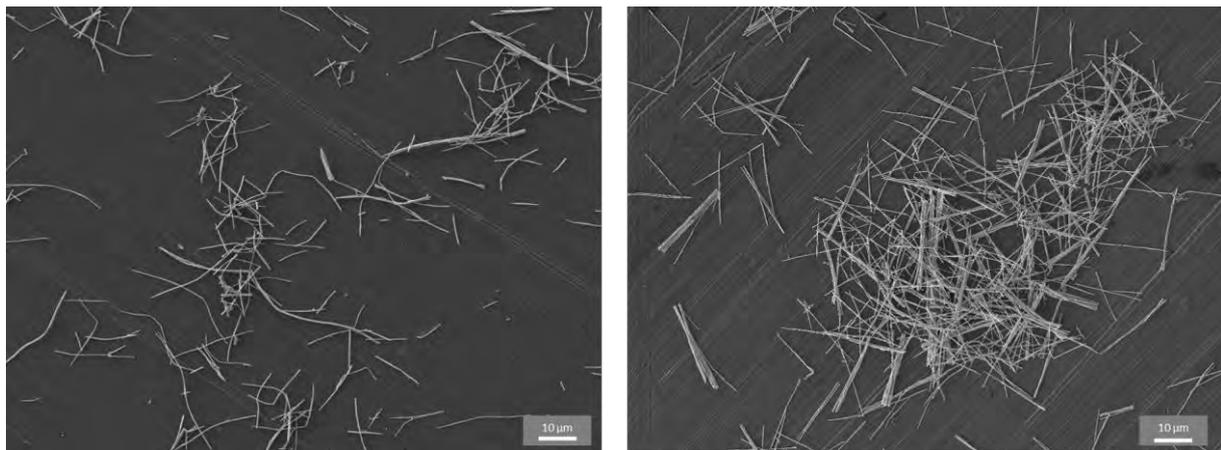


Figure 28 : Images MEB illustrant l'influence de la méthode de dispersion (sonde ou bain à ultrasons, à gauche et à droite respectivement) sur les fils Au sans ions Co^{2+} .

Avec l'ajout des ions cobalt, la dureté des fils est augmentée. Dans ce cas, l'utilisation du bain à ultrasons favorise la formation d'agrégats, comme le montre la Figure 29.

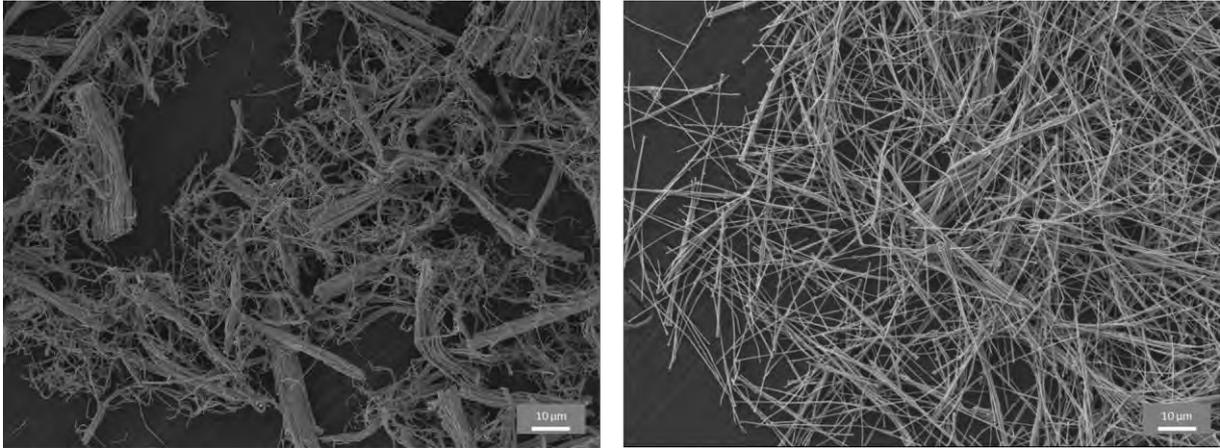


Figure 29 : Images MEB illustrant l'influence de la méthode de dispersion (bain ou sonde à ultrasons, à gauche et à droite respectivement) sur les fils Au avec ions Co^{2+}

Pour obtenir une dispersion optimale, la sonde à ultrasons sera choisie.

II.9.2.3. Nettoyage avec l'Acide Sulfurique

Certaines images de microscopie montrent un résidu autour des fils, comme présenté dans la Figure 30, identifié comme étant des restes de membrane non-dissouts.

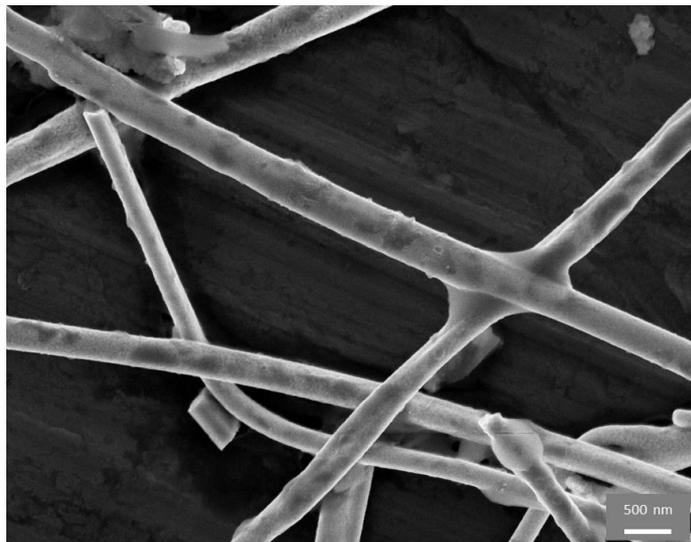


Figure 30 : Image MEB de résidu de membrane autour des fils Au.

Un lavage à l'acide sulfurique avant la filtration permet d'éliminer toute trace de ce résidu. Cependant, il a été constaté qu'en augmentant la concentration de la solution de soude utilisée pour dissoudre la membrane, il est possible d'obtenir les fils propres et sans résidu de membrane. Cela permet d'optimiser le temps de synthèse et aussi d'éviter l'utilisation d'un acide fort dans l'étape de récupération des fils.

Après optimisation de ces paramètres, il est possible d'obtenir des fils d'or submicroniques à haut facteur de forme propres, sans fragments ou agrégats de fils et avec une texture lisse et une microstructure homogène.

II.9.1. Morphologie et Facteur de Forme

Les fils d'or ont été observés avec un microscope électronique à balayage pour déterminer leur morphologie. Une goutte de la dispersion contenant des fils est déposée sur un plot de microscopie, dont les images à différentes échelles sont présentées en Figure 31.

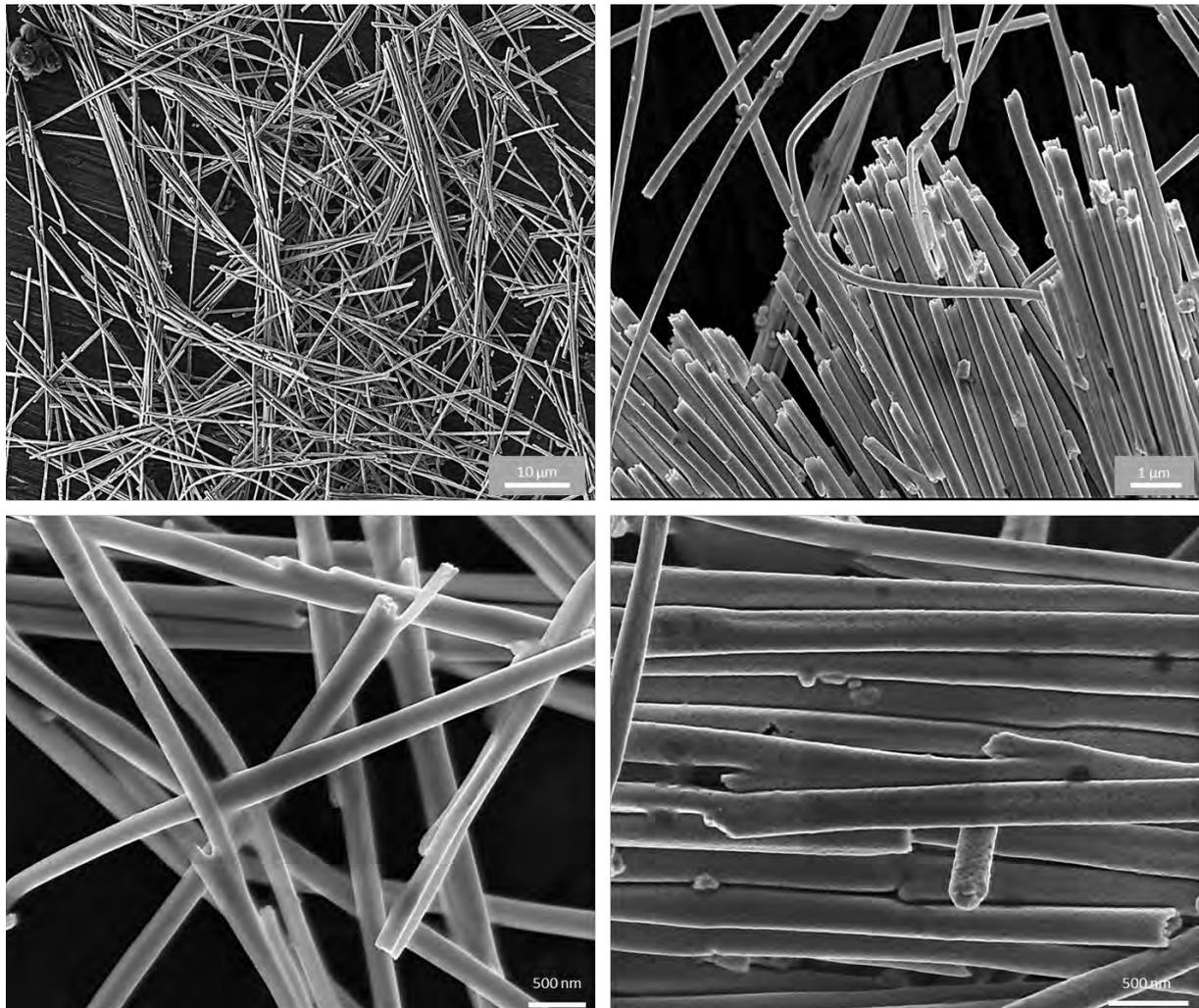


Figure 31 : Images MEB des Fils Au à différents grossissements.

Les fils présentent une surface homogène et la présence d'agrégats ou de morceaux brisés est négligeable. La forme de « branche » présente sur la surface de certains fils reflète la morphologie des pores de la membrane. L'extrémité non-arrondie des fils témoigne de la croissance intégrale des fils à l'intérieur des pores¹¹⁴. Il n'y a donc pas d'excès de dépôt en-dehors des pores de la membrane, comme montré par l'individualisation optimale des fils.

L'analyse EDS, présentée en Figure 32, montre une présence majoritaire de l'élément Au, sans trace de cobalt ou d'aluminium.

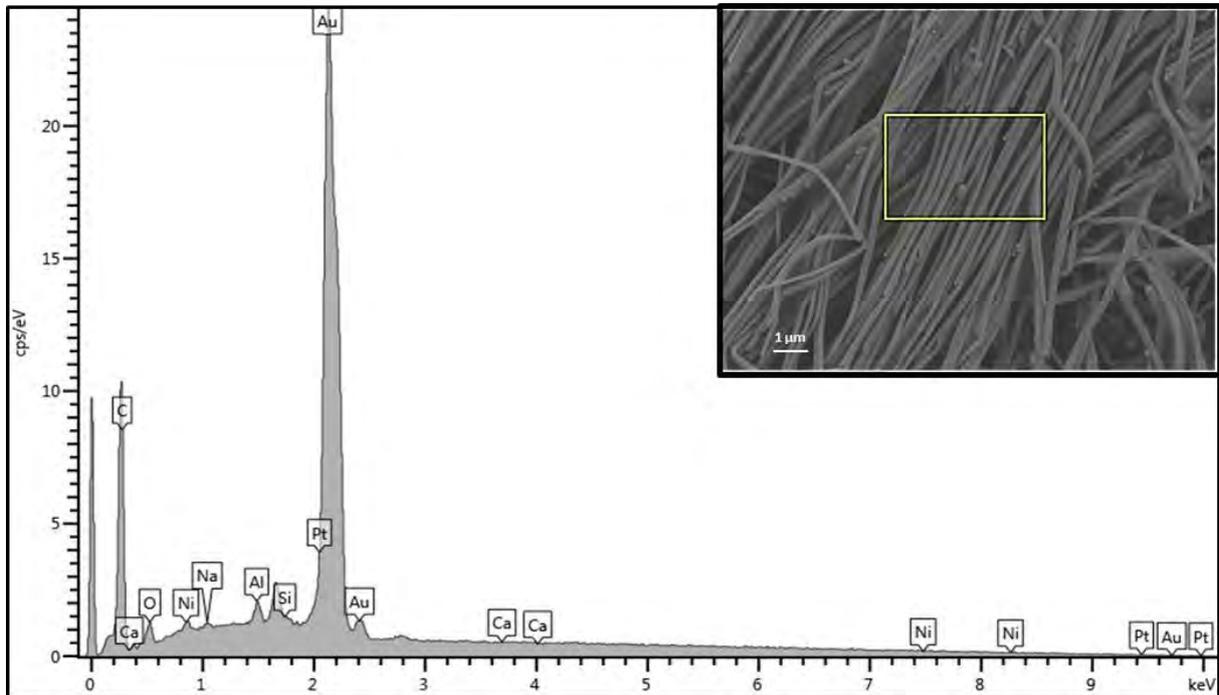


Figure 32 : Caractérisation EDS des fils Au.

La longueur des fils individuels est estimée à partir des images d'une goutte de la dispersion diluée. Cette opération est répétée sur plusieurs échantillons pour établir une distribution statistique de la longueur des fils, présentée sur la Figure 33.

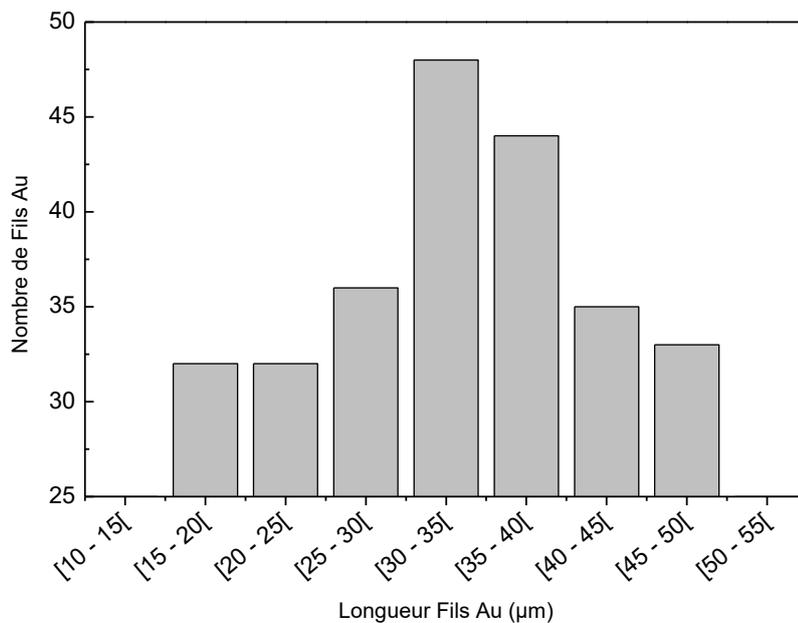


Figure 33 : Distribution statistique des longueurs de fils Au (moyenne = 38 μm, écart-type = 6 μm).

La distribution de taille montre une longueur moyenne de 38 μm et un écart-type de 6 μm . Ceci donne un facteur de forme de 190, en bon accord avec le facteur de forme théorique des pores de la membrane de 250.

II.10. Particules Sphériques D'Or

Les particules sphériques d'or (Au NP) sont fournies par Alfa Aesar. Le diamètre des particules, selon les données commerciales, est compris entre 1,5 et 3 μm .

Comme pour les fils d'or, les particules sphériques sont dispersées par ultrasons dans de l'acétone et une goutte est disposée sur un plot de microscopie. Les images de microscopie électronique à balayage à différentes échelles sont montrées dans la Figure 34.

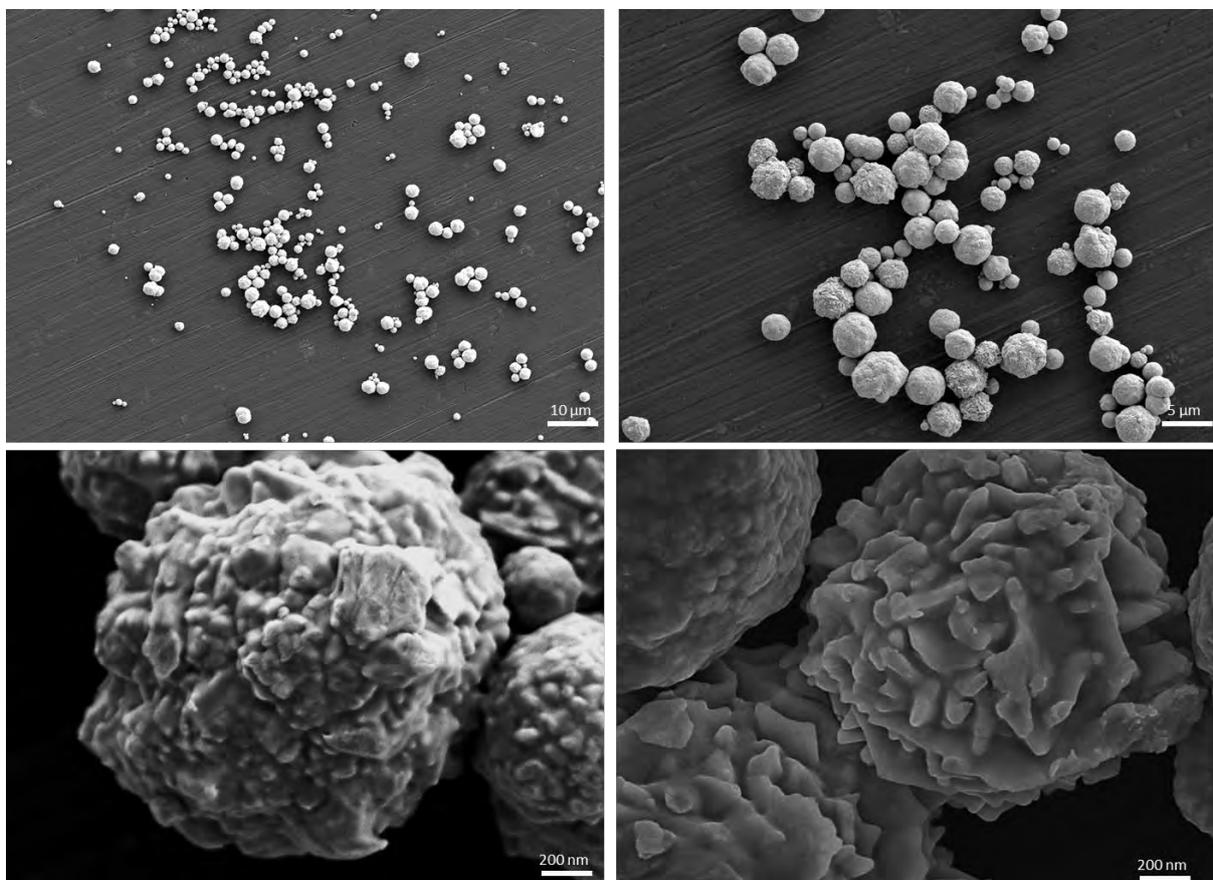


Figure 34 : Images MEB de la morphologie des particules sphériques Au.

Les images du haut montrent la grande disparité dans la taille des particules et une tendance à former des agrégats, comme en témoigne la présence de très peu de particules individuelles. Une analyse statistique donne un diamètre moyen de 1,8 μm et un écart-type de 0,7 μm , conforme aux données commerciales. La surface des particules présentées dans les images du bas apparaît très irrégulière, contrairement aux fils d'or.

Les composites sont élaborés à partir des matériaux présentés dans cette partie. Le chapitre suivant se concentre sur la technique de mise en œuvre et de caractérisation des composites.

Chapitre 3 : Élaboration, Morphologie et Structure des Composites

Ce chapitre détaille le procédé d'élaboration des composites à partir des matériaux présentés dans le chapitre précédent. En plus des techniques d'imagerie, les analyses thermique et mécanique permettent de déterminer la structure des composites à différentes échelles. L'étude du seuil de percolation permet également de donner une idée de la structure du composite.

III.1. Élaboration des Composites

Les composites PVDF-Au NW et PVDF-Au NP sont élaborés par voie solvant, dont le procédé est schématisé en Figure 35. Le PVDF est dissout dans de l'acétone sous agitation mécanique à une température de 50 °C (en-dessous de la température d'ébullition de l'acétone de 56 °C) pendant 5 min et mélangé ensuite avec les fils ou les particules d'or. Le mélange est dispersé par ultrasons avant la précipitation à l'aide d'eau distillée.

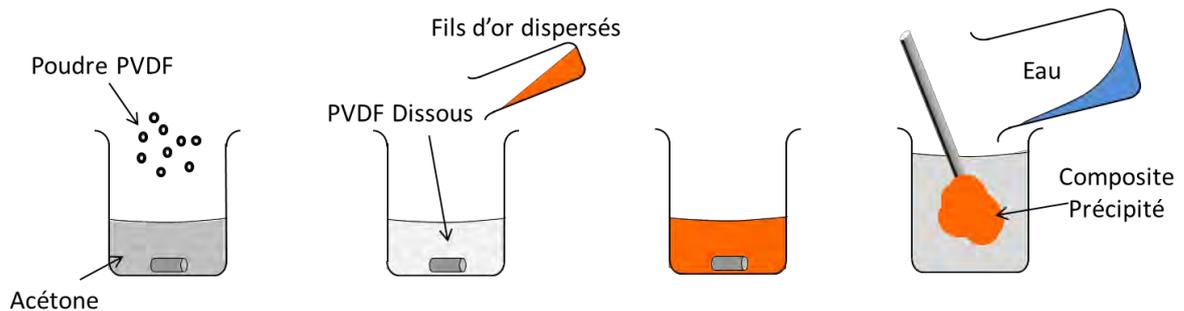


Figure 35 : Mise en œuvre des composites par voie solvant.

Le composite obtenu est séché pour éliminer toute trace de solvant et mis en forme à l'aide d'une presse thermique à une température de 190 °C et une pression de 0,1 MPa. Des échantillons cylindriques minces (pastilles) sont élaborés pour les mesures thermiques et électriques. Des échantillons parallélépipédiques sont élaborés pour les mesures mécaniques. Les pastilles ont un diamètre de 20 mm et une épaisseur comprise entre 200 μm et 400 μm . Les échantillons parallélépipédiques mesurent 10 mm par 40 mm et ont une épaisseur de 100 μm .

Pour des raisons de disponibilité de matière, les échantillons parallélépipédiques n'ont pas été élaborés avec les particules sphériques.

La liste de tous les échantillons élaborés et utilisés pour les analyses dans ce travail se trouve en Annexe 1.

III.2. Morphologie et État de la Dispersion

Les techniques d'imagerie (MEB, tomographie) permettent de qualifier l'état de la dispersion des fils et des particules, tandis que l'analyse thermogravimétrique est utilisée pour quantifier l'état de la dispersion macroscopique par l'évaluation de la fraction volumique de fils/particules dans le PVDF.

III.2.1. Analyse Morphologique par Imagerie

III.2.1.1. Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or

Les composites PVDF-Au NW sont immergés dans l'azote liquide afin d'effectuer une cryofracture pour permettre une observation au MEB. C'est la surface de cette fracture, correspondant à l'intérieur et au milieu de l'échantillon qui sera présentée dans les images suivantes.

Les Figure 36 et Figure 37 montrent l'état de la dispersion des fils dans le PVDF pour deux fractions volumiques différentes, 1,23 % vol et 3,15 % vol respectivement. L'axe gauche-droite correspond à la largeur/diamètre des composites et l'axe haut-bas correspond à la direction de la pression de mise en œuvre.

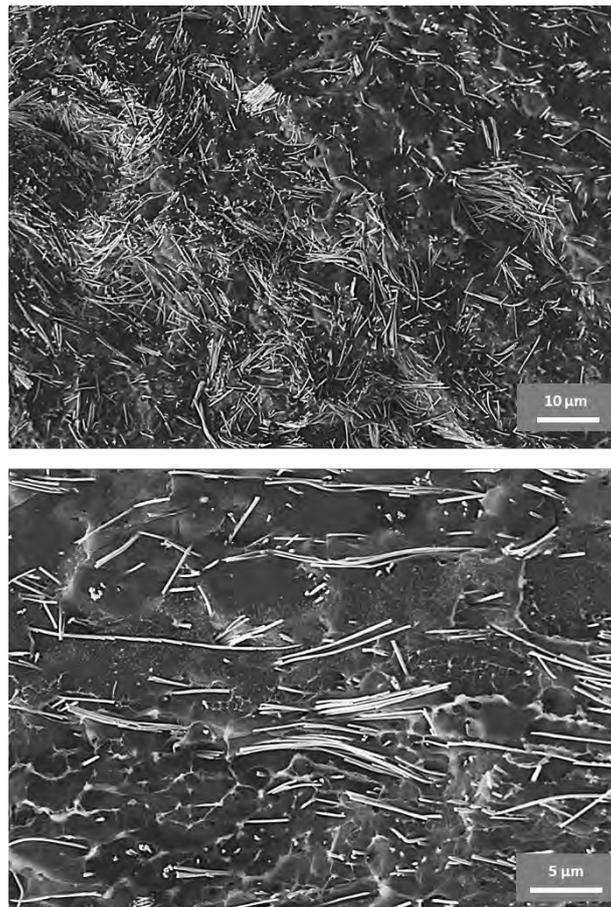


Figure 36 : Images MEB de la dispersion des fils dans un composite PVDF-1,23 %vol Au NW à deux échelles.

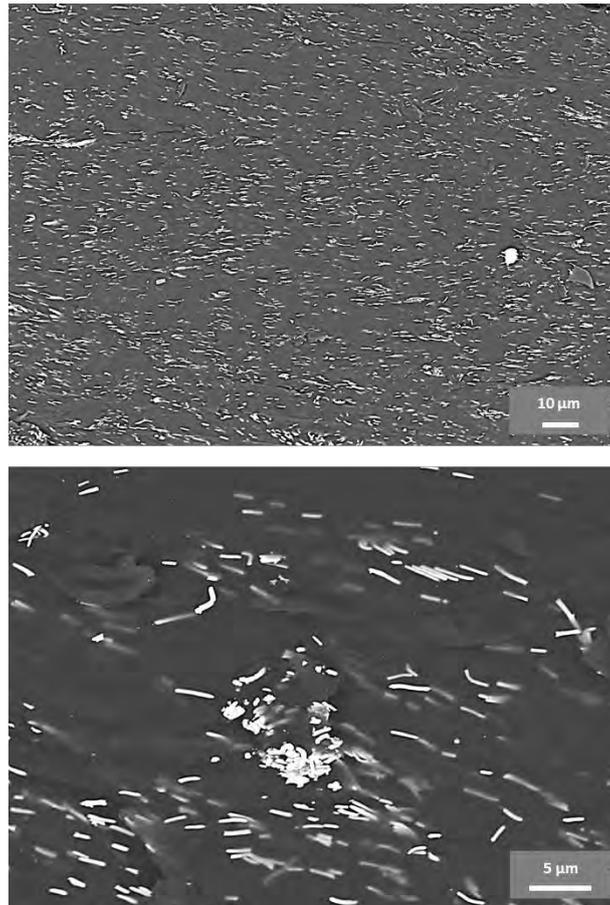


Figure 37 : Images MEB de la dispersion des fils dans un composite PVDF-3,15 %vol Au NW à deux échelles.

Les images montrent une distribution homogène des fils dans la matrice PVDF. Une légère orientation est observée suivant la largeur du composite due à la pression appliquée lors de la mise en œuvre. Quelques regroupements de fils sont visibles sur les images, mais leur présence est minime par rapport aux fils individuels.

Les images MEB permettent de qualifier la dispersion avec une vision en 2D de la coupe, tandis que la tomographie à rayons-X permet de donner une meilleure représentation en 3D de la dispersion des fils d'or dans la matrice PVDF. Un exemple de résultats de tomographie est donné sur la Figure 38 pour un échantillon chargé avec 1,23 % de fils d'or.

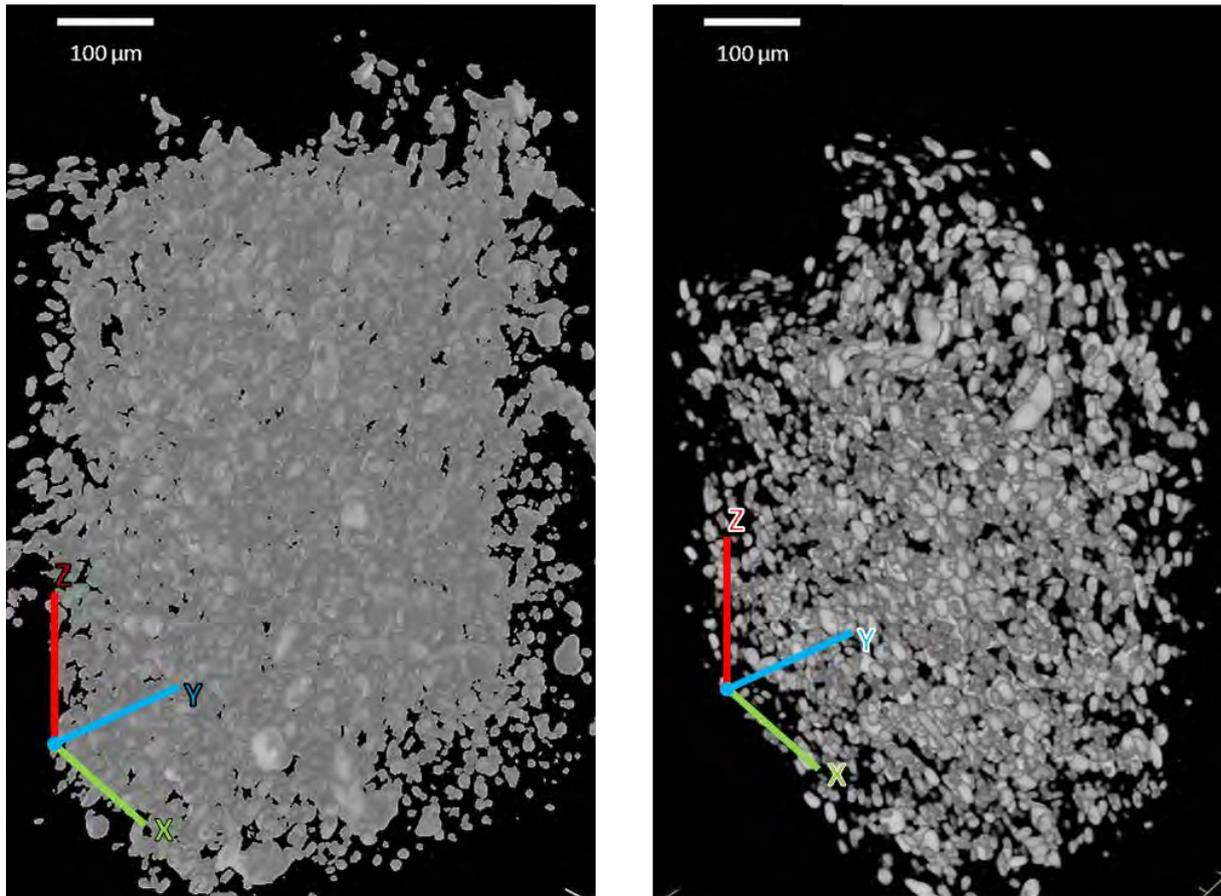


Figure 38 : Images de tomographie-X d'un composite PVDF-1,23 % vol Au NW avec différentes valeurs de contraste.

Les deux images représentent le même échantillon avec deux niveaux de contraste différents pour la reconstruction de l'image. Les fils d'or apparaissent comme étant des ovoïdes. Le diamètre des fils de 200 nm étant plus petit que la résolution de l'image, de $810 \text{ nm.voxel}^{-1}$, cela ne permet pas de reconstruire de façon précise les extrémités de fils.

La longueur des ovoïdes est cependant comparable à celle observée par images MEB. Les deux images montrent une dispersion homogène des fils dans la matrice PVDF dans les trois directions de l'espace sans orientation particulière. La dispersion macroscopique semble être homogène : il n'y a pas de présence de zones de PVDF dépourvu de fils ou, à l'inverse, de larges groupements de fils. Cependant, il est possible que les ovoïdes représentent plusieurs fils regroupés (*bundle*) avec une augmentation du diamètre avec la même longueur). Ce genre d'amas est visible sur la Figure 36 et mais leur présence est minime par rapport aux fils individuels.

La résolution de l'appareil utilisé limite l'interprétation de la dispersion à une analyse qualitative. Une meilleure résolution aurait permis de mettre en évidence la forme des fils et la dispersion dans la matrice PVDF pour faire une analyse quantitative en calculant le taux de charge de fils dans l'échantillon en faisant varier le contraste. En effet, les différents niveaux de contraste donnent une marge d'erreur dans le calcul. Les valeurs obtenues auraient pu alors être comparées aux valeurs trouvées par le biais d'autres techniques comme la thermogravimétrie.

III.2.1.2. Composites PVDF-Particules Sphériques d'Or

Les images de la surface de cryofracture d'un composite PVDF-Au NP sont présentées en Figure 39. De nombreux et petits agrégats, composés de particules de tailles différentes, sont visibles dans le composite. La distribution de ces agrégats dans le PVDF est considérée comme homogène.

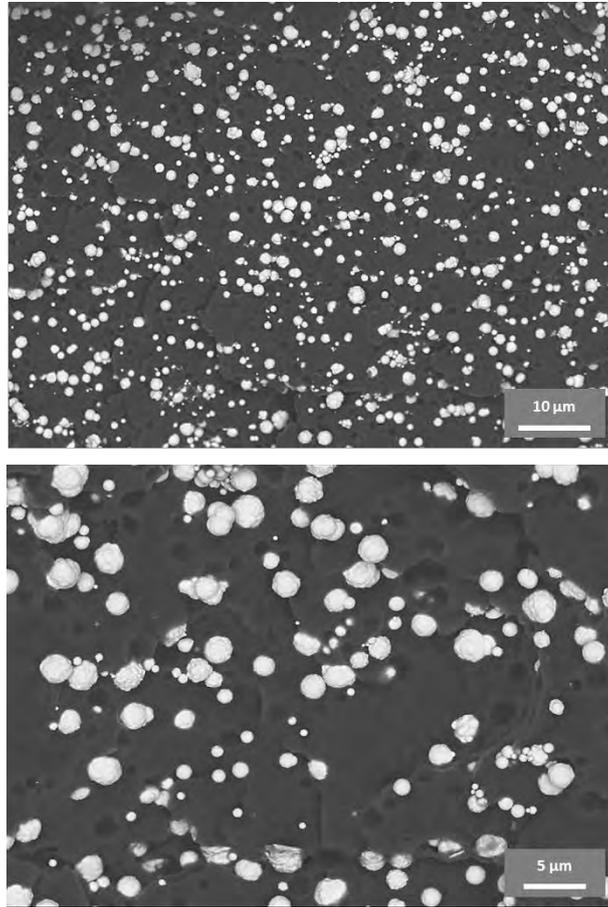


Figure 39 : Images MEB de la dispersion des particules sphériques dans un composite PVDF-15% vol Au NP à deux échelles.

Les techniques d'imagerie permettent d'observer l'état de dispersion des particules d'or dans la matrice. La partie suivante se concentre sur la quantification de l'état de dispersion par le biais de l'analyse thermogravimétrique.

III.2.2. Évaluation Expérimentale de la Fraction Volumique

L'analyse thermogravimétrique est utilisée pour déterminer fraction volumique des composites à travers les profils de dégradation avec la température.

Sur un même composite, l'analyse est effectuée trois fois avec des prélèvements de trois endroits différents de l'échantillon. La disparité entre les valeurs de fraction volumique calculées caractérise la dispersion macroscopique, tandis que la précision des valeurs (comparée à la valeur théorique) caractérise la dispersion microscopique.

Le principe de calcul repose sur la perte de masse subie par l'échantillon lors de la rampe en température. Il est possible de déterminer la fraction massique d'or x_{Au} dans les composites avec la relation:

$$x_{Au}(\% \text{ mass}) = \frac{r_{comp} - r_{PVDF}}{1 - r_{PVDF}} \times 100 \quad (\text{III-1})$$

$$r_{comp} = \frac{m_{comp}^f}{m_{comp}^i}$$

$$r_{PVDF} = \frac{m_{PVDF}^f}{m_{PVDF}^i}$$

Les indices i et f indiquent respectivement les masses initiale et finale, l'indice $comp$ indique la masse des composites et l'indice $PVDF$ la masse de PVDF pur. La conversion de fraction massique à la fraction volumique s'effectue avec la relation :

$$p_{Au}(\% \text{ vol}) = \frac{\frac{x_{Au}}{\rho_{Au}}}{\frac{x_{Au}}{\rho_{Au}} + \frac{1 - x_{Au}}{\rho_{PVDF}}} \times 100 \quad (\text{III-2})$$

Les valeurs de la masse volumique de l'or et du PVDF sont notées ρ_{Au} et ρ_{PVDF} et sont prises respectivement à $19\,300 \text{ kg.m}^{-3}$ et $1\,780 \text{ kg.m}^{-3}$.

III.2.2.1. Profil de Dégradation du PVDF

Le thermogramme du PVDF, présenté dans la Figure 40, permet de déterminer le profil de dégradation du PVDF avec la température pour deux échantillons différents.

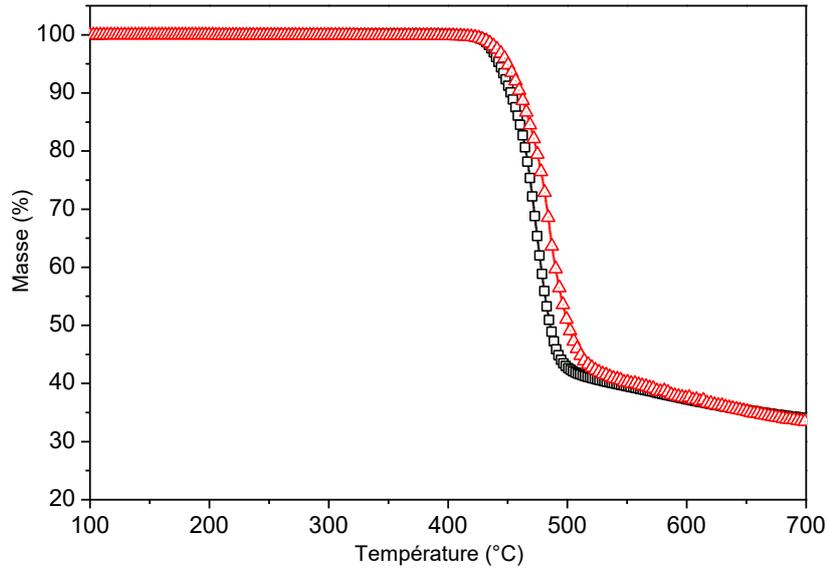


Figure 40 : Profil de dégradation du PVDF en température.

La dégradation du PVDF commence à 400 °C, avec une diminution franche de la masse de 60 %. Cette dégradation brusque se termine à 520 °C, avec une perte de la masse atteignant environ 70 %.

Le PVDF ne se dégrade pas complètement sous flux d'azote et l'évolution après 500 °C est considérée comme négligeable vis-à-vis de cette dégradation principale. Un résidu, r_{PVDF} , peut donc être évalué et est égal à 38,6 % massique à une température de 625 °C. Pour évaluer la fraction volumiques des composites, toutes les valeurs seront relevées à cette température.

III.2.2.2. Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or

Le profil de dégradation des composites avec la température est présenté dans la Figure 41 pour différentes fractions volumiques de fils d'or.

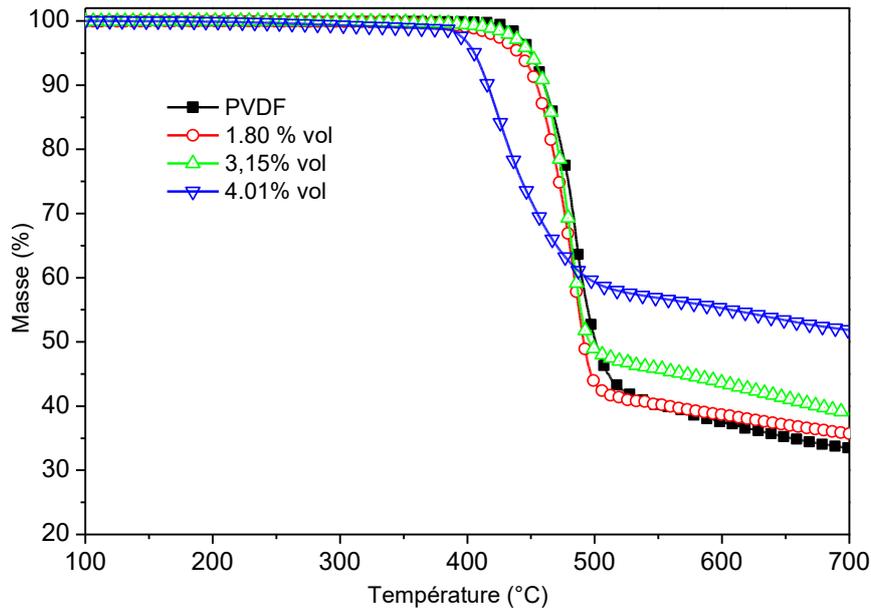


Figure 41 : Profils de dégradation du composite PVDF-Au NW à différentes fractions volumiques.

La température de début de dégradation du PVDF dans les composites est décalée vers les plus faibles valeurs avec la fraction volumique croissante de fils. Cela résulte de la conductivité thermique des deux matériaux ; celle de l'or ($314 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) étant bien supérieure à celle de la matrice PVDF ($0,18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Par conséquent, pour des fractions volumiques plus élevées, la répartition de la chaleur est plus efficace et la dégradation du PVDF dans un composite se produit alors plus tôt.

Les fractions volumiques théoriques et expérimentales sont répertoriées dans le Tableau 2.

Fraction Volumique Au NW Théorique (%)	Fraction Volumique Au NW Calculée (% vol)	Moyenne et Écart-Type	Écart à la Valeur Théorique (%)
1,39	1,64	$1,51 \pm 0,12$	8,5
	1,48		
	1,40		
3,15	2,34	$2,91 \pm 0,67$	7,6
	2,74		
	3,64		
4,98	5,20	$4,80 \pm 0,48$	3,6
	4,27		
	4,92		

Tableau 2 : Détermination de la fraction volumique des composites PVDF-Au NW.

Les valeurs calculées présentent un faible écart-type pour les trois composites, traduisant une bonne dispersion macroscopique. Cependant, la valeur de la fraction volumique calculée présente un écart avec la valeur théorique entre 3,6 et 8,5 % suivant le composite, traduisant l'état moins optimal de la dispersion microscopique. Il est possible d'avoir quelque agrégats de fils qui augmentent ou diminuent la fraction volumique apparente selon l'endroit où l'échantillon d'ATG a été prélevé.

Cependant, l'écart avec la valeur théorique reste faible (car inférieur à 10 %) et diminue avec la fraction volumique croissante.

Les mesures de conductivité électrique permettent également d'estimer la qualité de la dispersion des fils submicroniques d'or dans le PVDF et seront abordées par la suite.

III.2.2.3. Composites PVDF- Particules Sphériques d'Or

La dégradation en température de composites PVDF-Au NP pour différentes fractions volumiques est présentée dans la Figure 42. Les fractions volumiques théoriques et expérimentales sont données dans le Tableau 3.

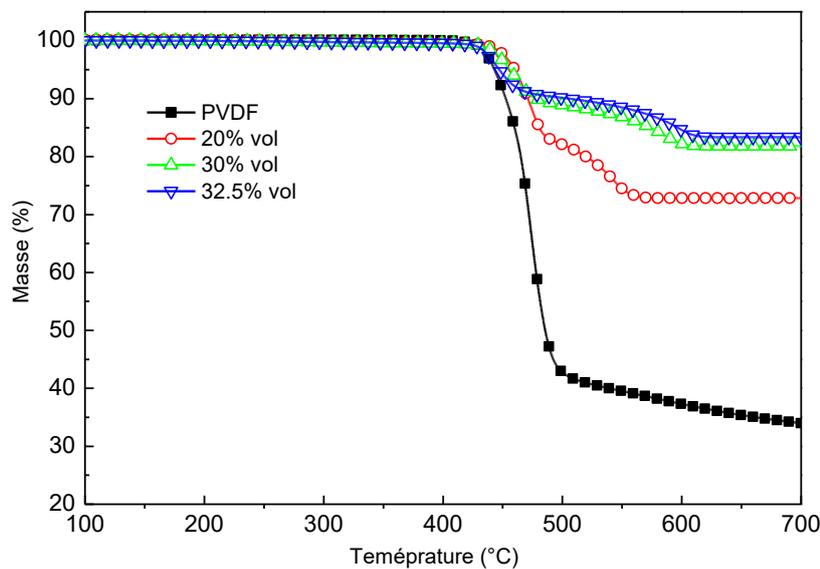


Figure 42 : Profils de dégradation du composite PVDF-Au NP à différentes fractions volumiques.

Fraction Volumique Au NP Théorique (%)	Fraction Volumique Au NP Calculée (% vol)	Moyenne et Écart-Type	Écart à la Valeur Théorique (%)
20	13,79	17,43 ± 3,58	12,9
	20,96		
	17,55		
30	22,13	24,88 ± 3,17	17,1
	28,35		
	24,15		
32,5	24,18	29,01 ± 4,31	10,7
	30,40		
	32,45		

Tableau 3 : Détermination de la fraction volumique des composites PVDF-Au NP.

Dans le cas des particules sphériques, les valeurs calculées présentent un écart-type plus élevé, ce qui traduit une dispersion macroscopique moins optimale. Ce phénomène est plus accentué pour des composites plus chargés. La précision moins optimale peut être due à la formation d'agrégats dans le

composite, dépendant de l'endroit où les échantillons d'ATG sont prélevés. L'étude du comportement des composites avec la température est approfondie avec l'analyse calorimétrique.

III.2.3. Comportement Thermique

Les composites ont été analysés en calorimétrie diatherme afin de déterminer l'influence des fils d'or sur le comportement thermique de la matrice PVDF. La vitesse de rampe est de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en montée et en descente. La gamme de température est de -100 à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III.2.3.1. PVDF

L'analyse calorimétrique diatherme du PVDF est présentée sur la Figure 43.

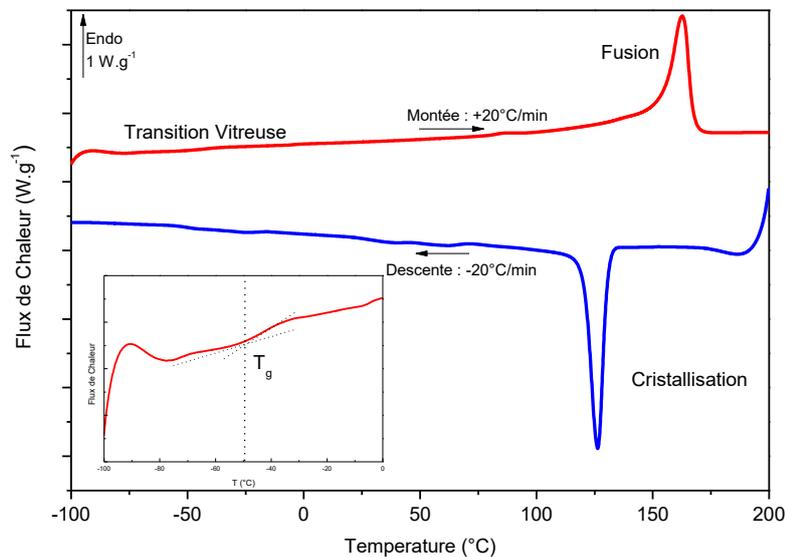


Figure 43 : Thermogramme ACD de PVDF seul (montée et descente à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 2^{ème} passage). (Insert : Détermination de la valeur de T_g).

Le thermogramme en montée montre un pic de fusion à $162\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un taux de cristallinité peut être calculé à partir de l'enthalpie de fusion ΔH_f déterminé ici à $34,1\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. L'enthalpie de fusion théorique du PVDF 100 % cristallin ΔH_{∞} étant égale à $104,6\text{ J}/\text{g}^{115}$, le taux de cristallinité du PVDF étudié est de 32,5 %. La transition vitreuse est peu visible et très peu résolue mais peut être déterminée à partir de l'insert : elle se situe aux alentours de $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette valeur est en accord avec celle donnée par la littérature : $-41^{\circ}\text{C}^{116,117}$. Le thermogramme en descente montre un pic de cristallisation à $127\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III.2.3.2. Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or

Les Figure 44 et Figure 45 montrent respectivement les différents passages en montée et en descente de température pour les composites chargés avec des fils submicroniques d'or.

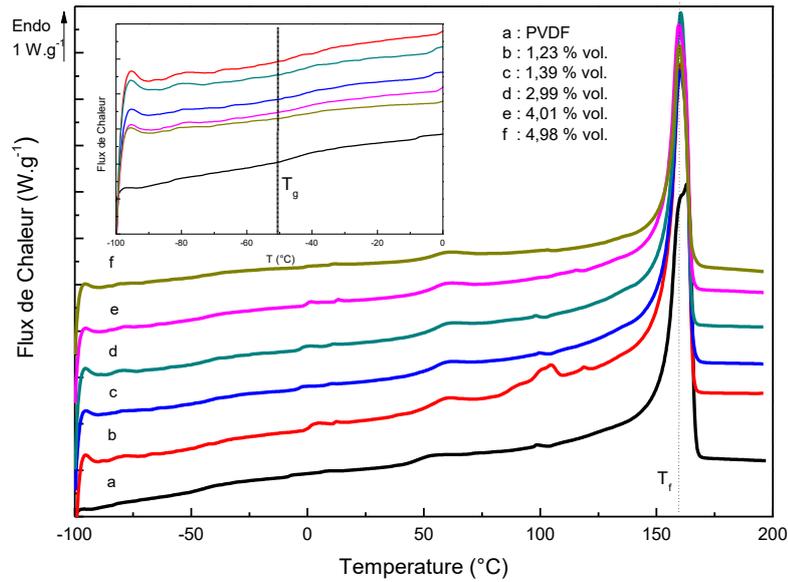


Figure 44 : Thermogrammes des composites PVDF-Au NW obtenus par ACD en montée en température (+20 °C.min⁻¹, 2^{ème} passage). (Insert : Détermination de la valeur de T_g).

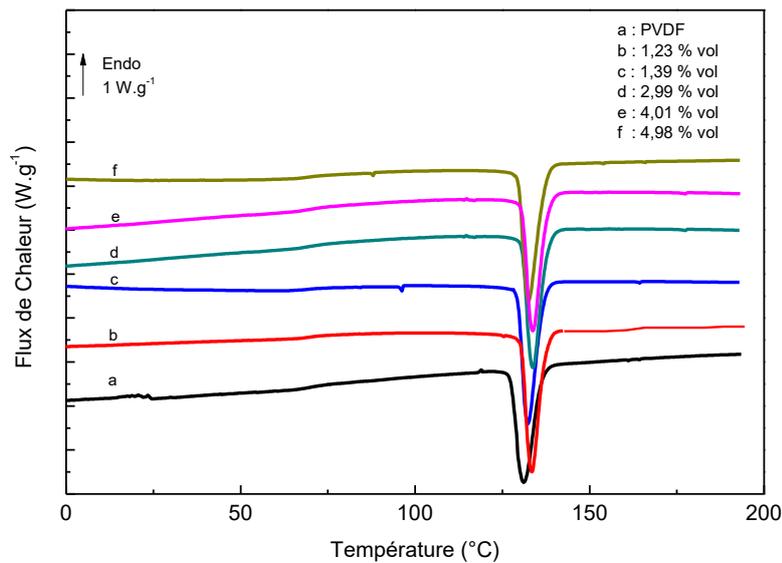


Figure 45 : Thermogrammes des composites PVDF-Au NW obtenus par ACD en descente en température (+20 °C.min⁻¹, 2^{ème} passage).

La température de transition vitreuse, T_g, du PVDF (présentée en insert dans la Figure 44) se situe aux alentours de -50 °C et peut être considérée comme étant indépendante de la fraction volumique de fils submicroniques d'or.

La température de fusion T_f est indépendante de la fraction volumique et se situe à 162 °C (cf. Figure 44). L'évolution de la cristallinité, calculée à partir de l'aire sous le pic centré sur 130 °C, est présentée en Figure 46.

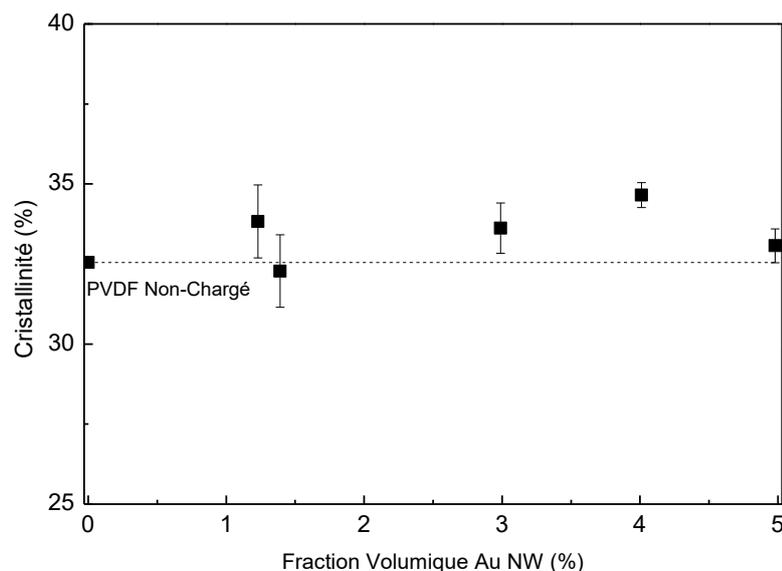


Figure 46 : Évolution de la cristallinité en fonction de la fraction volumique de Au NW.

Le taux de cristallinité, de 32,5 %, reste indépendant de l'ajout des fils d'or. La morphologie du PVDF ne semble pas être modifiée par la présence des fils d'or, contrairement aux composites poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène) [P(VDF-TrFE)]-fils submicroniques d'or, où la cristallinité a tendance à diminuer avec la fraction volumique¹¹⁸. La différence de structure cristalline entre les deux polymères est à l'origine de ce comportement : dans le P(VDF-TrFE), la formation des cristallites (organisées en lamelles cristallines parallèles) est inhibée et leur nombre diminue tandis que les cristallites du PVDF (organisées en sphérolites) semblent être plus stables. Il est possible que l'ajout des fils d'or provoque une réorganisation des cristallites de PVDF en taille ou en conformation et que cela influe sur la phase amorphe qui l'entoure.

En effet, un événement endothermique est également observé autour de 50 °C. Cet événement est située à une température trop faible pour être un phénomène de pré-fusion, généralement observé au-delà de 60 °C dans le PVDF¹¹⁷, mais a déjà été reporté dans plusieurs travaux^{116,119}. Il est associé à une réorganisation des chaînes de polymères dans les zones autour des cristallites. Il sera noté par la suite α_c . L'évolution de la température de cet événement en fonction de la fraction volumique de fils submicroniques d'or est présentée en Figure 47.

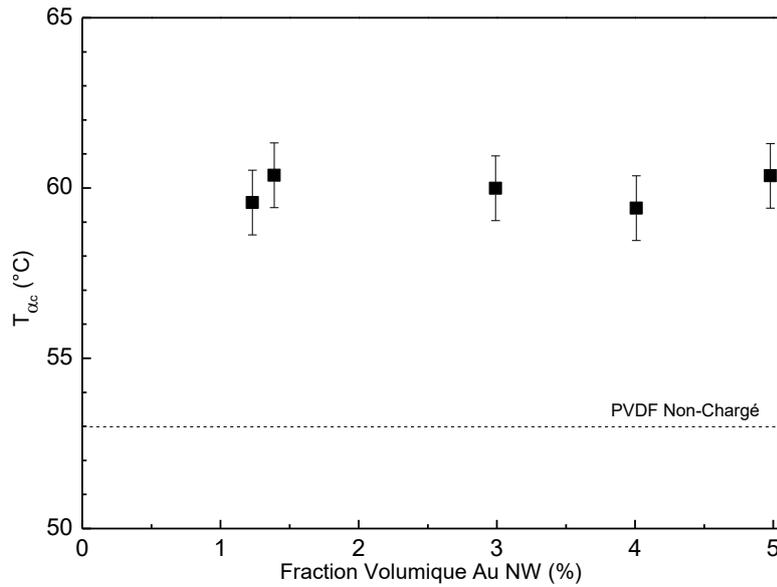


Figure 47 : Évolution de la température de la transition α_c en fonction de la fraction volumique de Au NW.

L'ajout des fils d'or augmente la température de cet évènement d'environ 15 °C comparativement au PVDF seul. Les fils submicroniques d'or limitent la mobilité des chaînes à l'interface entre les cristallites et la phase amorphe. Le fait que la température de cet évènement ne varie pas avec la fraction volumique croissante de fils d'or est cohérent avec le comportement de la cristallinité présenté précédemment : la quantité de cristallites n'est pas modifiée, il n'y a donc pas de création de nouvelles interfaces et l'effet des fils submicroniques d'or est limité aux interfaces déjà existants.

III.2.3.3. Composite PVDF-Particules Sphériques d'Or

Les thermogrammes dans Figure 48 et Figure 49 montrent les différents passages en montée et descente en température pour les composites chargés avec des particules sphériques d'or.

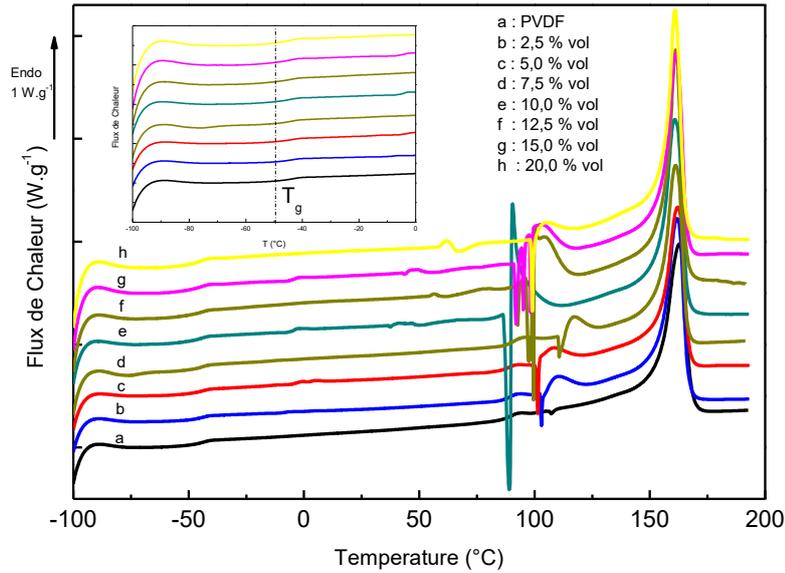


Figure 48 : Thermogrammes de composites PVDF-Au NP obtenus par ACD en montée en température (+20 °C/min, 2ème passage). Insert : Détermination de la valeur de T_g.

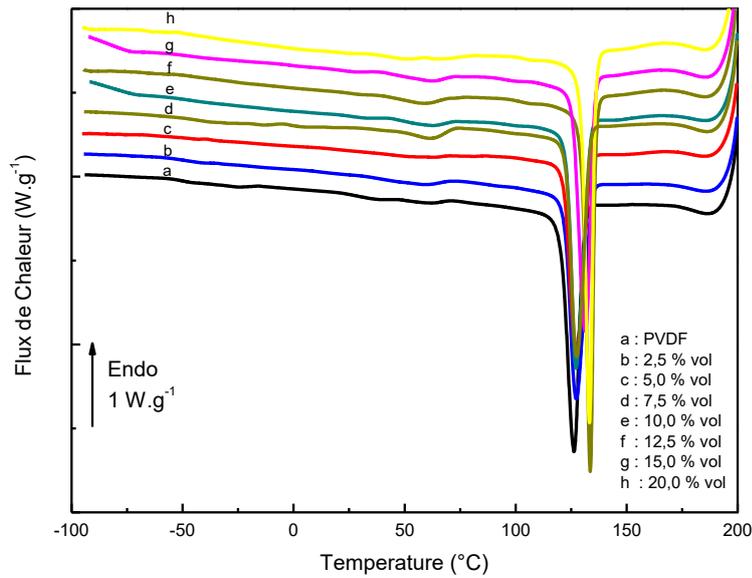


Figure 49 : Thermogrammes de composites PVDF-Au NP obtenus par ACD en descente en température (-20 °C/min, 2ème passage).

La transition vitreuse T_g du PVDF est plus marquée sur les thermogrammes (insert de la Figure 48) et se situe à -50 °C. Elle ne varie pas en température avec l'ajout des particules sphériques.

Les thermogrammes en montée en température ne présentent pas de transition autour de 50 °C contrairement à ce qui a été observé pour les composites chargés en fils submicroniques. La forme sphérique des particules n'a donc pas d'incidence sur la structure de la phase amorphe autour des cristallites du PVDF.

La température de fusion ne varie pas avec le taux de particules, comme en témoigne le pic exothermique centré à 163 °C de la Figure 49, mais les thermogrammes présentent des pics endothermiques diffus aux alentours de 100 °C. Déjà observés dans la littérature, ces pics sont associés à un phénomène de pré-fusion¹¹⁷.

Pour évaluer le taux de cristallinité des composites, l'aire des pics de cristallisation est utilisée. La Figure 50 montre l'évolution de la cristallinité des composites avec le taux de particules sphériques Au.

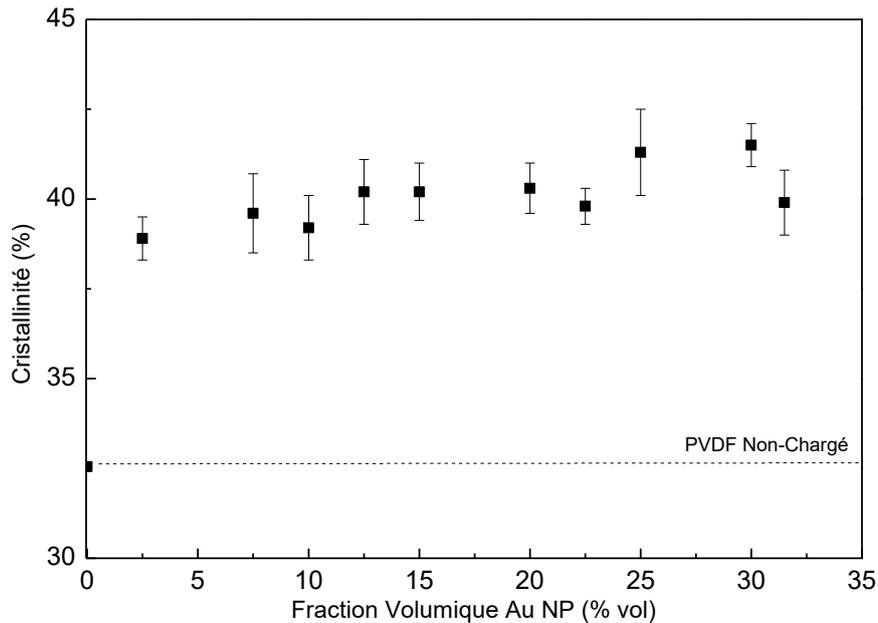


Figure 50 : Évolution du taux de cristallinité en fonction de la fraction volumique de Au NP.

Contrairement aux fils d'or, l'ajout des particules a une influence sur la cristallinité du PVDF, qui augmente de 8% dans les composites par rapport au PVDF seul. En effet, la valeur de la cristallinité fluctue autour de 40 (± 5 %) pour des composites chargés en particules d'or contre 32,5 % pour le PVDF non-chargé. Les particules semblent donc jouer un rôle de site de germination, augmentant la quantité de phase cristalline dans le composite.

L'étude thermique montre que la température de transition vitreuse n'est pas modifiée: la phase amorphe libre du PVDF n'est influencée, ni par la présence des fils submicroniques d'or ni par la présence des particules sphériques. L'effet de la morphologie est clairement mis en évidence par le biais de la cristallinité : elle est inchangée pour les composites chargés en fils submicroniques tandis que pour les composites chargés en particules sphériques, elle augmente. Les particules sphériques favorisent la cristallinité.

Il faut noter que les composites ont été sollicités uniquement en température avec une rampe de 20 °C.min⁻¹. Le comportement des différentes phases du PVDF et l'influence des fils ou des particules sphériques sont liés uniquement à la mobilité des chaînes apportée par l'énergie thermique. La

partie suivante présente le comportement mécanique des composites avec une sollicitation couplée en mécanique (torsion rectangulaire) et en température.

III.2.4. Comportement Mécanique

III.2.4.1. PVDF

Le comportement mécanique du PVDF a été analysé par analyse mécanique dynamique, suivant le protocole de mesure présenté dans la partie II.5.

Les modules conservatif G' et dissipatif G'' pour le PVDF sont présentés dans la Figure 51. La courbe avec des carrés représente les modules après avoir effectué un recuit du polymère pendant 30 min à 35 °C.

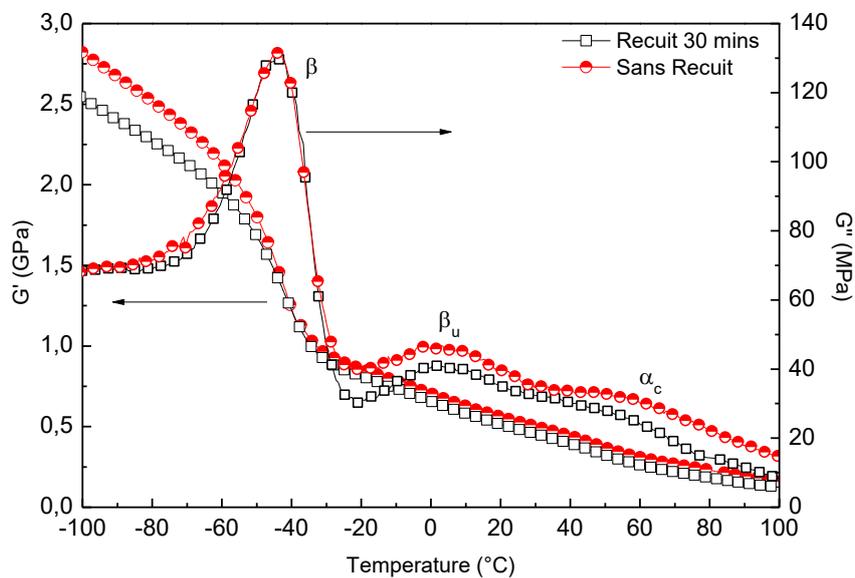


Figure 51 : Évolution du module mécanique conservatif G' et dissipatif G'' du PVDF en torsion rectangulaire.

Tout d'abord, une diminution globale des modules G' et G'' dans le domaine de la température étudié est observée après le recuit en température, comme observé dans la Figure 51. Ensuite, plusieurs relaxations sont observées, avec ou sans recuit. La principale, notée β , correspond à la manifestation mécanique de la transition vitreuse de la phase amorphe libre du PVDF. La valeur de la température au maximum du pic de pertes d'énergie mécanique (courbe G'') est de -47 °C, en accord avec la valeur trouvée par analyse calorimétrique (cf. Figure 43).

La relaxation observée vers 0 °C, notée β_u , est la manifestation mécanique de la transition vitreuse dite « haute », ou *upper glass transition*, par opposition à la transition vitreuse « classique », ou *lower glass transition*. Plusieurs travaux ont déjà observé cette composante haute température de la transition vitreuse^{116,119,120}. La transition a pour origine des mouvements de chaînes de la phase amorphe contrainte par la présence des cristallites.

La relaxation α_c , observée autour de 50 °C, correspond à la manifestation mécanique de l'interface entre les cristallites et la phase amorphe. Elle sera discutée de façon plus détaillée par la suite. Le recuit de 35 °C pendant 30 min permet par ailleurs d'augmenter sa résolution.

III.2.4.1. Composite PVDF-Fils Submicroniques d'Or

La partie conservative du module mécanique, G' , pour le PVDF seul et les composites chargés est présentée sur la Figure 52.

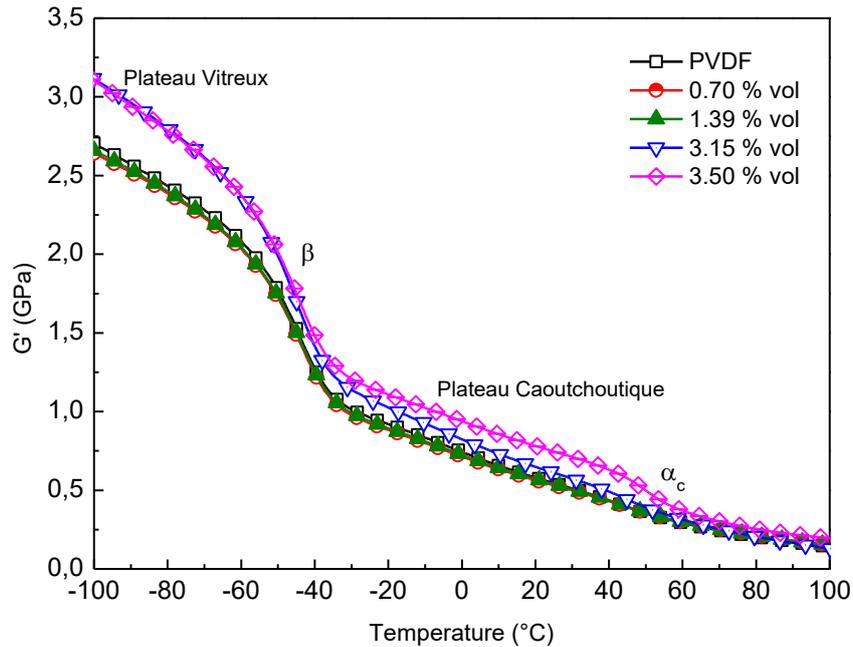


Figure 52 : Évolution du module mécanique conservatif G' pour composites PVDF-Au NW

Les fils renforcent les propriétés mécaniques de la matrice PVDF. À température ambiante, pour un composite chargé à 3,50 % vol en fils d'or, le module G' augmente de 30 % par rapport à la valeur du PVDF seul. La relaxation β , associée à la transition vitreuse de la phase amorphe libre du PVDF, apparaît entre -50 °C et -40 °C, délimitant les domaines vitreux et caoutchoutique, respectivement en-dessous et au-dessus de cette température. Une seconde chute du module est observée entre 50 °C et 60 °C, correspondant à la relaxation α_c .

L'augmentation de G' est différente dans le domaine caoutchoutique et dans le domaine vitreux,. La Figure 53 illustre de façon plus précise la variation de la valeur de G' dans ces domaines, à $T_\beta - 25^\circ\text{C}$ et à $T_\beta + 25^\circ\text{C}$ (T_β étant la température au maximum du pic de la relaxation β).

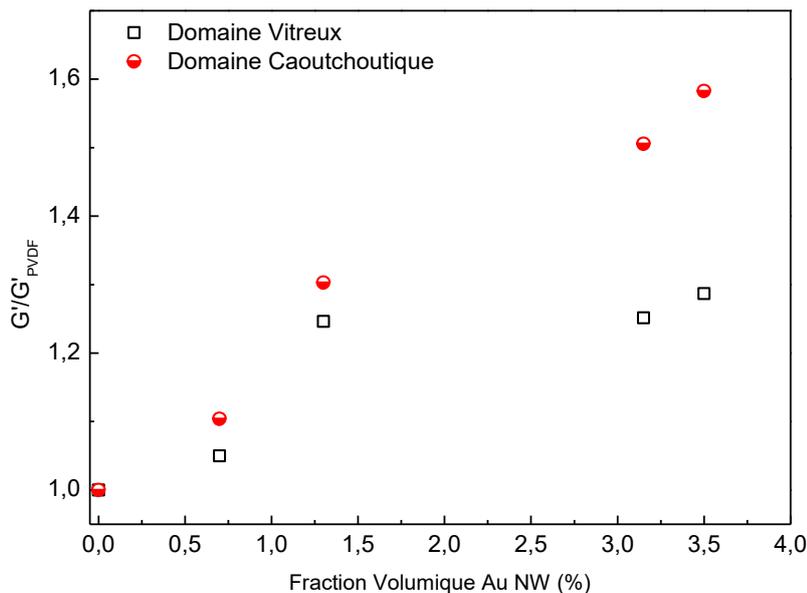


Figure 53 : Évolution de G' dans les domaines vitreux ($T_{\beta}-25^{\circ}$) et caoutchoutique ($T_{\beta}+25^{\circ}$) des composites PVDF-Au NW, normalisée au G' du PVDF pur.

L'augmentation est plus importante dans le domaine caoutchoutique (G' augmente de 31% entre le PVDF et le PVDF-3,50 %vol Au NW) que dans le domaine vitreux (G' augmente de 25% entre le PVDF et le PVDF-3,50 %vol Au NW), et est encore plus marquée lorsque la fraction volumique en fils augmente. Dans le domaine vitreux, les liaisons physiques entre les chaînes du PVDF limitent l'effet des fils submicroniques d'or tandis que dans le domaine caoutchoutique, les fils jouent le rôle de nœuds topologiques dans la phase amorphe du PVDF.

L'analyse mécanique avec les composites chargés en particules d'or n'a pas été effectuée, mais des études ont montré que l'augmentation du module G' est plus importante avec les charges à haut facteur de forme comparée à des particules sphériques¹²¹.

L'influence des fils d'or sur les différentes relaxations est mieux résolue à travers le module dissipatif G'' , présenté en Figure 54.

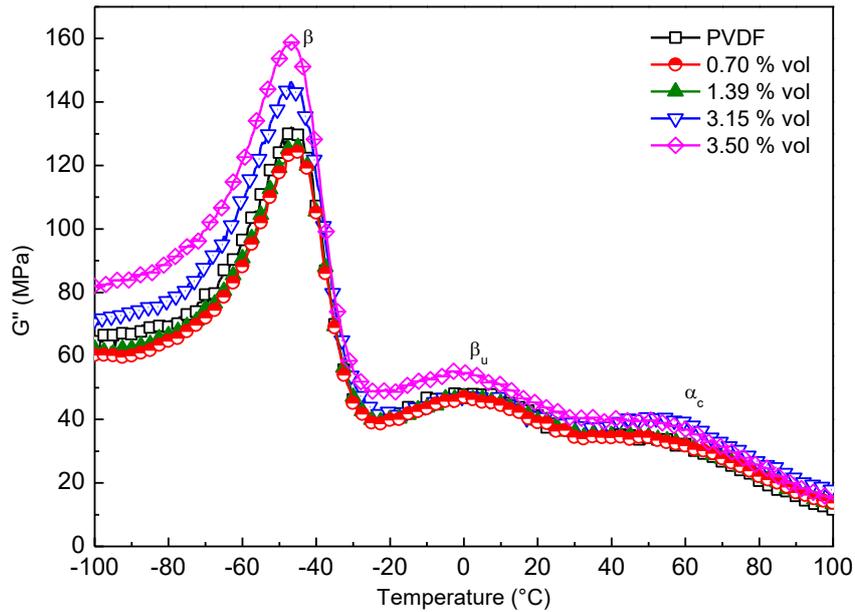


Figure 54 : Évolution du module mécanique dissipatif G'' pour composite PVDF-Au NW.

La valeur de G'' augmente avec la fraction volumique de fils submicroniques d'or grâce à l'augmentation du coefficient de friction entre les fils et la matrice. Cette augmentation est plus importante dans le domaine vitreux du PVDF, contrairement au module conservatif G' . Pour le PVDF pur et le composite PVDF-3,50 % vol Au NW, G'' augmente de 35% à une température de -100 °C et de 30% à une température de 25 °C. Dans le domaine vitreux, les fils sont « figés » dans la matrice PVDF du fait des liaisons physiques supplémentaires entre les chaînes; l'énergie dissipée est plus grande que dans la matrice PVDF à l'état caoutchoutique.

Les analyses thermiques et mécaniques ont permis d'identifier différentes relaxations : les phénomènes intervenants dans chacune des relaxations sont détaillés dans la partie suivante.

Relaxation β

La relaxation β représente la manifestation mécanique de la transition vitreuse de la phase amorphe libre du PVDF. L'ajout des fils submicroniques n'influe pas sur la température de cette relaxation, mesurée à -47 °C, en bon accord avec l'analyse calorimétrique. La température maximale de cette relaxation est présentée dans le Tableau 4.

Taux de Fils Au (% volumique)	T_{β} (°C)
0	-46,9
0,70	-47,1
1,30	-47,2
3,15	-46,9
3,50	-47,5

Tableau 4 : Température au maximum de la relaxation β de la partie dissipative du module mécanique G'' .

La température T_{β} n'est pas affectée par l'ajout des fils submicroniques d'or. L'évolution de l'aire sous les pics, normalisée à celle du PVDF seul, avec la fraction volumique de fils submicroniques d'or est présentée en Figure 55.

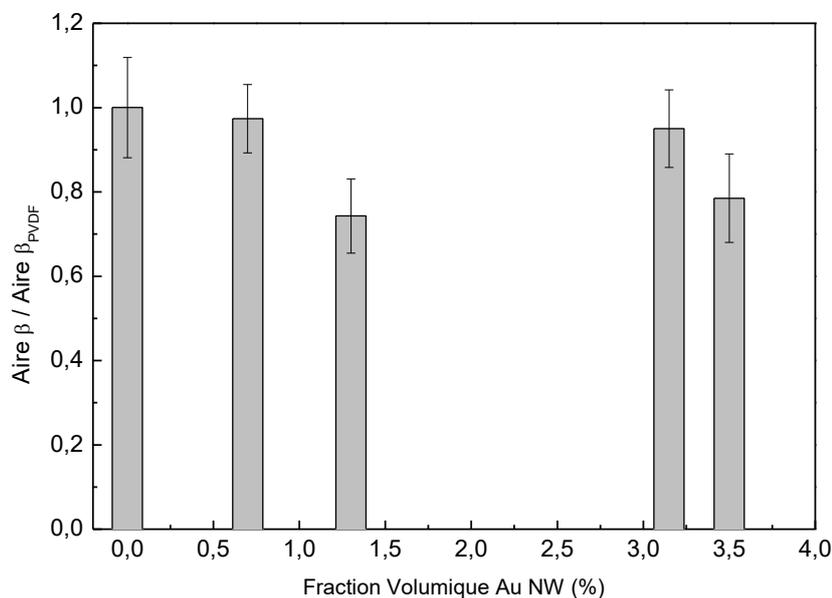


Figure 55 : Évolution de l'aire sous le pic pour relaxation β .

Cette évolution montre une diminution d'environ 20% avec la fraction volumique de fils submicroniques d'or. L'aire sous le pic de G'' de la relaxation β caractérise l'énergie dissipée dans le composite lors de la transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La diminution implique que la mobilité des chaînes de la phase amorphe libre est réduite par l'ajout des fils submicroniques d'or.

Relaxation β_u

La relaxation β_u correspond à la manifestation mécanique de la transition vitreuse de la phase amorphe contrainte du PVDF (par la proximité avec les cristallites). Ici, aucune variation de la température du pic ou de l'aire sous la courbe n'est observée. Une hypothèse peut expliquer ce phénomène : la quantité de fils présente dans la matrice est insuffisante pour influencer sur la mobilité de cette phase avec le taux de cristallinité du PVDF (32,5 %). Il est possible de supposer que pour des taux de cristallinité plus élevés, cette phase soit plus influencée par la présence des fils submicroniques d'or.

Relaxation α_c

La relaxation α_c est la manifestation mécanique de la réorientation des chaînes à la surface des cristallites. Elle est à distinguer de la relaxation α , qui concerne seulement une partie de la phase amorphe libre qui est perturbée par la présence des cristallites tandis que la relaxation α_c représente l'interface entre les cristallites et la phase amorphe.

La Figure 56 montre l'évolution de G' et G'' avec le taux de charges dans la gamme de température de la relaxation α_c .

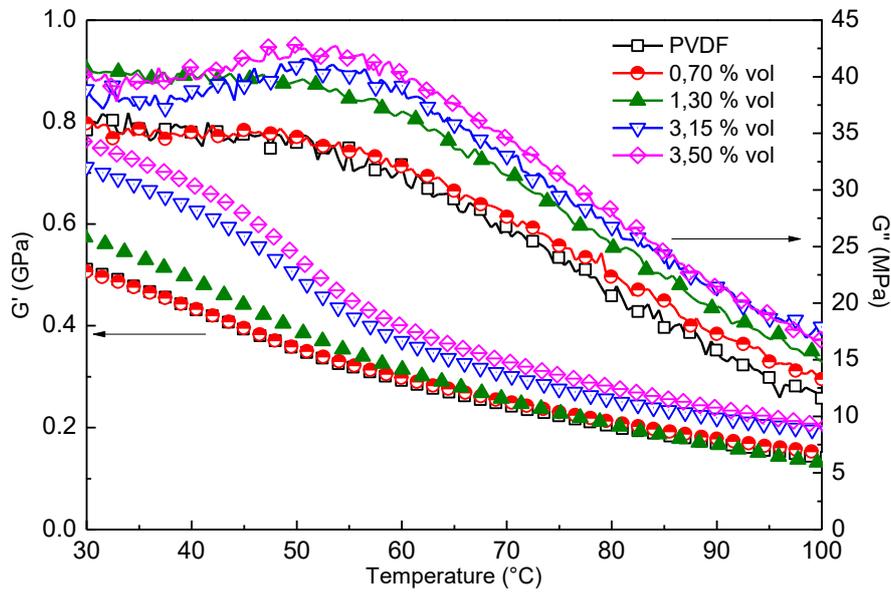


Figure 56 : Évolution de G' et G'' pour la relaxation α_c des composites PVDF-Au NW.

Une augmentation dans les valeurs de G' traduit une rigidification de la matrice PVDF par les fils submicroniques d'or. Les températures au maximum de chaque pic ont été relevées et sont reportées dans la Figure 57.

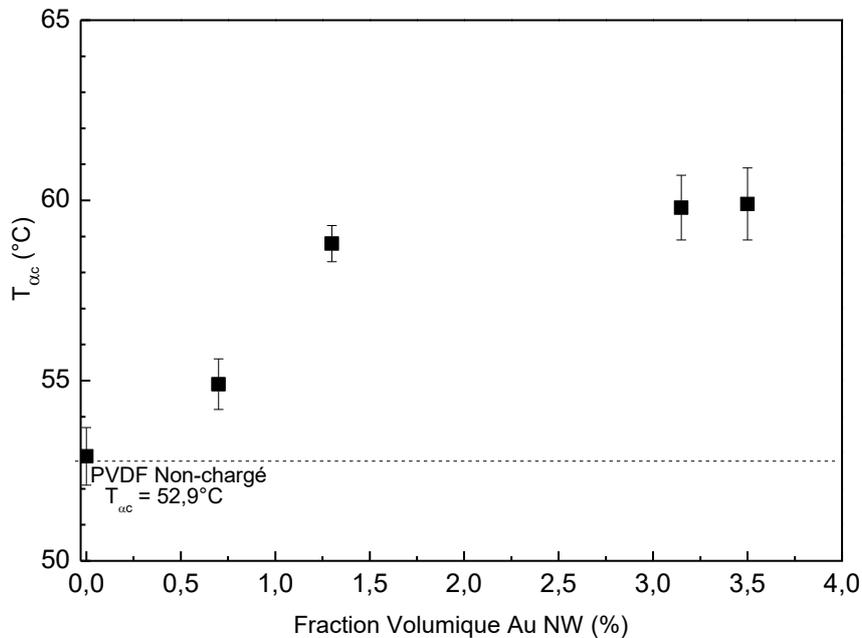


Figure 57 : Évolution de la température au maximum du pic de la relaxation α_c en fonction de la fraction volumique de Au NW.

La température de la relaxation augmente avec la fraction volumique de fils submicroniques d'or, passant de 55 à 60 °C. Le même comportement est observé pour les échantillons analysés en calorimétrie (cf. Figure 47). Il a été montré précédemment que contrairement aux particules sphériques, le taux de cristallinité n'est pas influencé par la présence des fils submicroniques d'or. Cependant, il est possible que le comportement de la relaxation α_c reflète la modification structurale subie par la phase cristalline.

En effet, un étirement d'un film de PVDF cristallisé en phase α oriente les cristallites dans la direction de l'étirement et détruit la structure sphérolitique¹²². Une sollicitation en torsion peut alors provoquer un réarrangement des cristallites dans la structure sphérolitique et par conséquent réduire la mobilité des chaînes de PVDF à l'interface cristallite-phase amorphe, qui se retrouvent doublement contraintes par les cristallites et la présence des fils submicroniques d'or.

De plus, un recuit à 35 °C (au-dessus de la relaxation β_u) permet d'augmenter la résolution de la relaxation α_c ; cela implique que le phénomène de la réorganisation structurale est accentué par l'augmentation de la mobilité moléculaire de la phase amorphe contrainte.

Un schéma possible de la dispersion des fils d'or dans la matrice PVDF est présenté en Figure 58. Les différentes phases du PVDF (avec la structure sphérolitique) sont également représentées. Les fils d'or sont dispersés dans la phase amorphe libre du PVDF et jouent le rôle de renfort mécanique.

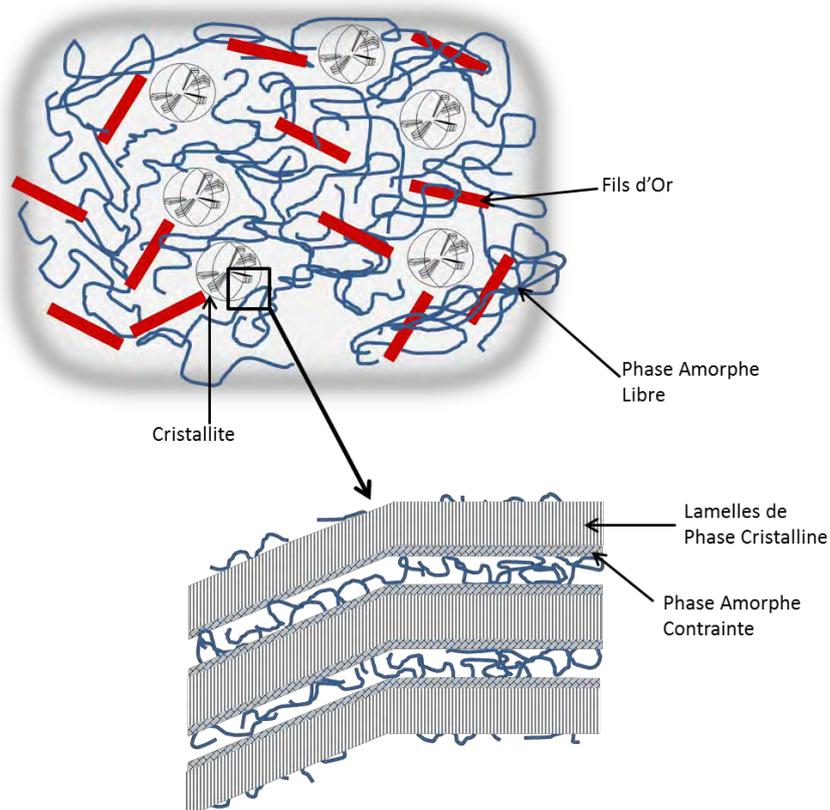


Figure 58 : Dispersion des fils d'or dans le PVDF (Adapté de ¹²³).

Le renforcement mécanique de la matrice PVDF par la présence des fils est mis en évidence par le module mécanique G' . L'influence des fils sur la relaxation α_c permet de mettre en évidence le réarrangement des chaînes de PVDF à l'interface amorphe-cristal. Cela est également confirmé par analyse calorimétrique, où un déplacement vers les plus hautes températures de la température au maximum des pics associés à cette transition est observé.

L'état de la dispersion des fils submicroniques d'or peut également être qualifié par la conductivité électrique, notamment par le biais du phénomène de la percolation électrique, présentée dans la partie suivante.

III.2.5. Seuil de Percolation Électrique

III.2.5.1. Composite PVDF-Fils Submicroniques d'Or

Le comportement de la conductivité électrique statique du PVDF seul et des composites chargés en fils d'or est présenté en Figure 59.

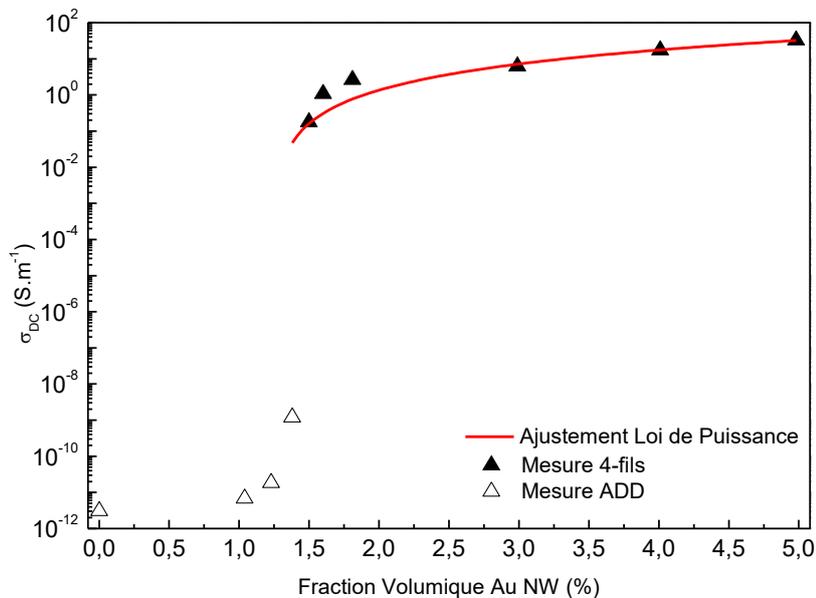


Figure 59 : Comportement de la conductivité électrique avant et après le seuil de percolation en fonction de la fraction volumique en fils Au.

Un saut de l'ordre de 9 décades est observé dans les valeurs de la conductivité, passant de $10^{-11} S.m^{-1}$ à $10^{-2} S.m^{-1}$ en augmentant la fraction volumique de fils submicroniques d'or de 1,23% à 1,38 %vol. Cette observation est caractéristique du phénomène de la percolation électrique. Le seuil de percolation électrique, p_c , est déterminé à 1,33 % vol avec une valeur de conductivité maximale atteignant $40 S.m^{-1}$. La Figure 60 représente l'ajustement mathématique des points expérimentaux par une loi de puissance⁷¹, avec $\sigma = \sigma_0 (p-p_c)^t$.

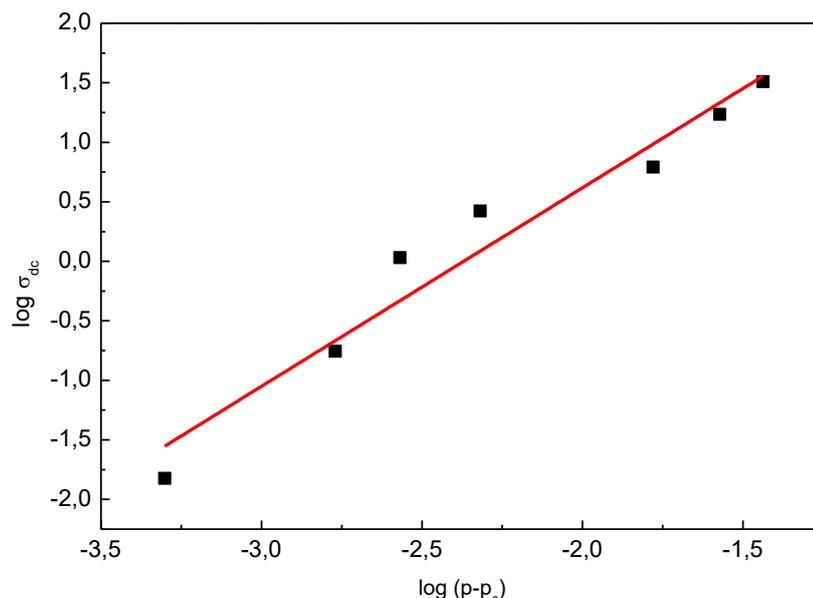


Figure 60 : Ajustement mathématique de σ_{dc} par la loi puissance.

La linéarité entre les valeurs logarithmiques de la conductivité et $(p-p_c)$ permet de déterminer des paramètres σ_0 et t . Les valeurs trouvées sont :

- $\sigma_0 = 9 \times 10^3 \text{ S.m}^{-1}$
- $t = 1,67 \pm 0,17$

La valeur de σ_0 correspond à la valeur de la conductivité d'un « composite » constitué de 100 % volumique de fils submicroniques d'or. Cette valeur est une extrapolation mathématique d'un ajustement qui est basé sur des valeurs de conductivité des composites chargés à moins de 5 % vol de fils submicroniques d'or. σ_0 ne peut pas être comparé à la conductivité de l'or massif. Lonjon¹¹³ a trouvé cependant une valeur de $1,64 \times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ pour des fils submicroniques d'or pressés, ce qui présente un bon accord avec la valeur de $9 \times 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ trouvée dans cette étude.

L'exposant critique t traduit l'état de dispersion des fils dans les composite. Ici, la valeur de 1,67 est située dans la gamme attendue pour une dispersion en trois dimensions, où $1,6 \leq t \leq 2,0$, mais reste proche du seuil inférieur. Comme le montrent les images de microscopie (cf. Figure 36 et Figure 37), les fils présentent une légère orientation préférentielle à cause de la technique de mise en œuvre des composites (orientation perpendiculaire à la direction du pressage).

L'augmentation de la conductivité se fait également de façon très nette entre deux valeurs de fraction volumiques très proches, ce qui permet de déterminer facilement la fraction volumique critique. L'absence d'un seuil de percolation diffus est directement reliée à la morphologie des fils d'or ; cela permet de confirmer la distribution en taille étroite obtenue par analyse d'image.

Le caractère semi-cristallin des composites est favorable à la dispersion des fils ; la cristallinité des composites n'étant pas modifiée par la présence des fils d'or, la dispersion des fils, concentrés dans la phase amorphe libre, facilite la création de l'amas percolant. À titre d'exemple, un seuil de percolation de 2,2 %vol a été trouvé pour les fils submicroniques d'or dispersés dans une matrice [P(VDF-TrFE)]¹¹³.

Les modèles de Balberg⁷⁴ et de Philipse⁷⁵ permettent d'évaluer un seuil de percolation ou un facteur de forme théorique. Pour rappel, la relation proposée par Balberg est $f \cdot p_c \approx 0,7$ et celle de Philipse $f \cdot p_c \approx 0.7 \sqrt{n}$.

La Figure 61 présente les résultats des modèles avec 2 valeurs différentes pour n avec le modèle de Philipse. Sont également reportés le seuil de percolation électrique trouvé précédemment ainsi que le facteur de forme des fils évalué à partir des images de microscopie.

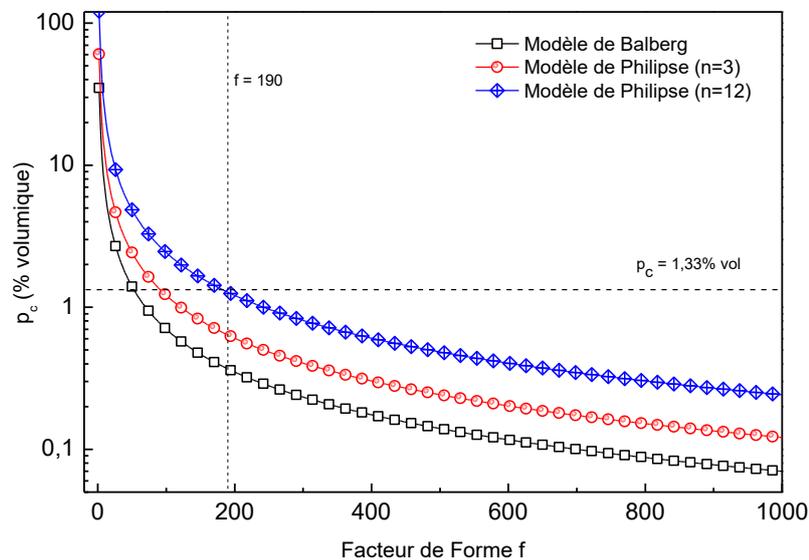


Figure 61 : Comparaison des paramètres de la percolation électrique expérimentaux avec les modèles de Balberg et de Philipse (pour $n=3$ et $n=10$).

Le modèle de Balberg donne soit un facteur de forme trop faible (avec un seuil de 1,33 % vol) ou un seuil de percolation trop bas (avec un facteur de forme de 190). Le modèle de Philipse décrit mieux la dispersion des fils submicroniques d'or dans la matrice PVDF. La valeur expérimentale du seuil de percolation et le facteur de forme des fils sont prédits par la courbe associée à $n = 12$. Cela signifie qu'il y a formation de quelques agrégats de fils parallèles entre eux (des *bundle* de fils), ce qui diminue le facteur de forme apparent des fils dans le composite. Ces agrégats ne sont pas visibles sur les images de microscopie ou de tomographie, ce qui laisse supposer que leur présence est limitée.

III.2.5.2. Composite PVDF-Particules Sphériques d'Or

Le comportement de la conductivité électrique du PVDF seul et des composites chargés en particules sphériques d'or est présenté sur la Figure 62.

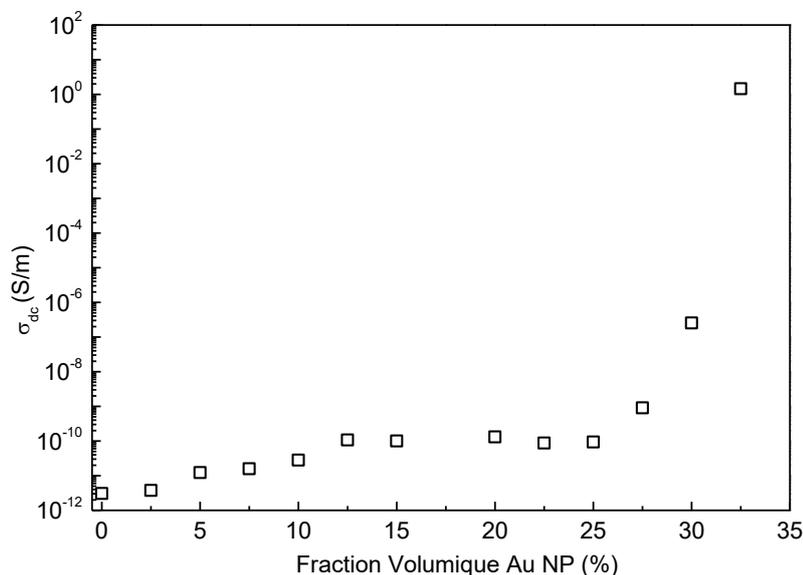


Figure 62 : Comportement de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique en particules sphériques Au.

La conductivité augmente de façon significative à partir de 25 % vol, passant de 10^{-12} S.m⁻¹ à 1 S.m⁻¹. Les échantillons plus chargés n'ont pas pu être mis en œuvre pour des raisons pratiques car une fraction volumique trop élevée de particules d'or ne permet pas l'élaboration d'un composite avec une stabilité dimensionnelle suffisante. À titre d'exemple, un composite chargé à 35 % vol de particules d'or correspond à un taux massique de 85 %. La dispersion des particules dans de tels composites ne peut pas être maîtrisée et donner une distribution homogène. En outre, le composite formé n'a aucune tenue mécanique et se décompose lors de la moindre manipulation.

Il est possible que cette augmentation brusque de la conductivité corresponde au seuil de percolation. Cependant, sans les valeurs au-delà de ce seuil, le comportement des composites avec des particules sphériques ne peut être modélisé. La Figure 63 compare les valeurs de conductivité pour les particules sphériques et les fils submicroniques d'or ; l'influence du facteur de forme sur la percolation électrique est mise en évidence.

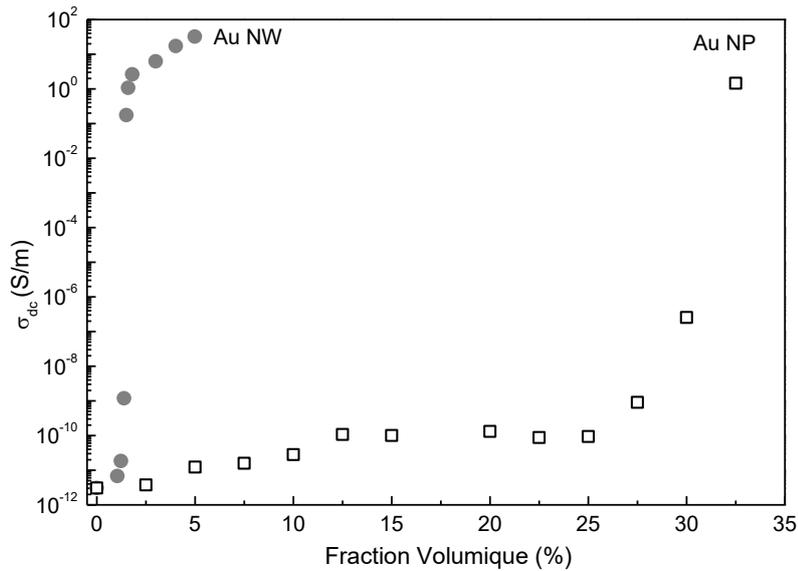


Figure 63 : Comparaison de σ_{dc} pour composites PVDF-Fils Au et PVDF-Particules Au.

À titre d'exemple, une conductivité de 1 S.m^{-1} est atteinte pour un taux de 32,5% vol de particules sphériques, alors que la même valeur de conductivité est atteinte avec seulement 1,6 % vol de fils.

Ce chapitre a permis de d'approfondir la compréhension de la structure et la morphologie des composites. Pour analyser les mécanismes de transport de charge dans les composites, l'étude de la permittivité diélectrique et de la conductivité complexe sera présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4 : Propriétés Électriques et Mécanismes de Transport de Charge

Ce chapitre décrit d'abord les transitions et relaxations dans le PVDF et les composites sous une sollicitation diélectrique. La première partie se concentre sur le comportement de la permittivité diélectrique des composites à basse et haute fréquence. Une deuxième partie est consacrée au comportement de la conductivité électrique en température et en fréquence. Les résultats des deux techniques seront comparés et une discussion sur les mécanismes de transport de charge en corrélation avec l'étude de la structure des composites sera présentée.

IV.1. Permittivité Diélectrique Complexe

IV.1.1. Analyse Basse Fréquence

Pour l'analyse basse fréquence, un balayage en fréquence de 10^{-2} à 10^6 Hz est effectué de -150 °C à 80 °C, avec une isotherme tous les 3 °C. La permittivité diélectrique complexe du PVDF et des composites chargés sont présentées dans une première partie, puis la partie réelle et la partie dissipative de la permittivité diélectrique sont analysées de façon séparée dans une seconde partie.

IV.1.1.1. Comportement Diélectrique du PVDF

La variation de la permittivité diélectrique réelle ϵ' du PVDF seul est analysée en fonction de la fréquence à plusieurs températures. Les résultats sont présentés sur la Figure 64.

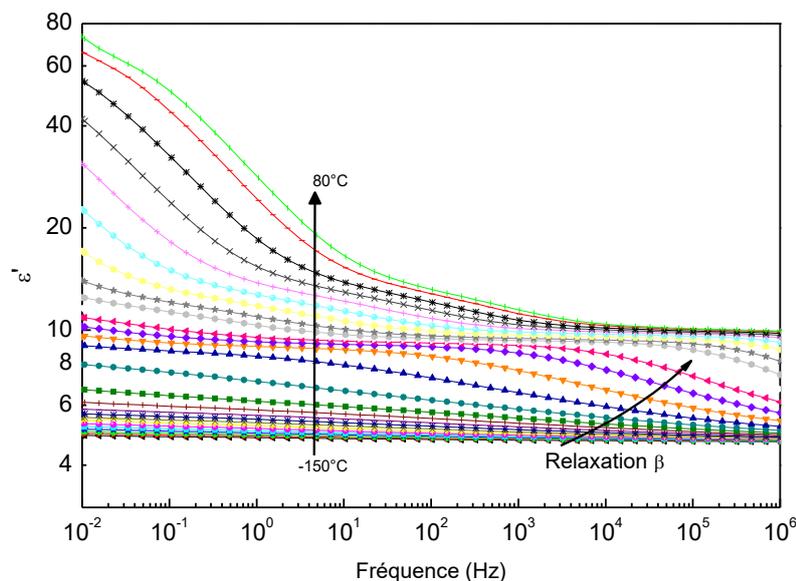


Figure 64 : Variation isotherme de ϵ' en fonction de la fréquence du PVDF seul ($f = 10^{-2} - 10^6$ Hz et $T = -150 - 80$ °C).

Les valeurs de ϵ' augmentent globalement avec la température ; cette augmentation est beaucoup plus marquée pour des fréquences inférieures à 1 Hz. Cela est dû à l'accumulation de charges aux

interfaces entre l'échantillon et les électrodes ainsi qu'aux interfaces amorphe-cristal du PVDF ; elle est caractéristique d'une polarisation Maxwell-Wagner-Sillars (MWS).

La Figure 65 présente la cartographie 3D de la partie imaginaire de la permittivité, ϵ'' en fonction de la température et de la fréquence pour le PVDF seul.

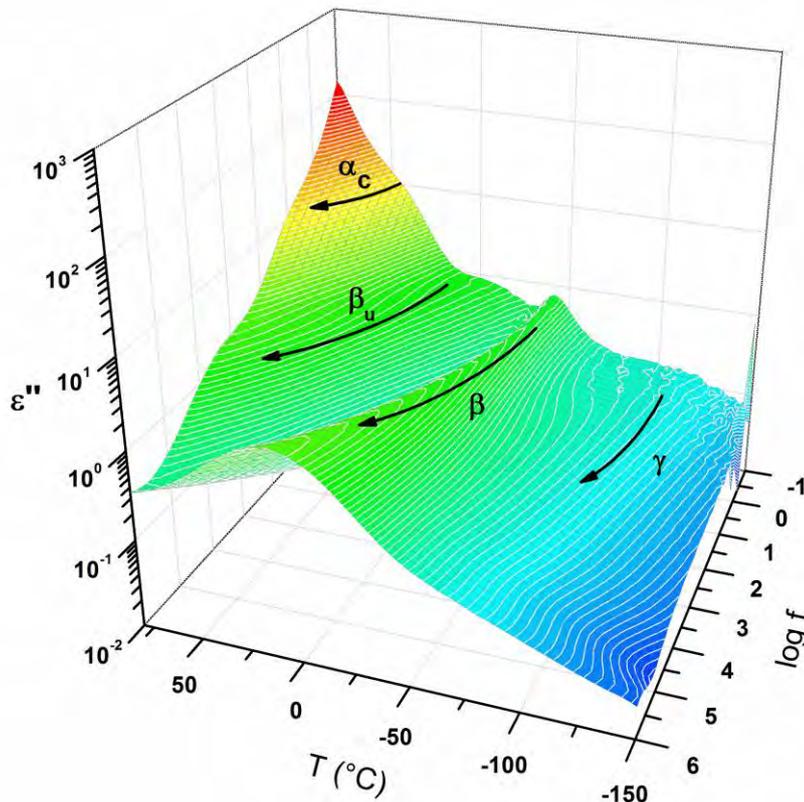


Figure 65 : Surface des pertes diélectriques ϵ'' du PVDF seul

La relaxation β , déjà observée par analyse calorimétrique et analyse mécanique, est mise en évidence sur les spectres et correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse de la phase amorphe libre du PVDF ; elle s'effectue sur une large gamme de température et de fréquence et sera étudiée plus précisément par la suite. Elle est également bien résolue dans les spectres de ϵ' de la Figure 64, avec un déplacement vers les hautes fréquences quand la température augmente.

Les relaxations β_u et α_c , déjà identifiées lors de l'analyse du comportement mécanique du PVDF, sont observées. Leur comportement et propriétés seront discutés par la suite. Une relaxation sous-vitreuse, notée γ , très faiblement résolue est observée à très basse température. Elle a pour origine les mouvements locaux de courts segments de chaîne dans la phase amorphe du PVDF. Les pertes diélectriques associées à la polarisation MWS, identifiable à haute température et basse fréquence, est généralement masquée par le front de conductivité et par la relaxation α_c .

IV.1.1.2. Comportement Diélectrique des Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or

Les figures suivantes (Figure 66 à Figure 68) présentent la variation ϵ' en fonction de la température et de la fréquence de composites à trois fractions volumiques différentes en fils submicroniques d'or: 1,05, 1,23 et 1,38 %.

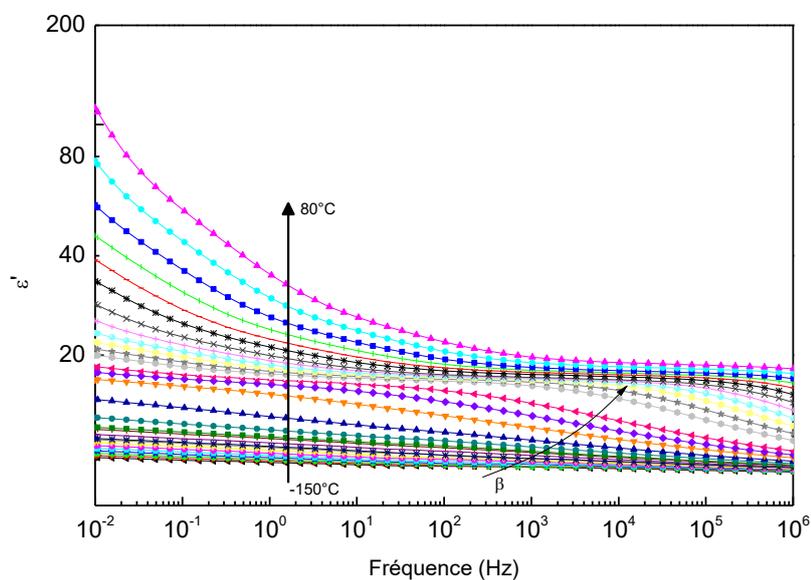


Figure 66 : Variation isotherme de ϵ' en fonction de la fréquence du composite PVDF-1,05 %vol Au NW ($f = 10^{-2} - 10^6$ Hz et $T = -150 - 80^\circ\text{C}$).

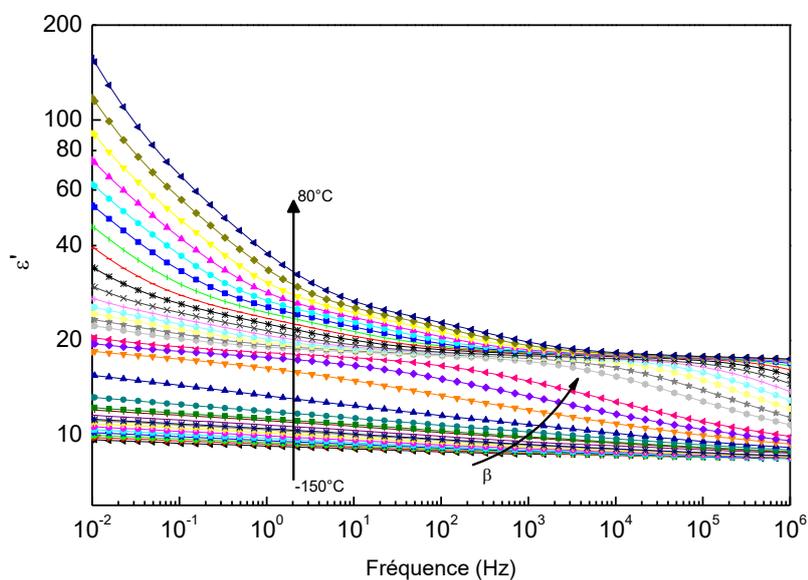


Figure 67 : Variation isotherme de ϵ' en fonction de la fréquence du composite PVDF -1,23 %vol Au NW ($f = 10^{-2} - 10^6$ Hz et $T = -150 - 80^\circ\text{C}$).

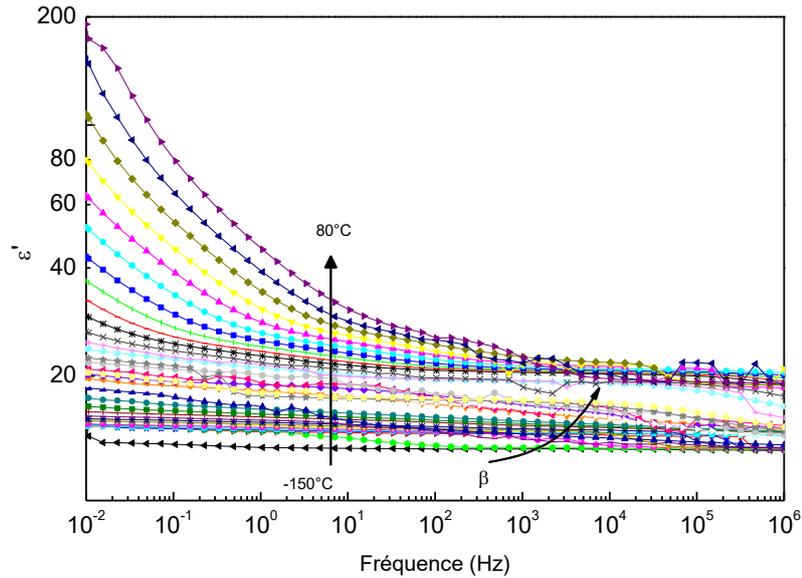


Figure 68 : Variation isotherme de ϵ' en fonction de la fréquence du composite PVDF-1,38 %vol Au NW ($f = 10^{-2} - 10^6$ Hz et $T = -150 - 80^\circ\text{C}$).

La relaxation β de la matrice PVDF est mise en évidence indépendamment de la fraction volumique de fils d'or. L'augmentation de ϵ' pour $f < 1$ Hz est plus importante due à l'accumulation de charges aux interfaces fils-matrice PVDF (polarisation MWS). Elle est d'autant plus importante quand la fraction volumique des fils submicroniques d'or augmente. La contribution importante de la polarisation interfaciale à la polarisation totale rend délicate la mesure pour des composites plus conducteurs.

Les figures suivantes (Figure 69 et Figure 70) présentent l'évolution des pertes diélectriques ϵ'' pour les mêmes échantillons dans un graphique 3D. Le dernier échantillon chargé à 1,38 % volumique en fils submicroniques d'or n'est pas représenté car les spectres sont relativement « bruités », ne permettant pas la bonne résolution des relaxations.

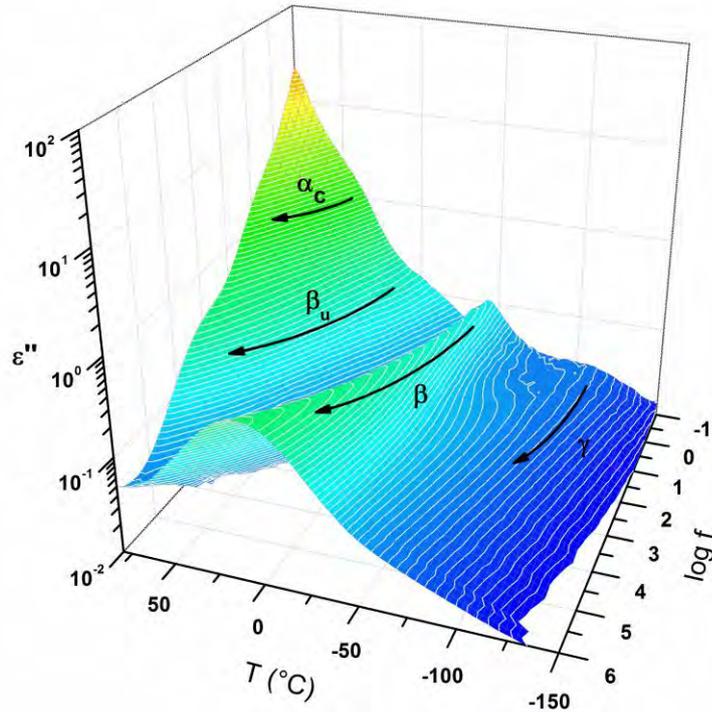


Figure 69 : Surface des pertes diélectriques ϵ'' du composite PVDF-1,05 %vol Au NW.

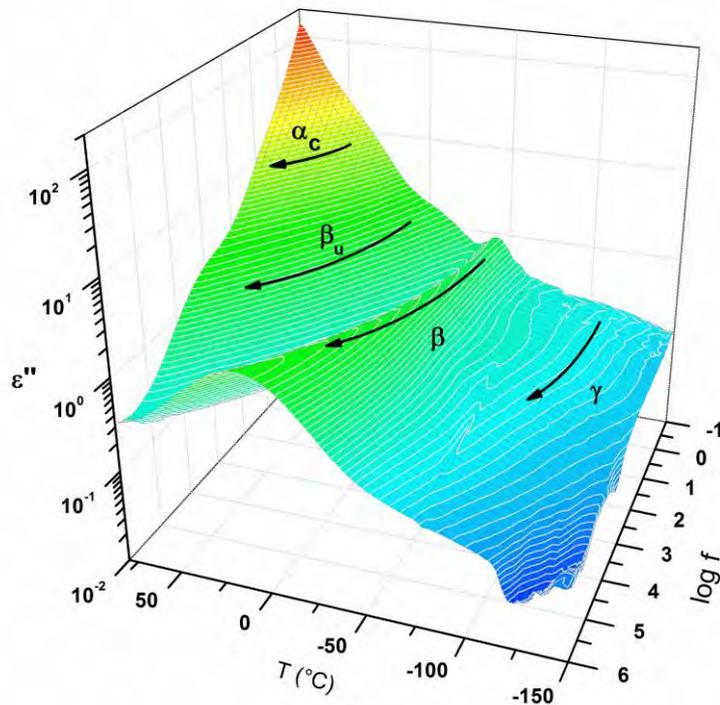


Figure 70 : Surface des pertes diélectriques ϵ'' du composite PVDF-1,23 %vol Au NW.

La partie dissipative permet d'identifier les différents modes de relaxation, γ , β , β_u et α_c (dans l'ordre de température croissante) dans le PVDF. L'évolution du comportement diélectrique ainsi que

l'influence de la dispersion des fils submicroniques d'or sur ces relaxations seront discutées de façon plus précise par la suite.

Tous les échantillons présentent dans leur réponse diélectrique un front de conductivité à haute température et basse fréquence ; ce phénomène est d'autant plus marqué quand les composites ont une fraction volumique élevée en fils d'or. En effet, la contribution non-négligeable de la conductivité importante des composites aux pertes diélectriques a pour effet de masquer les pics de relaxation dipolaires mais également l'observation d'une relaxation de type MWS. C'est pour cette raison que la réponse diélectrique des composites aux fractions volumiques supérieures à 1,5 % en fils d'or (au-delà du seuil de percolation électrique) est difficilement analysable. En plus, l'impédance de ces échantillons est inférieure à 0,1 Ω , valeur limite basse de l'analyseur basse fréquence.

IV.1.1.3. Partie Réelle ϵ'

Pour observer l'influence de la présence des fils d'or sur le comportement de la permittivité diélectrique de la matrice PVDF, les spectres isothermes de ϵ' pour le PVDF et les composites pour une température de -60 et 30 °C sont reportés sur les Figure 71 et Figure 72.

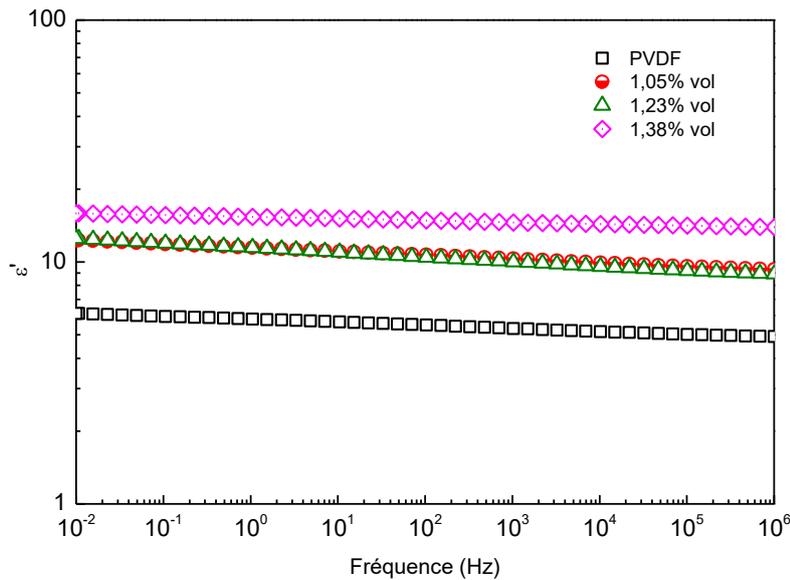


Figure 71 : Variation de ϵ' à T = -60 °C en fonction de la fréquence du PVDF seul et des composites PVDF-Au NW.

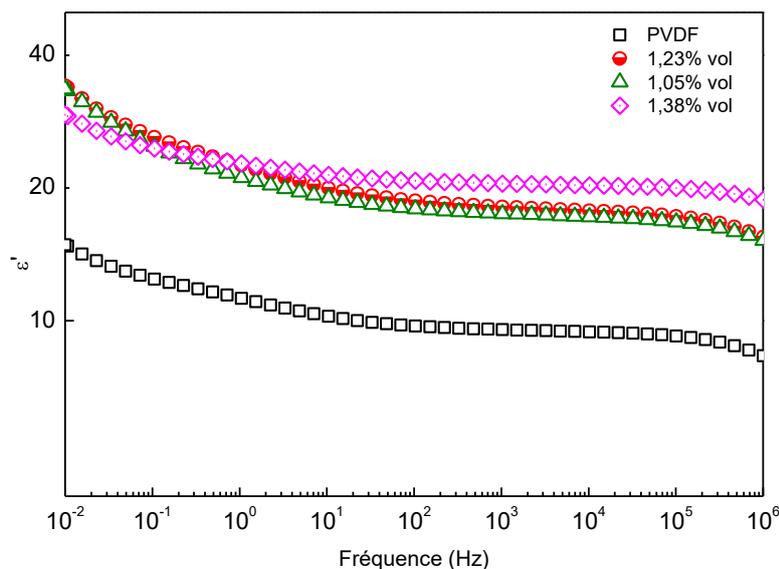


Figure 72 : Variation de ϵ' à $T = 30\text{ °C}$ en fonction de la fréquence du PVDF seul et des composites PVDF-Au NW.

Les valeurs de ϵ' augmentent avec la température et également avec la fraction volumique des fils d'or. La présence de fils d'or contribue à la création des groupements conducteurs au sein du composite. À -60 °C , la matrice PVDF est à l'état vitreux, caractérisé par une permittivité qui est supérieure avec la présence des fils d'or. Pour $f = 1\text{ kHz}$, ϵ' passe de 5 pour le PVDF seul à 10 pour le PVDF chargé à 1,05% volumique de fils d'or. Une augmentation drastique est également observée à 30 °C . À cette température, la matrice PVDF se trouve dans l'état caoutchoutique ; pour $f = 1\text{ kHz}$, ϵ' passe de 9 pour le PVDF pur à 17 pour le PVDF chargé à 1,05% volumique de fils d'or. Par contre, l'évolution de ϵ' avec la fraction volumique au-dessus de 1,23 %vol reste faible.

Ce comportement préfigure une percolation diélectrique. Il existe des îlots conducteurs au sein de la matrice PVDF, mais ceux-ci sont isolés et ne sont pas reliés entre eux par un chemin percolant. La qualité de la dispersion des fils d'or dans la matrice PVDF est équivalente, avant le seuil de percolation, à une dispersion d'îlots métalliques séparés les uns les autres par une couche de matrice isolante. Au fur et à mesure que la fraction volumique augmente, la surface totale des îlots conducteurs augmente et l'épaisseur de la couche de matrice PVDF séparant les groupements de fils d'or diminue; cela se traduit par une augmentation de la capacité du composite à stocker des charges. Afin de mieux comprendre ce phénomène, la Figure 73 présente les valeurs normalisées de ϵ' par rapport au PVDF seul des composites chargés en fils submicroniques d'or à température ambiante ($T=24\text{ °C}$).

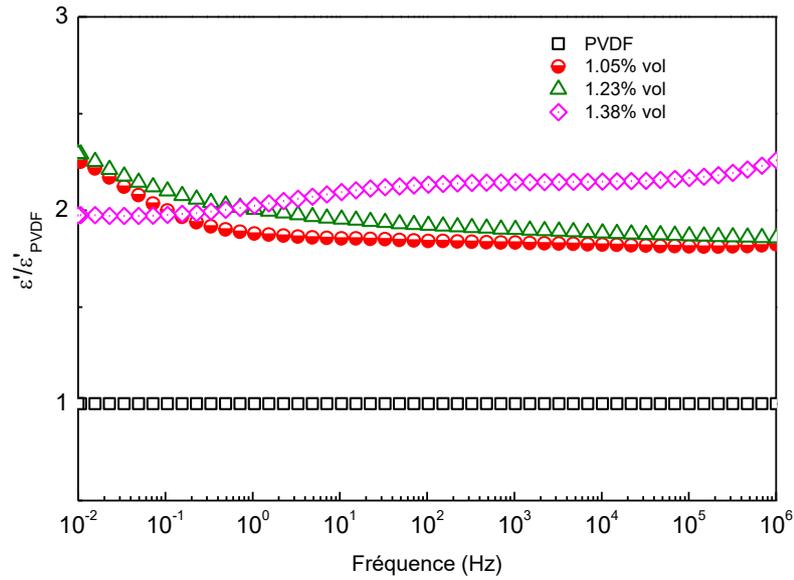


Figure 73 : Variation de ϵ' à $T = 24\text{ °C}$ normalisée au PVDF en fonction de la fréquence des composites PVDF-AU NW.

L'ajout de seulement 1,05 %vol de fils d'or suffit à doubler la valeur de ϵ' du composite. Entre 1,23 et 1,38 %vol, il se produit un changement de comportement. Les îlots conducteurs sont en plus grande quantité commencent à être reliés les uns les autres et l'accumulation des charges aux interfaces augmente. Deux zones sont distinguées: une zone « hautes fréquences » (10^1 à 10^6 Hz) et une zone « basses fréquences » (10^{-2} à 10^1 Hz). La variation de ϵ' avec la fraction volumique de fils d'or est présentée sur la Figure 74 à différentes fréquences et pour la même température (24 °C).

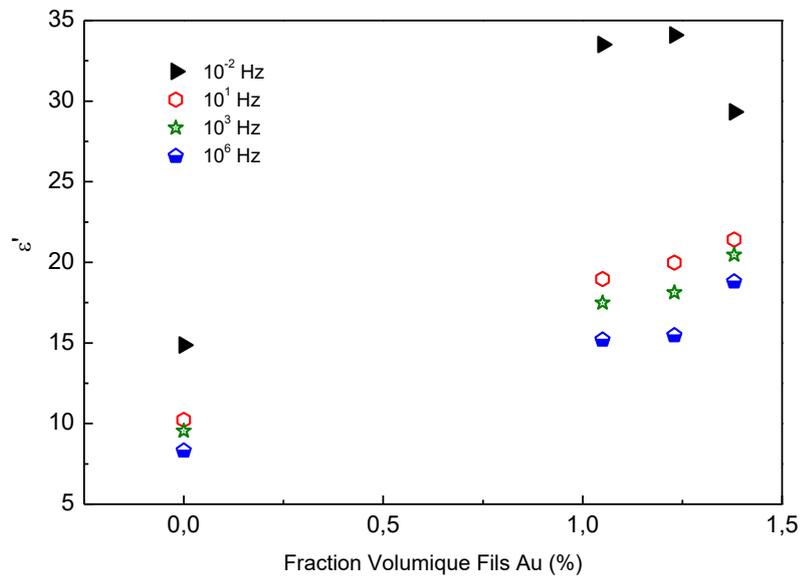


Figure 74 : Variation de ϵ' à $T = 24\text{ °C}$ en fonction de la fraction volumique de Au NW pour différentes fréquences ($f=10^{-2}$, 10^1 , 10^3 et 10^6 Hz).

Une forte augmentation est observée dans la partie basse fréquence comparée aux plus hautes fréquences. Cela confirme l'observation de l'accumulation des charges aux interfaces fils-polymère

dans le composite, caractéristique d'une polarisation MWS. Ce phénomène d'accroissement de ϵ' au voisinage du seuil de percolation électrique avec l'ajout des particules conductrices est lié à la formation des îlots conducteurs dispersés dans la matrice PVDF et a déjà été observé dans d'autres systèmes de composites-particules conductrices^{15,124-126} mais une divergence dans les valeurs de ϵ' n'est pas observée au seuil de percolation électrique car les composites plus conducteurs n'ont pas pu être analysés.

Il est intéressant également d'extraire la valeur de ϵ_∞ , qui caractérise la polarisation induite dans le composite¹²⁷. Ici, la valeur ϵ_∞ est prise comme étant la valeur de ϵ' à 10^6 Hz. La Figure 75 présente la variation de ϵ' avec la fraction volumique des fils d'or à différentes températures.

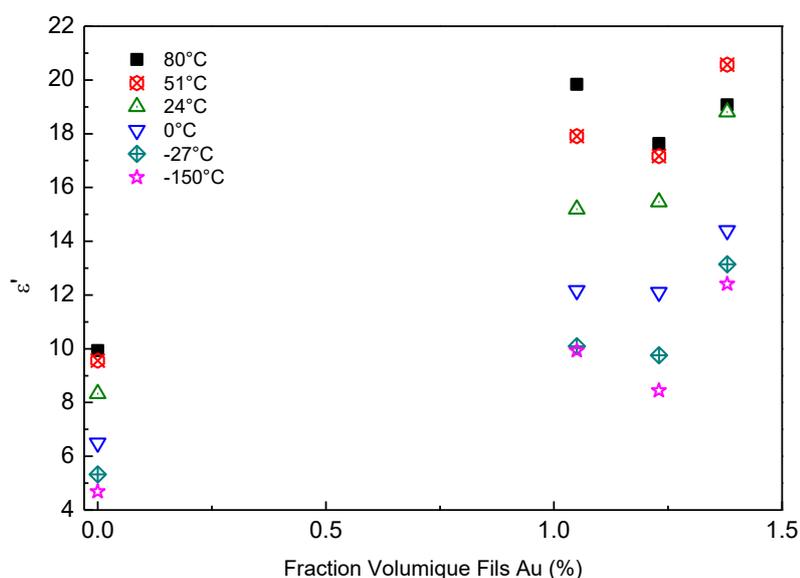


Figure 75 : Variation de ϵ' à $f = 10^6$ Hz en fonction de la fraction volumique de Au NW pour différentes températures ($T = -150, -27, 0, 24, 51, 63$ et 80 °C).

ϵ_∞ augmente avec la température du fait de la mobilité croissante des dipôles. Une diminution est observée pour la fraction volumique de 1,23 %vol, dans la zone de percolation électrique. La diminution de ϵ_∞ au voisinage du seuil de percolation peut être associée à la création de l'amas percolant et signifie que la fraction volumique de l'échantillon est supérieure au seuil de percolation. Cette tendance sera abordée de façon plus précise en corrélation avec les mesures en haute fréquence.

IV.1.1.4. Partie Imaginaire ϵ''

Les pertes diélectriques ϵ'' du PVDF et les composites en fonction de la fréquence et la température mettent en évidence plusieurs relaxations dipolaires. Chacune des relaxations observées peut être modélisée par l'équation de Havriliak-Negami. Pour chaque relaxation observée, un temps de relaxation caractéristique τ_{HN} a été déterminé. La dépendance en température de τ_{HN} est reportée sur la Figure 76 en fonction de la température.

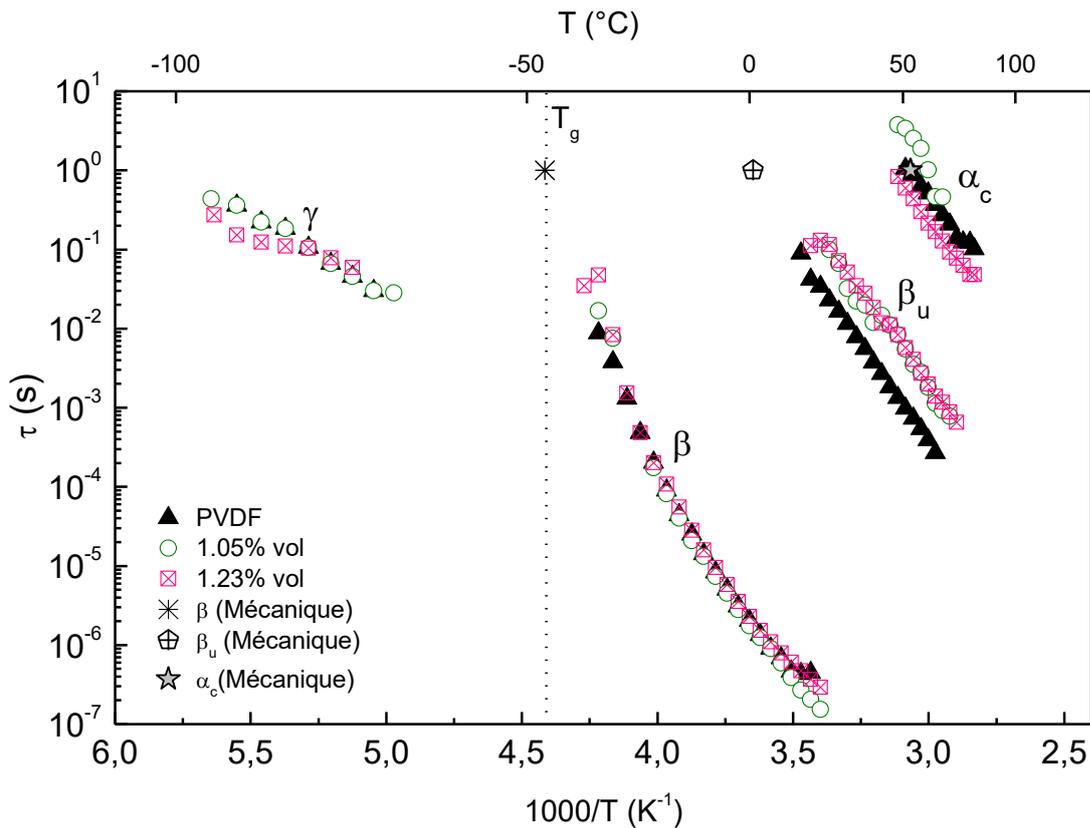


Figure 76 : Dépendance en température de τ_{HN} du PVDF seul et des composites PVDF-Au NW.

La relaxation γ , à basse température, obéit à une loi d'Arrhénius tandis que le mode β suit une loi de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Les relaxations β_u et α_c , au-dessus de la transition vitreuse, suivent également une loi de type Arrhénius.

La relaxation β_u est la manifestation diélectrique de la phase amorphe contrainte du PVDF et la relaxation α_c correspond aux mouvements des chaînes de PVDF dans les zones autour des cristallites. Ces deux modes ont été observés en analyse mécanique dynamique.

Les temps de relaxation mécaniques ont également été reportés sur la Figure 76. Une bonne corrélation entre les analyses mécanique et diélectrique est observée pour les 3 relaxations (le mode γ n'étant pas observé sur les spectres d'analyse mécanique). La température de transition vitreuse, notée T_g , déterminée par analyse calorimétrique est reportée sur la figure, en bon accord avec les résultats de l'analyse mécanique pour la relaxation β .

Les différents paramètres de l'ajustement mathématique des équations VFT et Arrhénius sont reportés dans le Tableau 5.

Mode β				
	τ_0 (s)	α_f	T_∞ (°C)	D
PVDF	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-3}$	-66	1,7
1,05%vol	$9,1 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-3}$	-74	3,1
1,23%vol	$1,1 \times 10^{-13}$	$8,9 \times 10^{-4}$	-79	5,9

	Mode γ		Mode β_u		Mode α_c	
	E_a (kJ/mol)	τ_0 (s)	E_a (kJ/mol)	τ_0 (s)	E_a (kJ/mol)	τ_0 (s)
PVDF	48,3	$8,9 \times 10^{-15}$	99,2	$2,7 \times 10^{-19}$	81,3	$8,6 \times 10^{-14}$
1,05%vol	57,8	$4,3 \times 10^{-15}$	82,7	$2,1 \times 10^{-19}$	124,7	$2,4 \times 10^{-20}$
1,23%vol	64,5	$1,6 \times 10^{-15}$	86,4	$6,1 \times 10^{-19}$	86,5	$6,5 \times 10^{-17}$

Tableau 5 : Paramètres des ajustements Arrhénius ou Vogel-Fulcher-Tamman pour différents modes de relaxation.

Relaxation β

Une légère modification du coefficient α_f et la température T_∞ est observée avec l'augmentation de la fraction volumique de fils submicroniques d'or. Le coefficient α_f traduit la dilatation thermique de la phase amorphe libre du matériau et diminue très faiblement avec l'ajout des fils. Les valeurs de T_∞ suivent cette tendance : la présence des fils limite en effet la mobilité des chaînes de PVDF dans la phase amorphe libre.

La loi VFT permet d'estimer la « fragilité » d'un verre (i.e. la phase amorphe libre du PVDF). La température T_∞ et le paramètre α_f sont reliés au comportement de cette phase amorphe libre par un paramètre D, proposé par Angell¹²⁸, avec $D = \frac{1}{\alpha_f T_\infty}$, qui représente la fragilité/rigidité d'un verre.

La valeur de D augmente avec la fraction volumique de fils d'or ; la phase amorphe libre du PVDF est donc renforcée par la présence des fils. Ceci est cohérent avec les analyses mécaniques, où le module G' augmente avec la fraction volumique de fils (cf. Figure 52).

Relaxation γ

Ce mode est attribué au mouvement local de courts segments de chaînes de PVDF. Il apparaît dans le domaine vitreux du polymère et est difficilement identifiable dans les spectres diélectriques. Les valeurs de l'énergie d'activation de ce mode et le temps de relaxation sont cohérentes avec celles trouvées dans d'autres travaux pour des modes de relaxation secondaires de polymères semi-cristallins^{21,129}.

Relaxation β_u

Le mode β_u correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse de la phase amorphe contrainte du PVDF. La cinétique de ce mode est légèrement affectée par la présence des fils d'or mais l'origine de la variation est difficilement identifiable. Certains auteurs ont attribué ce mode aux défauts cristallins présents dans le PVDF¹³⁰. Une composante « haute » de la transition vitreuse a été également observée dans le polyéthylène¹³¹, où un écart significatif est observé entre les résultats de l'analyse mécanique et diélectrique. Dans le PVDF et les composites, les résultats d'analyse mécanique présentent un bon accord avec les temps de relaxation diélectrique.

Relaxation α_c

L'origine de cette relaxation, dans le PVDF, est attribuée au réarrangement des chaînes à la surface des cristallites, à l'interface entre la zone cristalline et la phase amorphe.

Le front de conductivité présent dans le PVDF ainsi que les composites rend l'analyse de ce mode et l'identification des pics de pertes difficile. L'énergie d'activation de ce mode augmente avec la fraction volumique de fils. Les temps de relaxation présentent néanmoins un bon accord avec l'analyse mécanique. L'influence des fils submicroniques d'or sur le comportement diélectrique de cette relaxation semble suivre la même tendance que l'analyse thermique : une diminution de la mobilité des chaînes de PVDF.

IV.1.2. Analyse Haute Fréquence

Les mesures de la haute fréquence recouvrent le domaine entre 10^6 à 10^9 Hz. Les dimensions des échantillons utilisés ne sont pas identiques en raison de la géométrie imposée par l'extrémité du guide d'onde. La stabilisation en température s'avère difficile et ont pour conséquence d'induire des fluctuations importantes. Les courbes présentées dans cette partie tiennent compte de ces conditions.

IV.1.2.1. Comportement Diélectrique du PVDF

L'évolution de la permittivité diélectrique réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence pour le PVDF seul est présenté sur la Figure 77.

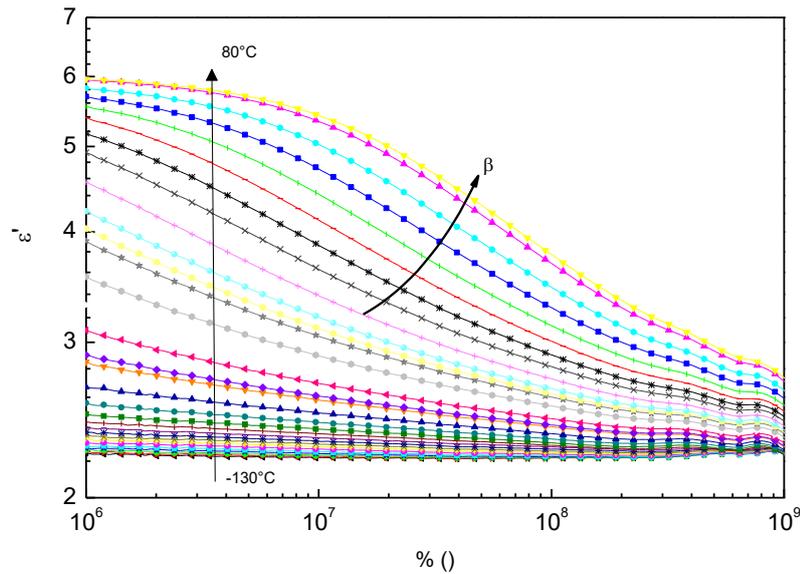


Figure 77 : Variation isotherme de ϵ' en fonction de la fréquence du PVDF seul ($f = 10^6 - 10^9$ Hz et $T = -130 - 80^\circ\text{C}$).

La valeur de la ϵ' varie de 2,2 à 6,1 à 10^6 Hz et diminue ensuite avec la fréquence quelle que soit la température pour atteindre des valeurs comprises entre 2,5 et 2 à 10^9 Hz. Une diminution brusque est observée à 10^7 Hz pour les températures supérieures à 45°C : elle correspond à la relaxation principale β .

Les pertes diélectriques permettent de visualiser cette relaxation. Le bruit associé à certains points de mesures ne permet pas d'établir une cartographie 3D avec une résolution optimale. L'évolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour différentes températures avec un maximum de points exploitables est présentée sur la Figure 78.

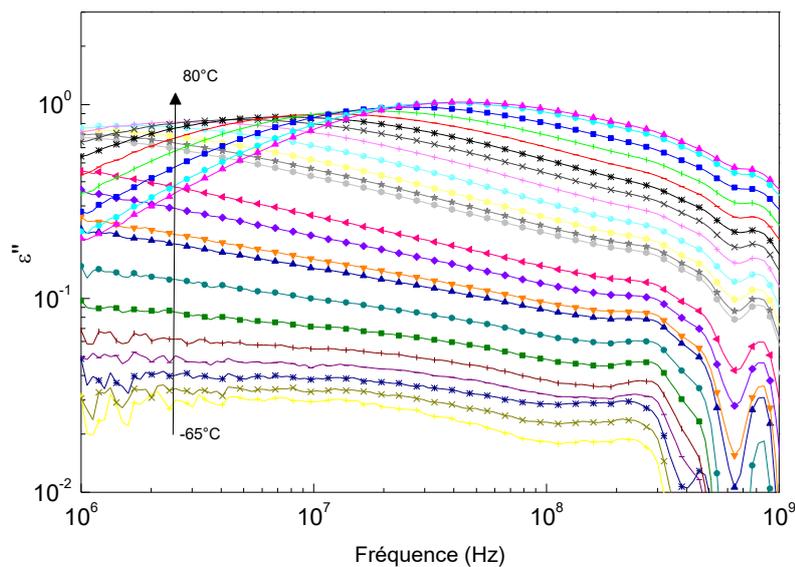


Figure 78 : Variation isotherme de ϵ'' en fonction de la fréquence du PVDF seul ($f = 10^6 - 10^9$ Hz et $T = -65 - 80^\circ\text{C}$).

Pour une fréquence de 10^6 Hz, ϵ'' varie de 0,09 à 0,13, qui peut être comparé à la variation pour l'analyse basse fréquence, où ϵ'' varie de 0,23 à 0,35. La continuité entre les valeurs basse et haute fréquence sera abordée dans la partie IV.3.1.

Les valeurs de ϵ'' augmentent avec la température. La relaxation β est observée pour des températures supérieures à 45 °C avec des maxima étalés sur une large gamme de fréquence. La gamme de température et l'élargissement des pics sont cohérents avec l'évolution de cette relaxation observée dans l'analyse basse fréquence (relaxation principale β sur la Figure 65).

IV.1.2.2. Comportement Diélectrique des Composites PVDF-Fils Submicroniques d'Or

L'évolution de la permittivité diélectrique réelle ϵ' en fonction de la fréquence et la température est présentée en Figure 79 et Figure 80 pour les composites PVDF-Fils Au avec différentes fractions volumiques : 1,05 et 2,99 %.

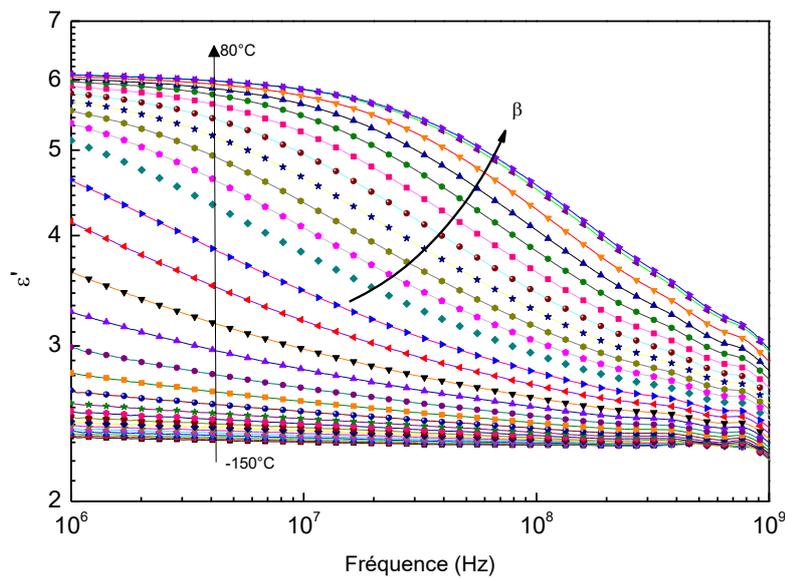


Figure 79 : Variation isotherme de ϵ' en fonction de la fréquence du composite PVDF-1,05 %vol Au NW ($f = 10^6 - 10^9$ Hz et $T = -130 - 80^\circ\text{C}$).

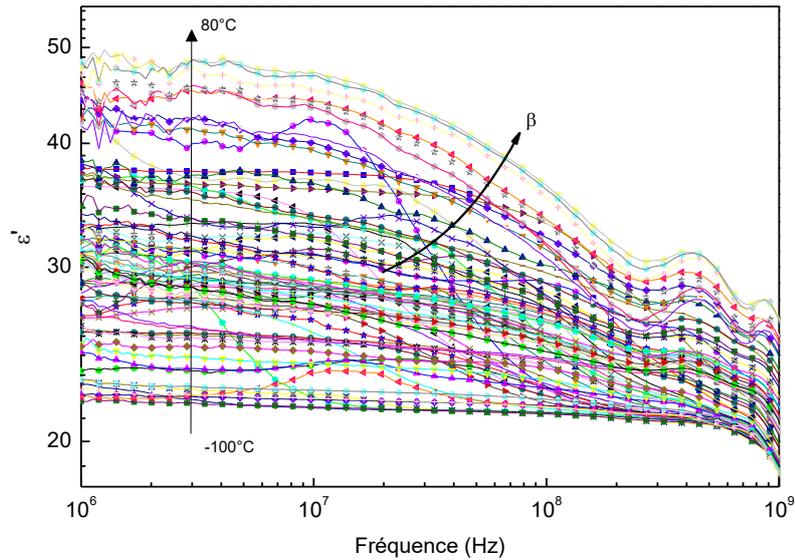


Figure 80 : Variation isotherme de ϵ' en fonction de la fréquence du composite PVDF-2,99 %vol Au NW ($f = 10^6 - 10^9$ Hz et $T = -100 - 80^\circ\text{C}$).

La relaxation principale β est bien observée pour la fraction volumique 1,05 %vol, traduite par une chute de la valeur de ϵ' pour les températures supérieures à 45°C . Elle est moins visible pour l'échantillon PVDF-2,99 % vol Au NW du fait de la conductivité importante du composite.

Les pertes diélectriques ϵ'' des mêmes composites sont présentées en Figure 81 et Figure 82.

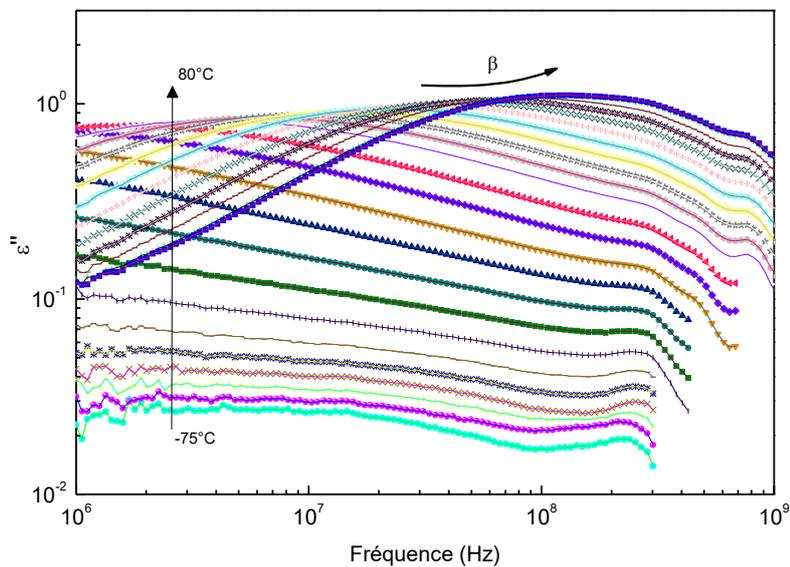


Figure 81 : Variation isotherme de ϵ'' en fonction de la fréquence du composite PVDF-1,05 %vol Au NW ($f = 10^6 - 10^9$ Hz et $T = -75 - 80^\circ\text{C}$).

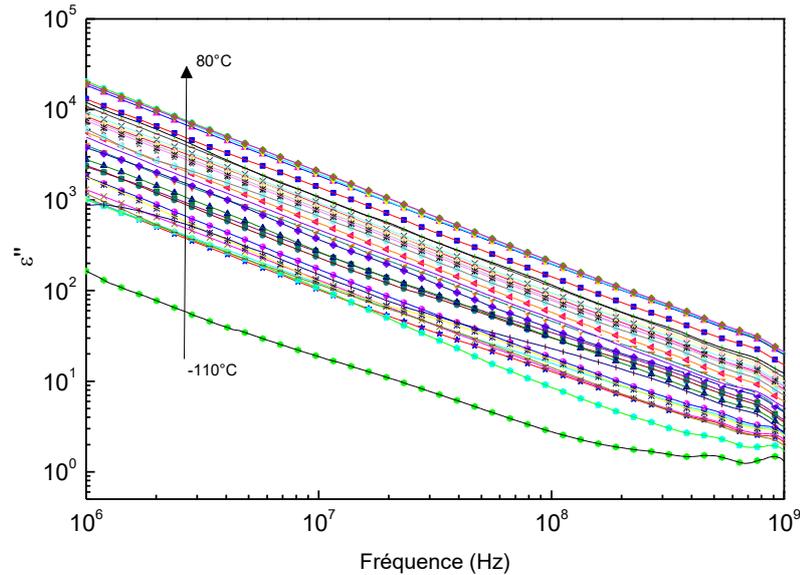


Figure 82 : Variation isotherme de ϵ'' en fonction de la fréquence du composite PVDF-2,99 %vol Au NW ($f = 10^6 - 10^9$ Hz et $T = -110 - 80^\circ\text{C}$).

Les valeurs de ϵ'' augmentent avec fraction volumique de fils d'or : elles sont comprises entre 0,1 et 5 pour les fractions volumiques inférieures à 2,99 % tandis que pour des fractions volumiques supérieures, les valeurs ϵ'' sont comprises entre 1 et 1 000.

Un changement de comportement est observé pour le composite PVDF-2,99% Au NW ; les pertes diélectriques résultant des phénomènes dipolaires sont négligeables devant celles issues de la conductivité et les pics de relaxation ne sont plus observés, contrairement aux plus faibles fractions volumiques, où la relaxation β est observée. Le comportement de ϵ'' devient linéaire avec la fréquence en représentation logarithmique ; cela est caractéristique d'un comportement conducteur au-dessus du seuil de percolation. Ce comportement peut être modélisé par une relation de puissance de type $\sigma = A\omega^s$ où s est un exposant compris entre 0 et 1. Le comportement de ce composite donne une valeur de $s \approx 0,9$ pour toutes les températures. Cela confirme qu'il se produit un changement de connectivité au sein du composite dû à la présence d'un amas percolant infini.

IV.1.2.3. Partie Réelle ϵ'

Afin de comparer le comportement diélectrique des différents composites, les valeurs de ϵ' des composites, normalisées à celles du PVDF seul, sont présentées sur la Figure 83 pour une température de $T = 30^\circ\text{C}$.

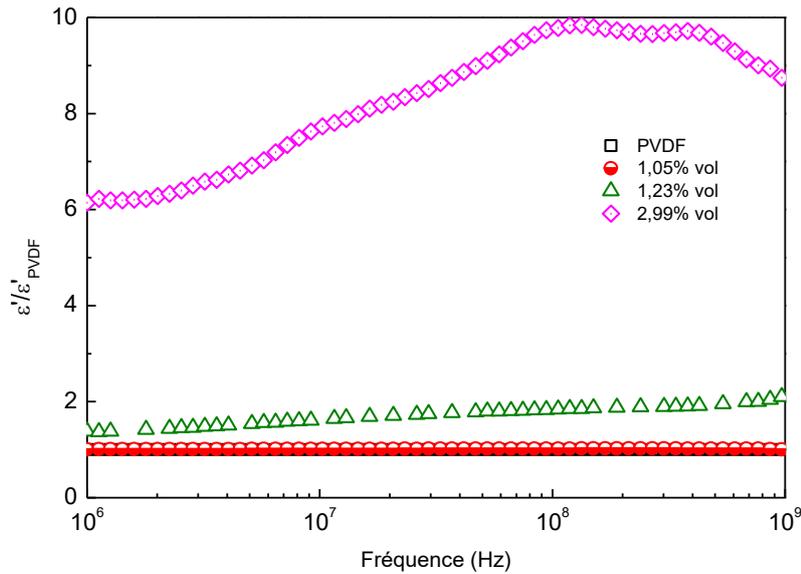


Figure 83 : Variation de ϵ' à $T = 30\text{ °C}$ normalisée au PVDF en fonction de la fréquence des composites PVDF-AU NW

Une augmentation significative de ϵ' est observée pour la fraction volumique de 1,23 %, caractéristique du comportement de la percolation diélectrique. Le changement du comportement est associé à une modification de la connectivité et la nature du transport de charge au sein des composites. Ce point sera abordé également avec la conductivité électrique. L'augmentation de ϵ' avec la fraction volumique de fils d'or à plusieurs fréquences est présentée dans la Figure 84.

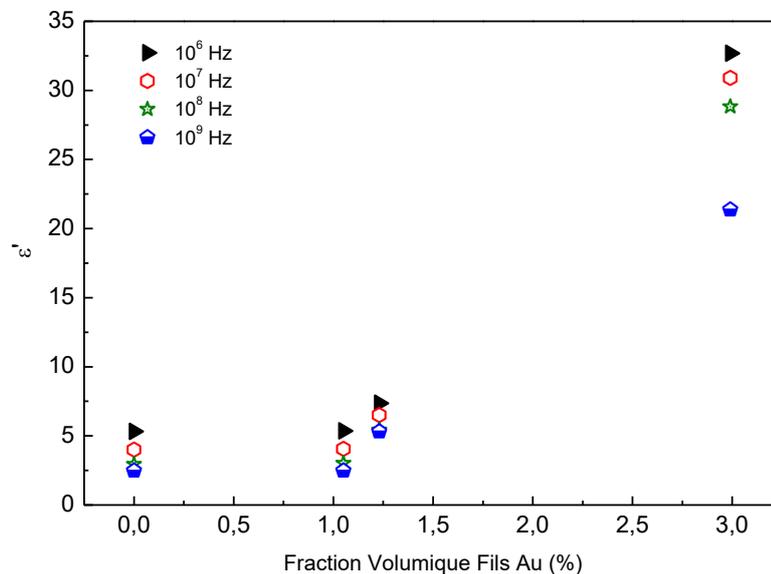


Figure 84 : Variation de ϵ' à $T = 24\text{ °C}$ en fonction de la fraction volumique de Au NW pour différentes fréquences ($f=10^6, 10^7, 10^8$ et 10^9 Hz).

Une forte augmentation est observée pour les fréquences plus faibles de mesure (10^6 Hz). Une fraction volumique plus élevée de fils d'or a pour conséquence d'augmenter le nombre d'îlots conducteurs au sein de la matrice PVDF. Le changement de comportement pour le composite chargé

à 2,99 %vol en fils d'or est clairement visible ici, associé à un changement de connectivité au sein du composite. Ce comportement a déjà été observé dans des composites polymère-particules conductrices¹³²⁻¹³⁵.

La permittivité à fréquence infinie ϵ_∞ est prise comme étant la valeur de ϵ' à 10^9 Hz. La Figure 85 présente la variation de ϵ_∞ avec la fraction volumique des fils d'or à différentes températures.

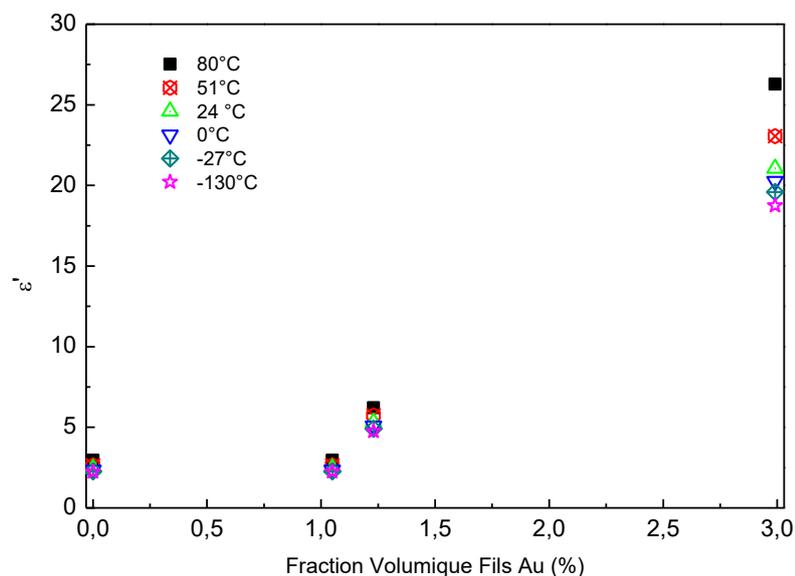


Figure 85 : Variation de ϵ' à $f = 10^9$ Hz en fonction de la fraction volumique de Au NW pour différentes températures ($T = -130, -27, 0, 24, 51, 63$ et 80 °C).

La valeur de ϵ' à 10^9 Hz évolue peu pour les composites avec des fractions volumiques inférieures à 1,23 %, mais augmente très fortement pour la fraction volumique plus élevée, traduisant le changement de connectivité au sein du composite avec la formation de l'amas percolant infini.

IV.1.2.4. Partie Imaginaire ϵ''

Contrairement à l'analyse basse fréquence, seule la relaxation est β observée sur les courbes du PVDF et des composites.

Les temps de relaxation associé à la relaxation β ont pu être analysés avec l'équation empirique H-N. La dépendance en température de τ_{HN} suit une loi de VFT. Les paramètres de l'ajustement avec l'équation VFT sont reportés dans le Tableau 6.

	τ_0 (s)	α_f	T_∞ (°C)	D
PVDF	9,9E-12	$1,2 \times 10^{-3}$	-68	4,2
1,05%vol	4,6E-12	$9,8 \times 10^{-3}$	-78	5,2
1,23%vol	4,3E-13	$1,2 \times 10^{-3}$	-83	4,3

Tableau 6 : Paramètre de l'ajustement de l'équation Vogel-Fulcher-Tamman pour la relaxation β

L'ensemble de ces paramètres sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus en basse fréquence. Les valeurs de T_{∞} et α_f diminuent avec une fraction volumique croissante de fils submicroniques d'or. Cette diminution indique une modification structurale de la phase amorphe libre du PVDF par la présence des fils d'or. De plus, le paramètre de fragilité D augmente avec la fraction volumique dans les domaines basse et haute fréquence. La phase amorphe libre du PVDF est renforcée mécaniquement par la présence des fils d'or. La représentation graphique de l'ajustement VFT de la relaxation β sera présentée dans la partie IV.3, après l'étude de la conductivité électrique en fonction de la fréquence et la température.

IV.2. Conductivité Électrique Complexe

La « réponse universelle diélectrique », présentée dans la partie II.7, permet de décrire le comportement en fréquence de la conductivité électrique avec une conductivité de courant continu ou statique σ_{DC} , indépendante de la fréquence et une conductivité dynamique σ_{AC} , dépendante de la fréquence.

À très basse fréquence, les porteurs de charges se déplacent sur de distances microscopiques entre les états localisés par le désordre structural. Une augmentation de la fréquence permet aux porteurs de charge d'effectuer des déplacements sur de faibles distances de saut entre les sites et la conductivité augmente avec la fréquence (avec $\sigma_{AC} > \sigma_{DC}$) suivant une loi de puissance avec un exposant fractionnaire s . L'étude de la conductivité statique et dynamique en fonction de la température permet de décrire le mécanisme de transport des porteurs de charge dans un composite se comportant comme un solide désordonné.

IV.2.1. Analyse Basse Fréquence

La variation de la partie réelle de la conductivité, σ' , est présentée Figure 86 et Figure 87 pour préciser l'évolution du PVDF seul et avec la fraction volumique de fils d'or.

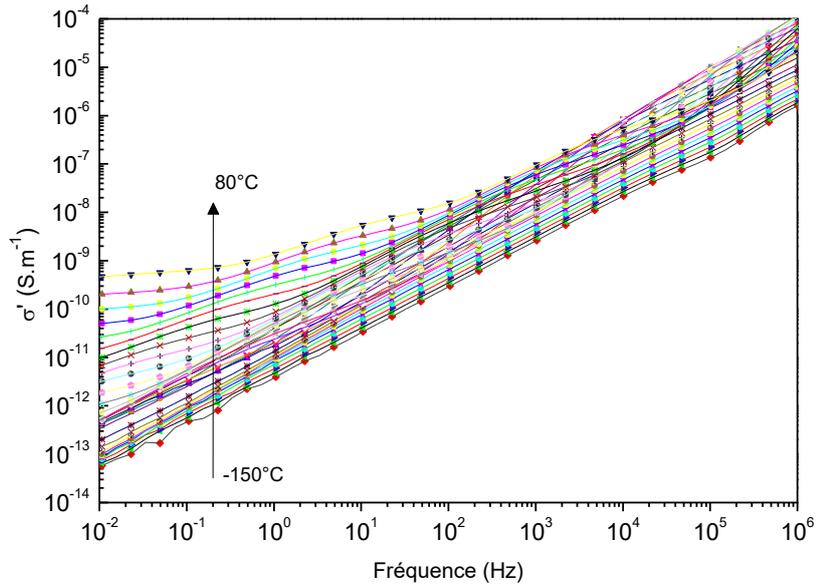


Figure 86 : Variation isotherme de σ' en fonction de la fréquence du PVDF seul ($f = 10^{-2} - 10^6$ Hz et $T = -140 - 80^\circ\text{C}$).

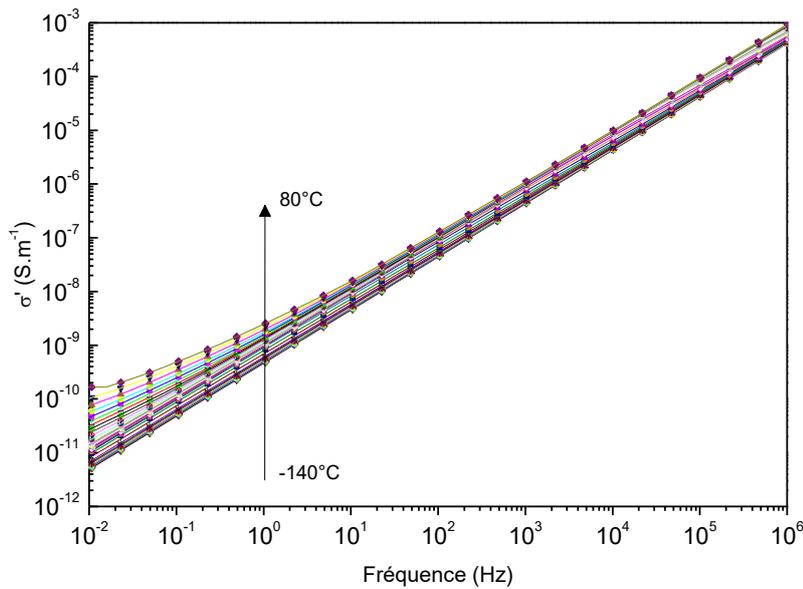


Figure 87 : Variation isotherme de σ' en fonction de la fréquence du composite PVDF-1,23 %vol Au NW ($f = 10^{-2} - 10^6$ Hz et $T = -140 - 80^\circ\text{C}$).

La conductivité du PVDF et des composites est bien caractérisée par une loi de puissance de la fréquence. La variation de la conductivité à 10^{-2} Hz est telle qu'il n'est pas possible de déterminer un « plateau » de conductivité de courant continu ; la fréquence critique ω_c de changement de comportement de la conductivité est inférieure à 10^{-1} Hz. Par conséquent, dans les composites étudiés dans ce travail, l'extrapolation de la conductivité statique σ_{DC} à la valeur de σ' à 10^{-2} Hz n'est pas correcte.

La Figure 88 représente le comportement de σ' à 10^{-2} Hz en fonction de la température pour un composite avec une fraction volumique de 1,05 % de fils d'or. Ce comportement est comparé à celui des pertes diélectriques ϵ'' à 10^{-2} Hz.

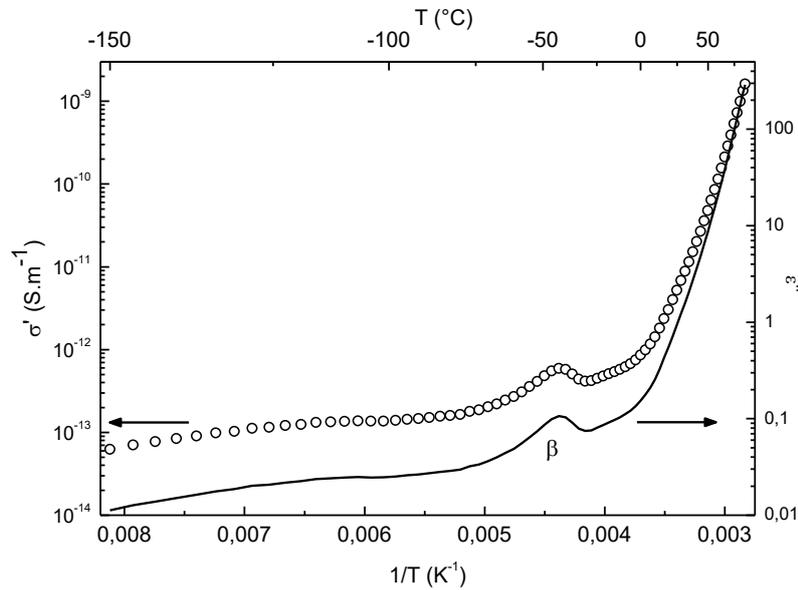


Figure 88 : Comportement de σ' et ϵ'' à $f = 10^{-2}$ Hz en fonction de la température du composite PVDF-1,05 %vol Au NW

Trois domaines de température sont observés: un domaine basse température où la conductivité évolue peu avec la température, un domaine haute température où la conductivité augmente très fortement et un domaine intermédiaire caractéristique de relaxation de la relaxation β , associée à la transition vitreuse de la phase amorphe libre du PVDF. L'augmentation de trois décades de la conductivité dans la zone haute température (au-dessus de 0°C) est associée aux mouvements délocalisés des chaînes de PVDF. Le comportement de σ' est identique à celui de ϵ'' étant donné que :

$$\sigma' = \omega \epsilon_0 \left(\epsilon''_{\text{dipolaire}} + \frac{\sigma_{DC}}{\omega \epsilon_0} \right) = \omega \epsilon_0 \epsilon'' + \sigma_{DC} \approx \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (\text{IV-1})$$

Le terme de conductivité à très basse fréquence est négligeable. Le comportement de σ' observé représente alors le comportement diélectrique du composite. Pour préciser le comportement pour les autres composites, la Figure 89 présente le comportement de σ' à 10^{-2} Hz pour le PVDF et des composites à différentes fractions volumiques.

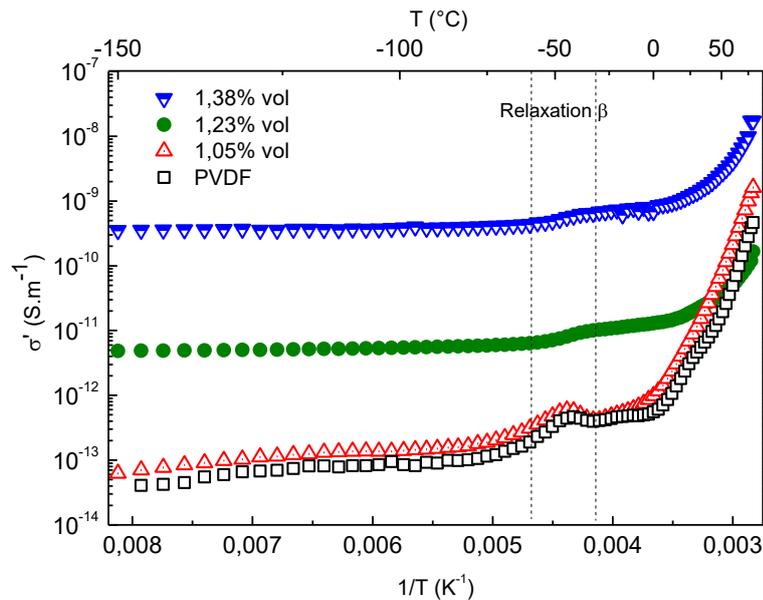


Figure 89: Comportement de σ' à $f = 10^{-2}$ Hz en fonction de la température du PVDF seul et des composites PVDF-Au NW (1,05 %, 1,23 % et 1,38 % volumique)

Le comportement des composites avec la température est indépendant de la fraction volumique. Le domaine de température de la relaxation β , indiqué sur la Figure 89, est de moins en moins observée avec la fraction volumique croissante ; la réponse diélectrique de la matrice PVDF est réduite avec l'augmentation de la fraction volumique des fils d'or. Le phénomène de la percolation électrique est visible avec une augmentation de quatre décades entre les fractions volumiques de 1,05 % et 1,38 %. Pour les composites étudiés, seule la partie dynamique de la conductivité σ_{AC} est observée.

Par conséquent, l'analyse des mécanismes de transport à basse température avec une activation thermique (présentée en partie I.4.2) n'est pas possible pour ces composites. Cependant, la dispersion des fils submicroniques d'or dans une matrice [P(VDF-TrFE)] a été étudiée par Lonjon¹¹³ et la conductivité statique suit une dépendance avec $\left(\frac{1}{T}\right)^{1/2}$, indiquant qu'un mécanisme de type d'Efros et Shklovskii⁹³ est responsable du transport. Ce modèle est particulièrement adapté aux systèmes hétérogènes avec une densité importante de porteurs de charges et peut être caractéristique du transport dans les composites étudiés dans ce travail.

L'activation thermique est caractéristique de la partie haute température, au-dessus de la relaxation β . La matrice PVDF se trouve dans l'état caoutchoutique et la mobilité résulte des mouvements délocalisés des chaînes de PVDF. L'énergie d'activation E_A associée à cette mobilité moléculaire est obtenue à partir l'une loi d'Arrhénius, avec $\sigma'(T) = \sigma_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}}$.

Pour le PVDF et la fraction volumique de 1,05 %, la valeur de E_A se situe autour de 2,5 kJ.mol⁻¹. Pour les fractions volumiques supérieures, la valeur de E_A est autour de 1,1 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est faible comparée aux valeurs trouvées pour les relaxations dipolaires dans la partie IV.1.1.4. Elle reflète la mobilité élevée des chaînes de PVDF au-dessus de la relaxation β . La diminution de la valeur de E_A avec la fraction volumique croissante confirme la contribution des fils d'or conducteurs à

l'augmentation de la conductivité globale des composites. Le transport de charge est facilité par la présence des fils, mais sans les valeurs de σ_{DC} il n'est pas possible d'accéder aux paramètres de mécanismes de transport à basse température (longueur de localisation, distance de saut).

L'étude de la conductivité et les mécanismes de transport se concentre plutôt sur la partie dynamique, $\sigma_{AC}(\omega)$, en basse et haute fréquence, présentée dans les parties suivantes.

IV.2.1. Analyse Haute Fréquence

La dépendance en température et en fréquence de la conductivité électrique pour le PVDF pur et les composites analysés à haute fréquence est présentée Figure 90 à Figure 92.

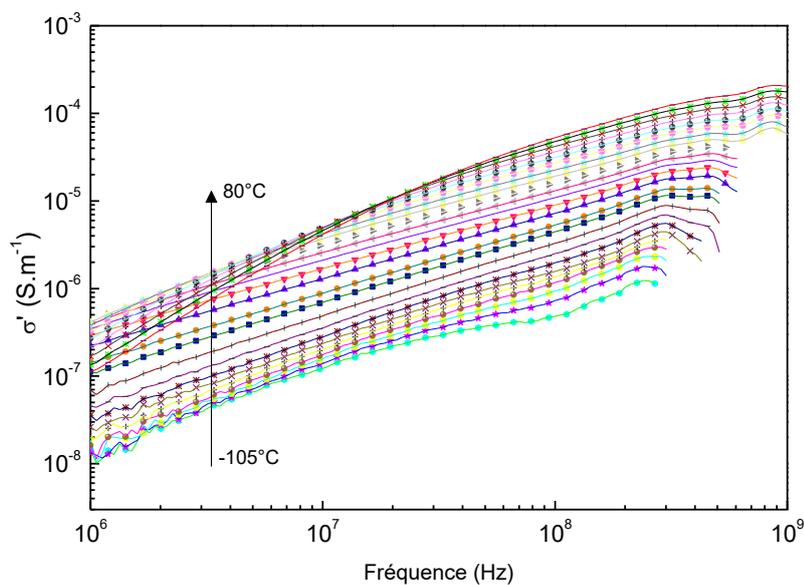


Figure 90 : Variation isotherme de σ' en fonction de la fréquence du PVDF seul ($f = 10^6 - 10^9$ Hz et $T = -105 - 80$ °C).

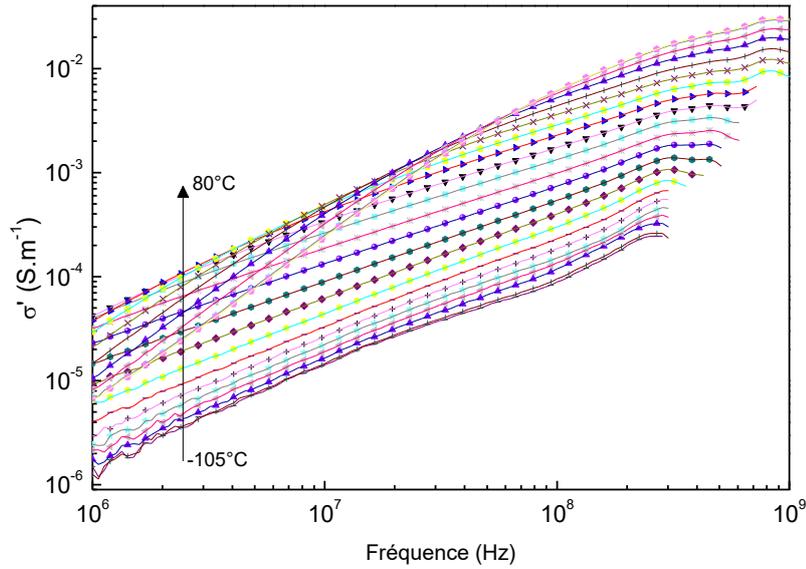


Figure 91 : Variation isotherme de σ' en fonction de la fréquence du composite PVDF-1,05 %vol Au NW ($f = 10^6 - 10^9$ Hz et $T = -105 - 80$ °C).

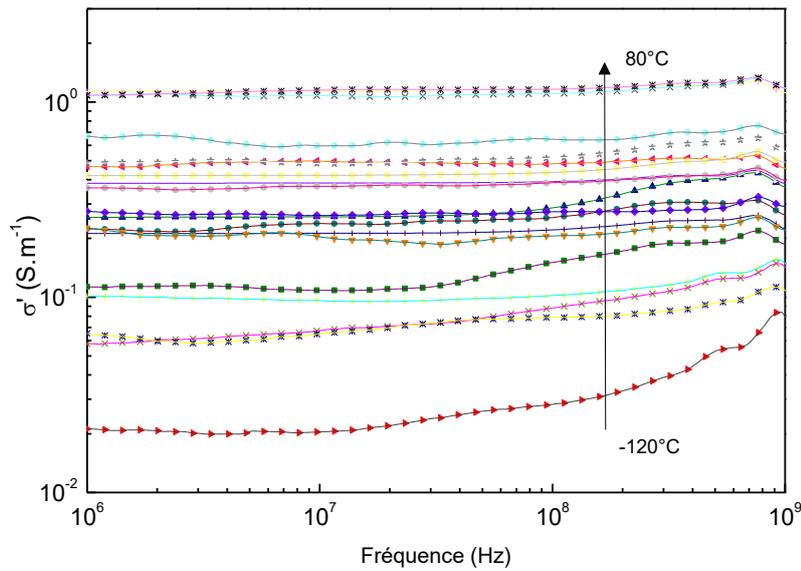


Figure 92 : Variation isotherme de σ' en fonction de la fréquence du composite PVDF-2,99 %vol Au NW ($f = 10^6 - 10^9$ Hz et $T = -120 - 80$ °C).

La conductivité augmente avec la fréquence pour la fraction volumique de 1,05 % ; la partie dynamique de la conductivité est observée. Elle augmente également avec la température, caractéristique d'un comportement non-métallique. Un changement de comportement se produit entre 1,23 et 2,99 %vol de fils submicroniques d'or : la conductivité devient indépendante de la fréquence à toutes les températures. Cela traduit le phénomène de percolation électrique, associé à un changement de mécanisme de transport de charge : l'apport de l'énergie thermique et la création d'un amas percolant infini au sein du composite permet le déplacement des charges sur les distances macroscopiques entre les électrodes.

Il est également intéressant de noter que pour la fraction volumique de 2,99 %, la valeur de σ' à température ambiante (24 °C) est de $0,7 \text{ S.m}^{-1}$, soit le même ordre de grandeur que la conductivité statique mesurée dans la partie III.2.5 pour le même composite (6 S.m^{-1}).

La partie suivante se concentre sur l'étude de la conductivité dynamique des composites avec l'analyse en basse et haute fréquence.

IV.2.2. Étude de la Conductivité Dynamique

Le comportement de la conductivité permet de représenter la topologie de chemins conducteurs au sein du composite à une température donnée. L'étude de la conductivité dynamique sera présentée de façon séparée pour l'analyse basse et haute fréquence.

IV.2.2.1. Comportement pour $f < 10^6 \text{ Hz}$

L'analyse du comportement dynamique porte sur la partie dynamique de la conductivité à partir des mesures basse fréquence, à savoir, entre 10^4 et 10^6 Hz .

Sont présentés en Figure 93 et Figure 94 le comportement en température de l'exposant s , respectivement pour les composites chargés à 1,23% et 1,38% volumique de fils submicroniques d'or. Le comportement dynamique de la conductivité du composite chargé en 1,05 %vol de fils d'or n'est pas présenté du fait de la contribution importante de la réponse diélectrique de la matrice PVDF.

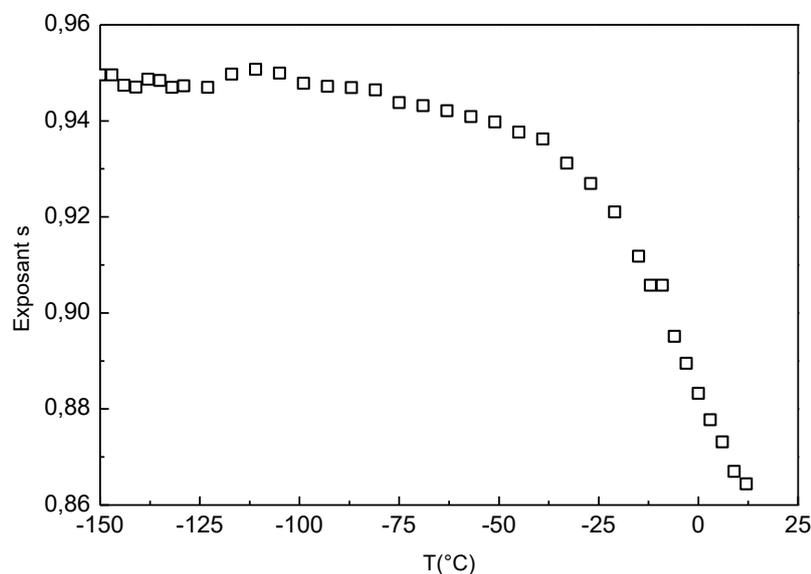


Figure 93 : Exposant s en fonction de la température d'un composite PVDF-1,23 %vol Au NW (Insert : Valeurs de s pour toute la gamme de température étudiée).

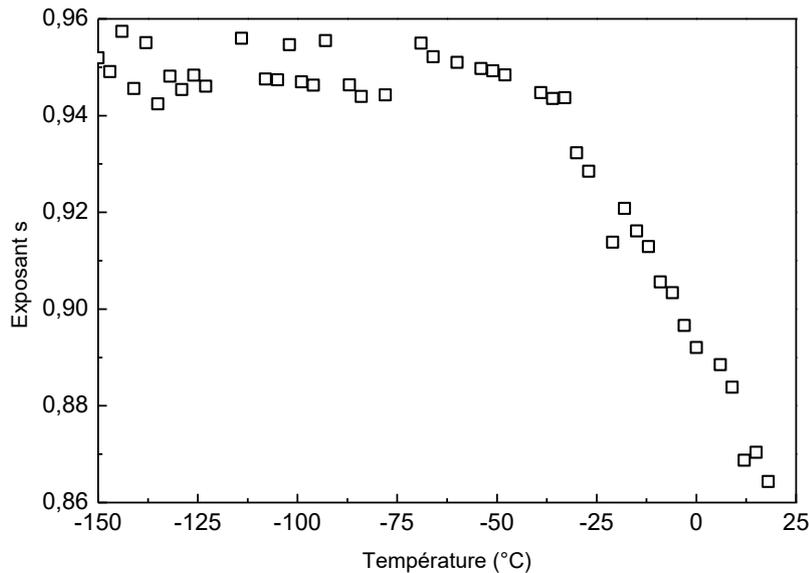


Figure 94 : Exposant s en fonction de la température d'un composite PVDF-1,38 %vol Au NW (Insert : Valeurs de s pour toute la gamme de température étudiée).

Entre -150 et -75 °C, l'exposant s reste constant autour de 0,95. Ce comportement est caractéristique d'une conduction par effet tunnel sans activation thermique¹³⁶. La valeur de s reste constante puis diminue avant de chuter fortement. La diminution se fait en deux parties : une première très légère entre -75 et -45 °C, puis une deuxième plus drastique entre -45 et 20 °C. La variation de ϵ'' permet d'estimer le début du processus de la relaxation β dans cette gamme de fréquence : elle s'effectue à partir de -45°C. L'analyse de l'exposant s se concentre alors sur le domaine de -75 à -45°C.

L'ajustement mathématique suivant le modèle CBH (*correlated barrier hopping*) permet de décrire le comportement de s avec la température selon l'équation I-20. Le paramètre W_m correspond à la différence d'énergie entre deux états voisins localisés et le paramètre τ_0 correspond au temps caractéristique de transition. Le Tableau 7 présente les valeurs trouvées.

Composite	W_m (meV)	τ_0 (s)
PVDF – 1,23% vol Au NW	34	$1,4 \times 10^{-5}$
PVDF – 1,38% vol Au NW	18	$9,9 \times 10^{-5}$

Tableau 7 : Paramètres du modèle de *Correlated Barrier Hopping* pour $f = 10^4 - 10^6$ Hz.

Pour les deux échantillons analysés, la hauteur de la barrière énergétique diminue avec l'ajout des fils d'or ; les porteurs de charges peuvent franchir plus facilement la barrière énergétique. Pour une température entre -75 et -45 °C, la distance de saut R_w varie entre 2 et 2,3 nm pour le composite PVDF-1,23 %vol Au NW et entre 1,5 et 1,8 nm pour le composite PVDF-1,38 %vol Au NW. La diminution de la distance de saut indique un transport de charge plus efficace au sein du composite : l'augmentation en fils submicroniques d'or contribue au nombre total de porteurs de charge

présents dans le composite. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées pour d'autres systèmes dispersés¹³⁷⁻¹⁴⁰.

IV.2.2.1. Comportement pour $f > 10^6$ Hz

L'absence d'un grand nombre de points de mesure, surtout pour des fractions volumiques plus élevées, n'a pas permis une détermination fiable de l'exposant s pour tous les échantillons. L'analyse de la partie dynamique a pu être effectuée seulement pour la fraction volumique de 1,05% en fils d'or. La variation de s avec la température dans la gamme de fréquence entre 10^6 et 10^8 Hz est présentée dans la Figure 95.

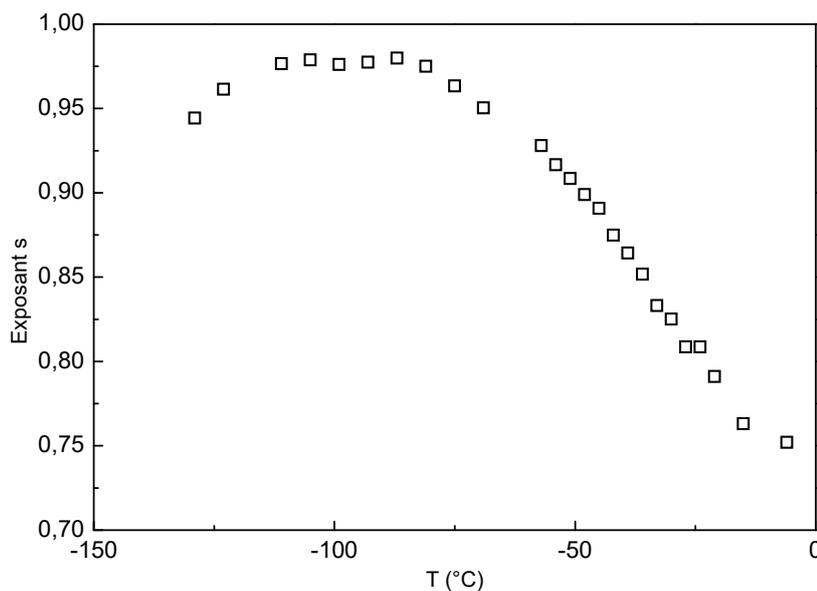


Figure 95 Exposant 's' en fonction de la température d'un composite PVDF-1.05% Au NW

Le comportement de l'exposant s reste identique au comportement en basse fréquence, mais avec un décalage vers les hautes températures. Pour des températures inférieures à -70 °C, l'exposant s est indépendant de la température ; cohérent à un transport par *tunneling* ($s \approx 0,95$). Un changement de régime se produit à -70 °C : la valeur de s diminue fortement jusqu'à 0 °C. Le début du processus de la relaxation β , dans la gamme de fréquence étudiée, se produit vers 3 °C. L'analyse avec le modèle de CBH est effectuée dans la gamme de température entre -70 et 0 °C. Les valeurs des paramètres liés au transport, W_m et τ_0 , sont respectivement de $3,2$ meV et de $1,4 \times 10^{-7}$ s. La distance de saut R_w varie entre $1,1$ et $1,2$ nm. Ces valeurs seront comparées à celles déterminées dans l'étude basse fréquence dans la partie suivante.

IV.3. Discussion

Dans cette dernière partie, les résultats présentés précédemment sont discutés et comparés. Dans un premier paragraphe, les mesures BF et HF sont comparées, et les raisons impliquant les différences observées sont explicitées. La deuxième partie se concentre sur les mécanismes de

transport permettant d'expliquer les résultats obtenus en terme de conductivité électrique, qui seront corrélés aux autres propriétés physiques des composites.

IV.3.1. Comparaison des Mesures Basse et Haute Fréquence

Les mesures en basse et haute fréquence présentées précédemment impliquent l'utilisation de deux techniques différentes d'application du champ électrique. Les cellules de mesure utilisées sont également différentes, ce qui impose un dimensionnement différent des échantillons. Pour rappel, la mesure basse fréquence couvre un domaine de 10^{-2} Hz jusqu'à 10^6 Hz et la mesure haute fréquence de 10^6 Hz à 10^9 Hz.

Il est difficile d'établir une zone de continuité entre les deux mesures. La technique de mesure en haute fréquence est très sensible au calibrage du guide d'onde. La cellule de mesure étant située au bout d'une ligne coaxiale, cette dernière doit être parfaitement calibrée afin d'avoir des valeurs de mesures fiables et reproductibles. Les électrodes utilisées pour la mesure en haute fréquence sont également très sensibles à l'état de surface de l'échantillon. Le positionnement de ces électrodes dans la cellule de mesure est directement lié à la position de la vis qui permet de fermer la cellule, qui est gérée manuellement. Cela peut induire de très légers décalages du positionnement de l'échantillon, qui suffisent néanmoins à engendrer un mauvais contact entre l'électrode et l'échantillon. Ces éléments contribuent aux différences observées entre les valeurs haute et basse fréquence et explique l'absence de la continuité entre les deux paramètres.

Pour la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' , une normalisation par rapport au PVDF seul, présentée dans la Figure 96 à une température de 24 °C, permet de comparer qualitativement les mesures en basse et haute fréquence.

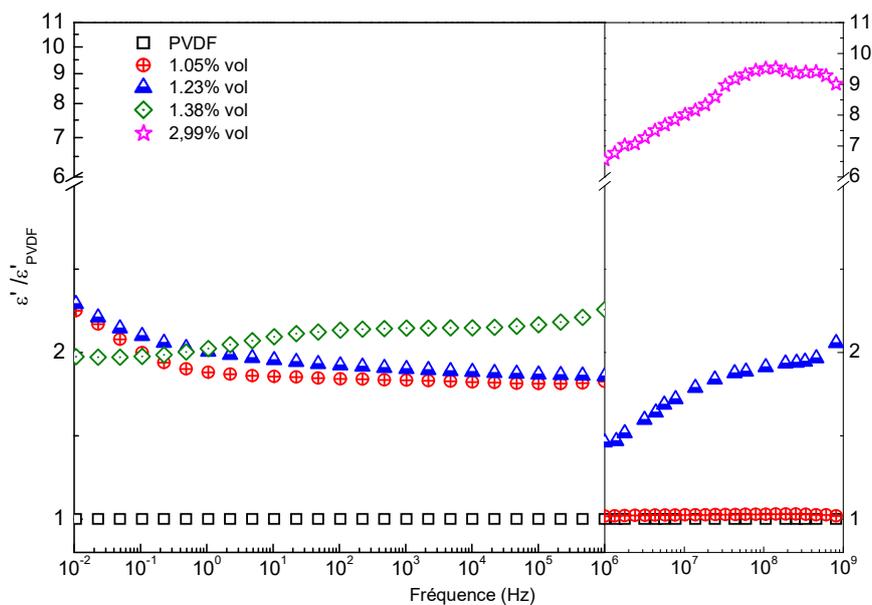


Figure 96 : Partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' à basse et haute fréquence à T = 24 °C normalisé par celle du PVDF seul.

Pour le PVDF et les composites à fractions volumiques comprises entre 1 et 2%, ϵ' est décalée vers les plus faibles valeurs avec l'analyse haute fréquence. La percolation diélectrique est mise en évidence entre 0 et 1,05 % pour la basse fréquence et entre 1,05 % et 1,23 % pour la haute fréquence, où une quantité plus importante de fils est requise pour obtenir des micro-condensateurs nécessaires à l'augmentation la valeur de ϵ' . Pour des fractions volumiques supérieures à 2%, le comportement est caractéristique d'un matériau conducteur. L'analyseur en basse fréquence ne permet pas d'étudier ces fractions volumiques ; la mesure haute fréquence constitue alors un outil supplémentaire qui permet de caractériser le comportement en fréquence et en température d'une fraction volumique au-dessus du seuil de percolation.

Les pertes diélectriques ϵ'' ont permis de mettre en évidence les différentes relaxations du PVDF et l'influence des fils d'or sur ces relaxations dans les composites. Par contre, seule la relaxation principale β est observée à haute fréquence. La dépendance en température des temps de relaxation des relaxations observés à basse et haute fréquence est présentée sur la Figure 97. (La Figure 98 présente le temps de relaxation pour la relaxation principale β seule).

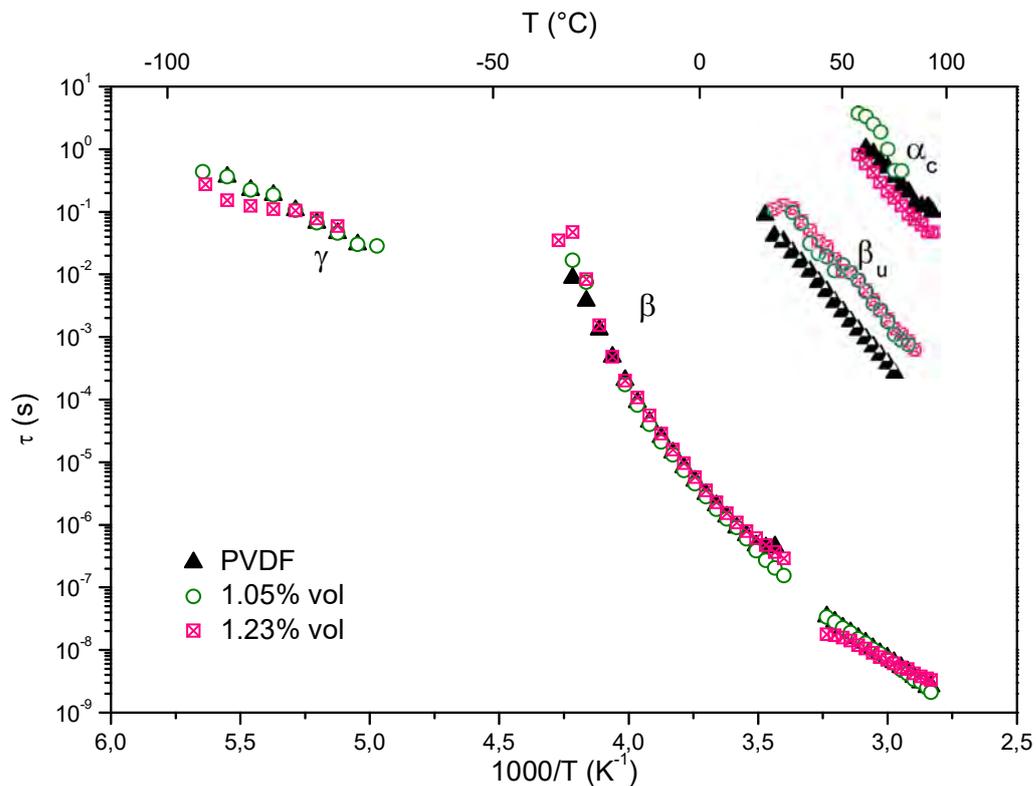


Figure 97 : Comparaison des temps de relaxation avec l'analyse basse et haute fréquence.

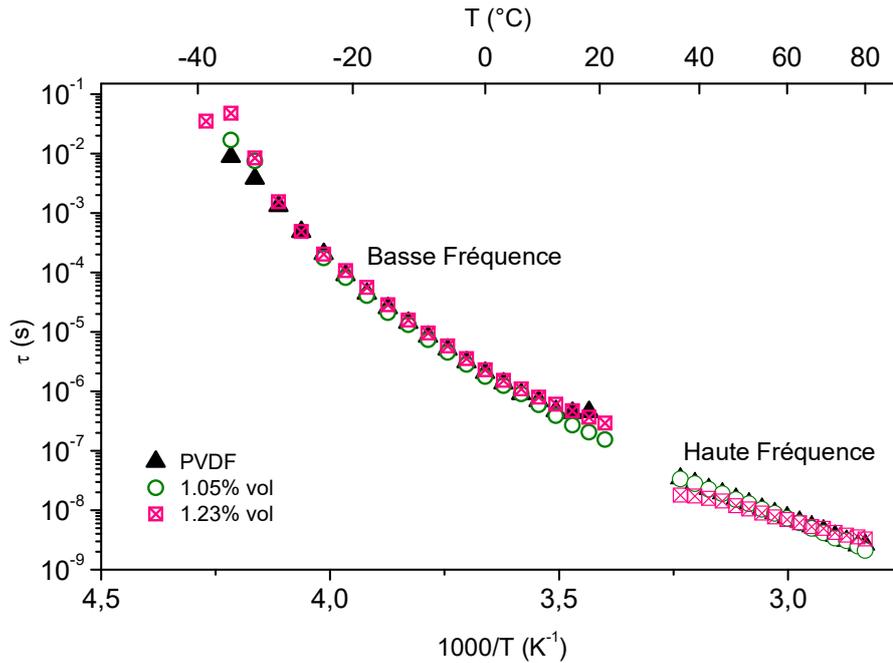


Figure 98 : Temps de relaxation à basse et haute fréquence pour la relaxation principale β .

Un recouvrement optimal existe entre les temps de relaxation de basse et haute fréquence. Le comportement suivant la loi VFT est bien mis en évidence : la manifestation diélectrique de la transition vitreuse du PVDF se décale vers les hautes températures avec la fréquence. Les valeurs du paramètre D sont plus élevées pour les mesures à haute fréquence du fait de l'ajustement mathématique des points (qui ne tient pas en compte des points en basse fréquence). En sollicitation en haute fréquence à haute température, la réponse ϵ'' caractérise des mouvements de plus en plus localisés. Par conséquent, les relaxations associées au mouvement locaux γ et la relaxation principale β devraient se superposer à hautes fréquences et hautes températures. Ce n'est pas le cas pour les composites PVDF-Au NW. Cela implique les mouvements locaux responsables de la relaxation γ sont différents de ceux responsables de la relaxation principale β . La faible résolution de la relaxation γ ne permet pas d'identifier clairement son origine moléculaire ; elle peut donc être associée aux défauts cristallins ou bien à une mobilité transverse des chaînes de PVDF dans la phase amorphe libre à l'état vitreux.

La conductivité des composites, présentée dans la Figure 99 à une température de 24°C, permet de préciser le comportement dynamique des parties basse et haute fréquence.

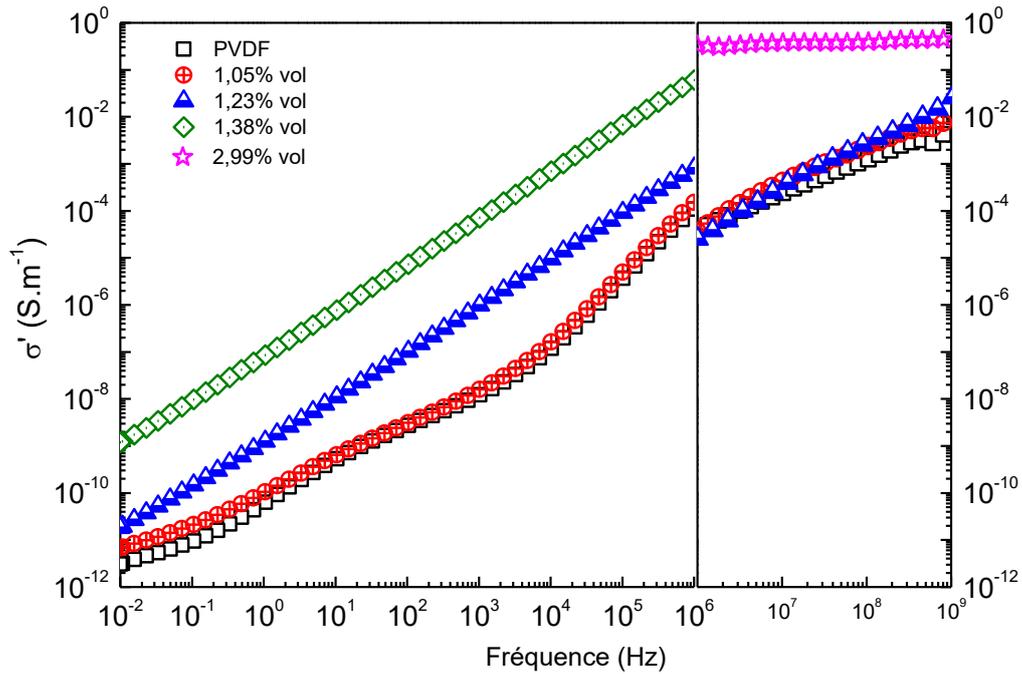


Figure 99 : Conductivité dynamique σ' en basse et haute fréquence à $T = 24\text{ °C}$.

Un léger décalage est observé entre les mesures, mais l'allure générale de la partie haute fréquence présente une bonne continuité avec la partie basse fréquence. Un changement de comportement est observé pour le composite PVDF-2,99% Au NW. La capacité de l'analyseur haute fréquence à mesurer la conductivité des composites conducteurs présente un grand intérêt car elle permet de « suivre » en fréquence et en température la création de l'amas percolant. La Figure 100 compare la valeur de conductivité à 10^6 Hz et à 24 °C mesurée avec les analyseurs basse et haute fréquence.

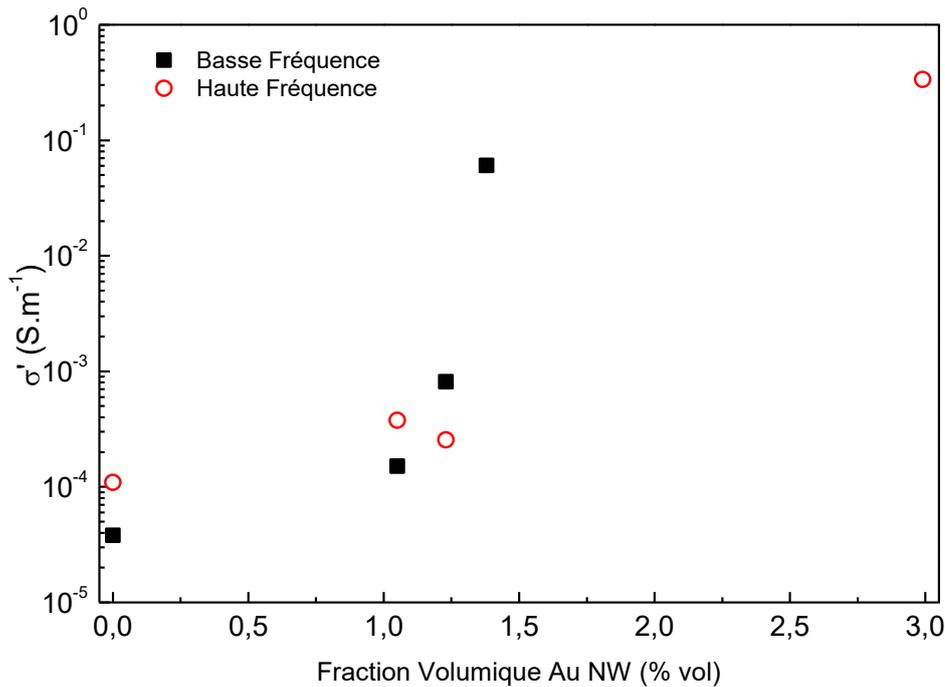


Figure 100 : Conductivité σ' à $f=10^6$ Hz et $T=24$ °C du PVDF seul et des composites PVDF-Au NW.

Un accord correct existe entre les valeurs de conductivité. L'augmentation de plus de trois décades associée au phénomène de percolation électrique est bien mise en évidence pour les deux mesures et se produit dans entre 1 et 1,5 %volumique.

L'étude de la conductivité électrique avec la contribution basse et haute fréquence permet de décrire la nature du transport de charge au sein du composite. Il est possible alors de déduire que les mêmes mécanismes sont responsables du transport de charge à basse et haute fréquence.

IV.3.2. Corrélation Structure – Propriétés Électriques

L'étude du comportement en température et en fréquence de la conductivité met en évidence un changement de régime de transport de charge activé thermiquement. Les modèles choisis ont été établis pour une gamme de température dans l'état vitreux de la matrice PVDF. Au-dessus de la transition vitreuse du PVDF, il est délicat d'étudier le comportement de la conductivité de façon fiable car les contributions de plusieurs paramètres (mobilité, relaxation, température) ne peuvent être distinguées.

La mobilité des porteurs de charges est limitée à basse température ; un comportement indépendant de la température indique un transport gouverné principalement par effet tunnel entre les îlots conducteurs ou entre les chaînes de PVDF. Cela constitue le «réseau» de base de conduction dans les composites (observé à basse température et basse fréquence). Les porteurs de charges ne peuvent atteindre que les sites proches en énergie et en distance du fait de leur faible densité et de leur mobilité limitée.

Lorsque la température augmente, les porteurs de charge acquièrent une plus grande mobilité pour pouvoir parcourir des distances plus grandes et aussi augmenter le nombre de sites accessibles. Il est possible que la loi d'Efros et Shklovskii décrive le transport dans les composites avec un transport VRH à 3 dimensions. Les porteurs de charge franchissent une barrière énergétique pour atteindre des sites ayant des niveaux d'énergie plus élevés en suivant un chemin optimal non seulement en énergie mais en distance. Cependant, en absence des valeurs de σ_{DC} , il est difficile d'accéder aux paramètres caractéristiques des mécanismes à basse température.

L'exposant s de la loi de universelle, obtenu par l'étude de la conductivité dynamique met en évidence un changement de régime de transport. À basse température, l'exposant s est indépendant de la température et proche de la valeur du transport par effet tunnel¹⁴¹. La diminution de s après ce régime indépendant peut être ajustée avec le modèle CBH, où la distance entre les sites et la hauteur de la barrière énergétique sont corrélées entre elles. Cela donne une estimation de la barrière énergétique séparant un porteur de charge entre deux états localisés. Le Tableau 8 présente quelques valeurs de paramètres du modèle de CBH pour d'autres systèmes hétérogènes.

Matériau	W_m (eV)	τ_0 (s)
Polyaniline – Nanoparticules de Silice (PANI-SiO ₂ NP) ¹³⁷	0,2	$8,9 \times 10^{-6}$
P(VDF-TrFE)-Au NW ¹⁴²	0,1	$6,7 \times 10^{-5}$
PVDF- 1,05 %vol Au NW (HF)	0,03	$1,4 \times 10^{-7}$
PVDF- 1,23 %vol Au NW (BF)	0,04	$1,4 \times 10^{-5}$
PVDF- 1,38 %vol Au NW (BF)	0,02	$9,9 \times 10^{-5}$

Tableau 8: Comparaison des paramètres CBH avec d'autres systèmes hétérogènes

La hauteur de la barrière d'énergie est plus faible pour les composites étudiés dans ce travail mais reste comparable aux autres composites hétérogènes. Le temps de transition est plus rapide à haute fréquence ; les porteurs de charge effectuent des sauts de plus en plus rapides en suivant le champ électrique.

La mobilité des porteurs de charges est principalement influencée par l'apport de l'énergie thermique, mais la création d'un réseau de percolation par l'ajout de fils submicroniques d'or permet de faciliter le transport dans le composite. Les valeurs de ϵ' mettent en évidence le phénomène de la percolation diélectrique : la présence d'îlots conducteurs (un amas percolant de taille finie) est mise en évidence par une augmentation drastique de ϵ' . L'augmentation de ϵ' à basse fréquence et haute température traduit également l'accumulation de charges aux interfaces fils d'or-PVDF.

Le modèle de micro-condensateurs d'Efros et Shklovskii¹⁴³ permet d'interpréter ce phénomène et relier les propriétés électriques à la structure des composites. Pour des fractions volumiques en-dessous du seuil de percolation, le milieu continu est la matrice PVDF et les fils d'or constituent des micro-condensateurs isolés les uns des autres. L'interface amorphe-cristal dans le PVDF joue également ce rôle. L'importance de l'existence d'une interface entre les particules conductrices et la matrice et l'effet sur la conductivité totale a déjà été étudiée¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Ces interfaces jouent le rôle des « pièges » pour les porteurs de charges ; une sorte de « goulet » d'étranglement par lequel ils

doivent passer afin d'acquérir suffisamment d'énergie pour atteindre d'autres sites conducteurs. Les groupements de fils (situés dans la phase amorphe libre) sont séparés d'une couche de matrice PVDF isolante. Les charges s'accumulent aux interfaces et la valeur de ϵ' augmente. Cela est plus marqué à basse fréquence et haute température, caractéristique d'une polarisation MWS. Au fur et à mesure que la fraction volumique de fils d'or augmente, la couche isolante de PVDF séparant les groupements de fils devient de plus en plus fine et des micro-condensateurs sont reliés entre eux, formant un amas percolant. La percolation diélectrique est caractérisée par une augmentation significative de ϵ' . L'intérêt de l'analyse haute fréquence est le fait que la mesure peut caractériser un composite avec une fraction volumique supérieure au seuil de percolation. Le changement de comportement indique un changement de connectivité au sein du composite. Le milieu continu n'est plus la matrice PVDF mais l'amas percolant formé par les fils d'or. L'augmentation de ϵ' peut alors être attribuée à une augmentation de la surface spécifique de ces « inclusions » diélectriques de PVDF dans un réseau de fils d'or.

Les analyses diélectriques mettent en évidence l'influence des fils submicroniques d'or sur les différentes phases du PVDF, notamment celles à l'interface cristallites-phase amorphe (relaxation α_c) et la phase amorphe contrainte (relaxation β_u). L'influence des fils submicroniques d'or sur la mobilité des chaînes de PVDF est étroitement liée à l'état de la dispersion. Les analyses microscopiques et la tomographie à rayons X permettent de confirmer une dispersion homogène des fils submicroniques d'or dans les composites. En spectroscopie diélectrique dynamique une augmentation du paramètre de fragilité D est observée pour la relaxation β (associée à la phase amorphe libre) en basse et haute fréquence. Cela correspond à une rigidification de la phase amorphe du PVDF ; les chaînes de polymère se retrouvent plus contraintes par la présence des fils dispersés. Cette rigidification est également confirmée par l'analyse mécanique dynamique et les analyses thermiques. Le module en torsion G' augmente avec la fraction volumique, traduisant une meilleure tenue mécanique des composites ; la présence des fils submicroniques d'or renforce la matrice PVDF en jouant le rôle des nœuds topologiques. Les mesures de DSC montrent également un décalage vers les hautes températures du pic associé à l'interface phase amorphe-cristallites (α_c). Cela est cohérent avec l'augmentation des valeurs de l'énergie d'activation calculées en analyse diélectrique dynamique.

Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail présente l'étude des mécanismes de transport dans un composite polymère-métal « modèle » et en particulier la corrélation entre la structure et les propriétés mécaniques. L'un des objectifs préliminaires était l'élaboration de fils submicroniques d'or à haut facteur de forme. Un procédé d'électrodéposition dans un *template* est utilisé et les paramètres expérimentaux, à savoir, l'ajout des ions cobalt, la méthode de dispersion et le procédé de nettoyage ont été étudiés pour obtenir les conditions optimales. Cette étude préliminaire a permis de définir un protocole fiable et reproductible, avec des fils submicroniques d'or robustes et de qualité avec un facteur de forme de 190. Le rendement du procédé d'électrodéposition est de 100 mg.

Les fils d'or ont été dispersés dans une matrice PVDF afin d'élaborer des composites polymères conducteurs à faible fraction volumique : les fils obtenus à partir d'un procédé d'électrodéposition permet l'élaboration d'un film de composite conducteur (au-dessus du seuil de percolation). L'observation de l'état de la dispersion des fils submicroniques d'or dans la matrice PVDF montre une dispersion homogène, faiblement orientée avec peu d'agrégats. Le calcul de la fraction volumique des fils submicroniques d'or par analyse thermogravimétrique permet de qualifier et quantifier la dispersion macroscopique et microscopique ; l'écart par rapport à la valeur théorique est inférieur à 10 %, ce qui traduit une dispersion optimale des fils submicroniques d'or dans le PVDF. Une étude comparative avec des composites chargés en particules sphériques d'or a également été menée. L'état de la dispersion montre la présence de petits agrégats uniformément dispersés dans la matrice PVDF. Cela conduit à une plus faible précision dans le calcul de la fraction volumique par analyse thermogravimétrique (l'écart par rapport à la valeur théorique est entre 10 et 17 %).

Le PVDF étant un polymère semi-cristallin (avec un taux de cristallinité de 32,5 %), l'influence des fils d'or sur le comportement physique de la matrice PVDF est mise en évidence à travers l'effet sur les différentes phases. En plus de la phase amorphe libre et de la phase cristalline, une phase amorphe contrainte est présente. L'analyse calorimétrique a permis de montrer que le taux de cristallinité n'est pas modifié avec l'ajout des fils d'or, indiquant que les fils ne jouent pas le rôle de sites de germination, contrairement aux composites avec des particules sphériques d'or, où la cristallinité augmente (de 32,5 à 40 %). L'absence d'une variation du taux de cristallinité traduit la stabilité de la morphologie du PVDF vis-à-vis de l'ajout des fils d'or et la conservation des propriétés mécaniques et physiques, ce qui constitue un avantage certain pour les applications pratiques des composites. Le caractère semi-cristallin présente également un avantage vis-à-vis du seuil de percolation électrique, étant donné que les fils d'or sont dispersés dans la phase amorphe libre.

Le seuil de percolation obtenu pour les composites PVDF-Au NW est de 1,33 % volumique. L'ajustement mathématique avec une loi de puissance donne un exposant critique de 1,67, caractéristique d'une dispersion en trois dimensions, confirmant ainsi les conclusions des images de microscopie et tomographie. Une valeur de conductivité de 40 S.m^{-1} est atteinte au-dessus de la fraction volumique critique. La percolation électrique se produit drastiquement dans un domaine

très étroit de fraction volumique (entre 1,2 et 1,5 %) ; confirmant ainsi la distribution étroite des longueurs de fils d'or. La comparaison avec le modèle de Philipse montre qu'il existe des faisceaux (*bundles*) de fils dans la matrice. L'avantage d'un facteur de forme élevé est mis en évidence par une comparaison avec la dispersion des particules sphériques d'or, pour lesquelles la percolation se produit à partir d'une fraction volumique de 25 %. Un même niveau de conductivité est atteint pour seulement 1,6 % de fils contrairement à 32,5 % pour les particules sphériques.

Les fils d'or jouent le rôle de renfort mécanique dans la phase amorphe libre du PVDF. Cette propriété est observée par le biais du module mécanique G' , qui augmente avec la fraction volumique croissante de fils. Cette augmentation de G' est plus marquée dans le domaine caoutchoutique du PVDF comparé au domaine vitreux (où les liaisons physiques supplémentaires limitent l'effet des fils d'or). Le temps de relaxation moyen de la relaxation β , associée à la transition vitreuse de la phase amorphe libre du PVDF, montre la même tendance avec une augmentation du paramètre de rigidité D . La mobilité des chaînes dans phase amorphe libre du PVDF est limitée par la présence des fils.

L'étude des pertes diélectriques ϵ'' et du module mécanique dissipatif G'' a permis d'identifier différentes relaxations (dipolaires et mécaniques, respectivement pour ϵ'' et G''), associées aux différentes phases du PVDF. La température du maximum de G'' de la relaxation α_c , associée à l'interface amorphe-cristal du PVDF se décale vers les hautes températures. La sollicitation en torsion provoque une réorganisation structurale des cristallites. La présence des fils d'or entraîne un réarrangement des chaînes de PVDF à l'interface cristal-amorphe, qui se retrouve doublement contrainte par la présence des cristallites et les fils d'or. Les temps de relaxation diélectriques extraits de l'étude de ϵ'' montre la même tendance, avec une augmentation de l'énergie d'activation, traduisant une diminution de la mobilité des chaînes de PVDF à l'interface.

Les interfaces jouent un rôle important dans le transport de charge dans les composites, notamment entre les fils d'or et le PVDF. Les valeurs de la permittivité réelle ϵ' mettent en évidence une accumulation des charges non seulement aux interfaces fils d'or-matrice PVDF mais également aux interfaces cristal-amorphe du PVDF, qui se traduit par une polarisation MWS à basse fréquence et haute température. L'accumulation des charges aux interfaces fils-PVDF met également en évidence le phénomène de percolation diélectrique. Des îlots conducteurs sont dispersés au sein de la matrice PVDF, séparés par une couche isolante. Au fur et à mesure que la fraction volumique des fils augmente, l'épaisseur de la couche de PVDF isolante diminue et ces îlots conducteurs s'associent pour former un amas percolant.

L'étude des mécanismes de transport de charge en présence des fils d'or a été effectuée pour des températures en-dessous de la relaxation β car la mobilité moléculaire des chaînes de PVDF devient importante à des températures supérieures. Les fractions volumiques des composites analysés sont proches ou dans la zone de la percolation électrique. Le caractère conducteur des composites induit une absence d'un plateau de conductivité statique à très basse fréquence et par conséquent ne permet pas l'analyse des mécanismes de transport basse température activés thermiquement.

L'étude du transport de charge s'est focalisée sur la conductivité dynamique à basse et haute fréquence. Un changement de régime a été observé avec la température. Pour les températures inférieures à $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, le transport est dominé par la conduction par effet tunnel sans activation thermique. Il existe un réseau de base (*backbone*) de conduction entre les îlots conducteurs ou entre les chaînes de PVDF. Pour des températures supérieures, le modèle de CBH permet de décrire le transport de charge dans les composites. Les paramètres de l'ajustement avec le modèle de CBH montre une diminution de la distance de saut (de 2 à 1,5 nm) avec la fraction volumique croissante des fils, ce qui indique un transport de charge plus efficace au sein du composite : la présence croissante de fils submicroniques d'or contribue au nombre total de porteurs de charge présents dans le composite.

L'analyse diélectrique dynamique a été effectuée à basses (10^{-2} à 10^6 Hz) et hautes (10^6 à 10^9 Hz) fréquences. Il n'a pas été possible d'établir une zone de recouvrement pour les valeurs de mesure entre les deux domaines de fréquence analysés du fait des différences de conditions expérimentales. Une bonne continuité est observée entre les deux domaines pour la relaxation principale β .

L'analyse haute fréquence a permis de mettre en évidence le changement de connectivité se produisant dans les composites lors de l'apparition d'un amas percolant. Cela n'est pas possible à basse fréquence du fait de la conductivité trop importante des composites. Le changement de comportement a été observé avec les mesures de la permittivité et de la conductivité électrique. Une bonne cohérence existe entre la valeur de conductivité mesurée avec l'analyse haute fréquence et la conductivité statique. Le modèle de micro-condensateurs d'Efros et Shklovskii permet de décrire le changement de comportement observé. En-dessous du seuil de percolation, les fils d'or constituent des îlots conducteurs au sein d'une matrice PVDF continue. Au-dessus du seuil de percolation, le milieu continu est constitué d'un réseau de fils d'or avec des inclusions de PVDF. L'augmentation de ϵ' peut alors être attribuée à une augmentation de la surface spécifique de ces « inclusions » diélectriques de PVDF dans un réseau de fils d'or. L'analyse haute fréquence a l'avantage de permettre le « suivi » de l'apparition du réseau percolant au sein d'un composite et par conséquent l'étude du comportement en fréquence et en température des composites conducteurs au-dessus du seuil de percolation.

Cette recherche a permis de relier les différentes propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques des composites afin d'approfondir l'étude sur le transport dans les composites hétérogènes. Il serait intéressant d'étendre ces analyses aux composites avec des particules sphériques afin de mettre en évidence la différence entre la topologie de l'amas percolant dans les deux types de composites. L'analyse diélectrique dynamique à hautes fréquences en particulier présente un majeur intérêt pour cette étude, surtout vis-à-vis de la modification de la cristallinité observée par analyse calorimétrique (et donc une modification de la morphologie de la matrice PVDF).

Avant d'envisager toute application pratique ou industrielle, il est nécessaire d'envisager un procédé d'élaboration de fils d'or permettant d'augmenter la quantité de fils produite lors du

procédé d'électrodéposition ; quelques hypothèses seraient d'augmenter la surface de la membrane ou de multiplier le nombre de membranes par procédé.

L'étude de la dispersion des fils d'or dans d'autres types de matrices polymères pourrait apporter plus de précisions à l'analyse des mécanismes de transport ; une matrice polymère complètement amorphe permettrait de qualifier l'importance de la présence des cristallites et les interfaces cristal-amorphe tandis qu'une matrice polymère haute performance permettrait d'élaborer des composites structuraux conducteurs faiblement chargés.

Il est également possible d'envisager l'élaboration des revêtements conducteurs pour des applications à hautes fréquences, tels les guides d'onde ou la mise en œuvre de composites pour le blindage électromagnétique ; le caractère souple de la matrice polymère permettant de faciliter la mise en œuvre de géométries complexes.

Annexe 1 : Liste des Composites Elaborés

Ce tableau présente une liste des composites avec les fils d'or élaborés et utilisés dans ce manuscrit. Les fractions volumiques théoriques et réelles sont représentées. L'analyse thermogravimétrique est utilisée pour calculer la fraction volumique réelle.

Echantillon	Fraction Volumique Théorique (% vol)	Fraction Volumique Calculée et Écart-Type (% vol)
1	0,70	0,55 ± 0,17
2	1,05	1,10 ± 0,10
3	1,23	1,04 ± 0,22
4	1,30	1,10 ± 0,21
5	1,39	1,61 ± 0,32
6	1,50	1,46 ± 0,25
7	1,60	1,53 ± 0,18
8	1,80	1,76 ± 0,15
9	2,99	2,36 ± 0,55
10	3,15	2,91 ± 0,67
11	3,50	3,37 ± 0,15
12	4,01	3,86 ± 0,45
13	4,98	4,80 ± 0,48

Références Bibliographiques

1. Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W. & Heeger, A. J. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
2. Naarmann, H. & Theophilou, N. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Synth. Met.* **22**, 1–8 (1987).
3. Wang, J., Yue, K., Zhu, X., Wang, K. L. & Duan, L. C–S/PANI composite with a polymer spherical network structure for high performance lithium–sulfur batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 261–266 (2016).
4. Wang, D., Ouyang, S., Xie, Y., Tan, T., Zhu, D., Xu, X. & Fong, H. H. Two Photolithographic Patterning Schemes for PEDOT:PSS and Their Applications in Organic Light-Emitting Diodes. *J. Disp. Technol.* **12**, 338–343 (2016).
5. Ghosh, S., Kouamé, N. a, Ramos, L., Remita, S., Dazzi, A., Deniset-Besseau, A., Beaunier, P., Goubard, F., Aubert, P.-H. & Remita, H. Conducting polymer nanostructures for photocatalysis under visible light. *Nat. Mater.* **14**, 505–11 (2015).
6. He, F., Lau, S., Chan, H. L. & Fan, J. High dielectric permittivity and low percolation threshold in nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and exfoliated graphite nanoplates. *Adv. Mater.* **21**, 710–715 (2009).
7. Rusu, M., Sofian, N. & Rusu, D. Mechanical and thermal properties of zinc powder filled high density polyethylene composites. *Polym. Test.* **20**, 409–417 (2001).
8. Kwon, S., Cho, H. W., Gwon, G., Kim, H. & Sung, B. J. Effects of shape and flexibility of conductive fillers in nanocomposites on percolating network formation and electrical conductivity. *Phys. Rev. E* **93**, 32501 (2016).
9. Balogun, Y. A. & Buchanan, R. C. Enhanced percolative properties from partial solubility dispersion of filler phase in conducting polymer composites (CPCs). *Compos. Sci. Technol.* **70**, 892–900 (2010).
10. Mamunya, Y. P., Davydenko, V. V., Pissis, P. & Lebedev, E. V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Eur. Polym. J.* **38**, 1887–1897 (2002).
11. Choi, M., Jeon, B. & Chung, I. The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites. *Polymer* **41**, 3243–3252 (2000).
12. Lisunova, M. O., Mamunya, Y. P., Lebovka, N. I. & Melezhyk, A. V. Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites. *Eur. Polym. J.* **43**, 949–958 (2007).
13. Linares, A., Canalda, J. C., Cagiao, M. E., García-Gutiérrez, M. C., Nogales, A., Martín-Gullón, I., Vera, J. & Ezquerro, T. A. Broad-band electrical conductivity of high density polyethylene nanocomposites with carbon nanoadditives: Multiwall carbon nanotubes and carbon nanofibers. *Macromolecules* **41**, 7090–7097 (2008).

14. Murali, K. P., Sharma, H., Markondeya Raj, P., Mishra, D., Goyal, M., Silver, K., Shipton, E. & Tummala, R. Structure-magnetic property correlations in nickel-polymer nanocomposites. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 154–162 (2016).
15. Li, Y. J., Xu, M., Feng, J. Q. & Dang, Z. M. Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 87–90 (2006).
16. Nakano, K. Synthesis of Nickel Nanoparticles from Nickel Hydrazine Complex Solution Using Ultrasonication. *Chem. Lett.* **45**, 131–133 (2016).
17. Lonjon, A., Laffont, L., Demont, P., Dantras, E. & Lacabanne, C. New Highly Conductive Nickel Nanowire-Filled P(VDF-TrFE) Copolymer Nanocomposites: Elaboration and Structural Study. *J. Phys. Chem. C* **113**, 12002–12006 (2009).
18. Nguyen, L. Elaboration De Composites Polymere Ferroelectrique/Fils Submicroniques Ferromagnetiques : Analyse Des Proprietes Magnetoelctriques. *Thèse l'Université Toulouse 3* (2015).
19. Salman, S., Usami, T., Kuroda, K. & Okido, M. Synthesis and Characterization of Cobalt Nanoparticles Using Hydrazine and Citric Acid. *J. Nanotechnol.* **2014**, 1–6 (2014).
20. Kotthaus, S., Günther, B. H., Haug, R. & Schäfer, H. Study of isotropically conductive bondings filled with aggregates of nano-sized Ag-particles. *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. Part A* **20**, 15–20 (1997).
21. Nguyen, T. H. L., Quiroga Cortes, L., Lonjon, A., Dantras, E. & Lacabanne, C. High conductive Ag nanowire-polyimide composites: Charge transport mechanism in thermoplastic thermostable materials. *J. Non. Cryst. Solids* **385**, 34–39 (2014).
22. Li, B., Ye, S., Stewart, I. E., Alvarez, S. & Wiley, B. J. Synthesis and Purification of Silver Nanowires to Make Conducting Films with a Transmittance of 99%. *Nano Lett.* **15**, 6722–6726 (2015).
23. Audoit, J., Laffont, L., Lonjon, A., Dantras, E. & Lacabanne, C. Percolative silver nanoplates/PVDF nanocomposites: Bulk and surface electrical conduction. *Polym. (United Kingdom)* **78**, 104–110 (2015).
24. Meng, W., Hu, F., Jiang, X. & Lu, L. Preparation of silver colloids with improved uniformity and stable surface-enhanced Raman scattering. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 1–8 (2015).
25. Quiroga Cortes, L., Lonjon, A., Dantras, E. & Lacabanne, C. High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties. *J. Non. Cryst. Solids* **391**, 106–111 (2014).
26. Wiley, B., Sun, Y. & Xia, Y. Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties. *Acc. Chem. Res.* **40**, 1067–1076 (2007).
27. Zhang, Q., Li, W., Moran, C., Zeng, J., Chen, J., Wen, L.-P. & Xia, Y. Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30–200 nm and Comparison of Their Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11372–11378 (2010).
28. Goodman, P. Current and future uses of gold in electronics. *Gold Bull.* **35**, 21–26 (2002).

29. Christie, I. R. & Cameron, B. P. Gold electrodeposition within the electronics industry. *Gold Bull.* **27**, 12–20 (1994).
30. Hore, M. J. A. & Composto, R. J. Functional Polymer Nanocomposites Enhanced by Nanorods. *Macromolecules* **47**, 875–887 (2014).
31. Manson, J., Kumar, D., Meenan, B. J. & Dixon, D. Polyethylene glycol functionalized gold nanoparticles: The influence of capping density on stability in various media. *Gold Bull.* **44**, 99–105 (2011).
32. Grady, B. P. Recent developments concerning the dispersion of carbon nanotubes in polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **31**, 247–257 (2010).
33. Wang, D., Bao, Y., Zha, J., Zhao, J., Dang, Z. & Hu, G. Improved Dielectric Properties of Nanocomposites Based on Poly(vinylidene fluoride) and Poly(vinyl alcohol)-Functionalized Graphene. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 6273–6279 (2012).
34. Li, J., Ma, P. C., Chow, W. S., To, C. K., Tang, B. Z. & Kim, J. K. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3207–3215 (2007).
35. Lee, J. H., Jung, D., Hong, C. E., Rhee, K. Y. & Advani, S. G. Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer. *Compos. Sci. Technol.* **65**, 1996–2002 (2005).
36. Zhang, J. & Wilkie, C. A. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **80**, 163–169 (2003).
37. Lin, B., Sundararaj, U. & Pötschke, P. Melt mixing of polycarbonate with multi-walled carbon nanotubes in miniature mixers. *Macromol. Mater. Eng.* **291**, 227–238 (2006).
38. Pourabas, B. & Raeesi, V. Preparation of ABS/montmorillonite nanocomposite using a solvent/non-solvent method. *Polymer* **46**, 5533–5540 (2005).
39. Mutiso, R. M. & Winey, K. I. Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers. *Prog. Polym. Sci.* **40**, 63–84 (2014).
40. Rong, M. Z., Zhang, M. Q. & Ruan, W. H. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. *Mater. Sci. Technol.* **22**, 787–796 (2006).
41. Sandler, J. K. W., Kirk, J. E., Kinloch, I. A., Shaffer, M. S. P. & Windle, A. H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer* **44**, 5893–5899 (2003).
42. Khan, A. K., Rashid, R., Hussain, M., Yunus, U., Akhtar, Z., Ali, S., Zahra, A., Mir, S., Ansari, M. T., Mehmood, Z., Sajjad, A. & Murtaza, G. Synthesis, Characterization and Thermal Studies of Poly(4-Vinylpyridine) Composites of Rare Earth Metals. *Arab. J. Sci. Eng.* (2015). doi:10.1007/s13369-015-1592-2
43. Greenham, N., Peng, X. & Alivisatos, A. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Phys. Rev. B* **54**, 17628–17637 (1996).

44. Green, T. a. Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications. *Gold Bull.* **40**, 105–114 (2007).
45. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Adv. Mater.* **13**, 1389–1393 (2001).
46. Busbee, B. D., Obare, S. O. & Murphy, C. J. An improved synthesis of high-aspect-ratio gold nanorods. *Adv. Mater.* **15**, 414–416 (2003).
47. Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **15**, 1957–1962 (2003).
48. Chang, S.-S., Lee, C.-L. & Wang, C. R. C. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6661–6664 (1997).
49. Chang, S.-S., Shih, C.-W., Chen, C.-D., Lai, W.-C. & Wang, C. R. C. The Shape Transition of Gold Nanorods. *Langmuir* **15**, 701–709 (1998).
50. Foss, C. A., Hornyak, G. L., Stockert, J. A. & Martin, C. R. Optical-properties of composite membranes containing arrays of nanoscopic gold cylinders. *J. Phys. Chem.* **96**, 7497–7499 (1992).
51. Wang, H.-J., Zou, C.-W., Yang, B., Lu, H.-B., Tian, C.-X., Yang, H.-J., Li, M., Liu, C.-S., Fu, D.-J. & Liu, J.-R. Electrodeposition of tubular-rod structure gold nanowires using nanoporous anodic alumina oxide as template. *Electrochem. commun.* **11**, 2019–2022 (2009).
52. Lazzara, T. D., Bourret, G. R., Lennox, R. B. & Van De Ven, T. G. M. Polymer templated synthesis of AgCN and Ag nanowires. *Chem. Mater.* **21**, 2020–2026 (2009).
53. Van der Zande, B. M. I., Böhmer, M. R., Fokkink, L. G. J. & Schönenberger, C. Colloidal Dispersions of Gold Rods: Synthesis and Optical Properties. *Langmuir* **16**, 451–458 (2000).
54. Wilkinson, P. Understanding gold plating. *Gold Bull.* **19**, 75–81 (1986).
55. Angerer, H. & Ibl, N. On the electrodeposition of hard gold. *J. Appl. Electrochem.* **9**, 219–232 (1979).
56. Okinaka, Y. Cyanoaurate(III) Formation and Its Effect on Current Efficiency in Gold Plating. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 288 (1981).
57. Okinaka, Y. Structure of Electroplated Hard Gold Observed by Transmission Electron Microscopy. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1284 (1976).
58. Liew, M. J., Roy, S. & Scott, K. Development of a non-toxic electrolyte for soft gold electrodeposition: an overview of work at University of Newcastle upon Tyne. *Green Chem.* **5**, 376 (2003).
59. Honma, H. Fabrication of Gold Bumps Using Gold Sulfite Plating. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 81 (1995).
60. Kato, M. & Okinaka, Y. Some recent developments in non-cyanide gold plating for electronics applications. *Gold Bull.* **37**, 37–44 (2004).

61. Kohl, P. A. Electrodeposition of Gold. *Mod. Electroplat. Fifth Ed.* 115–130 (2011). doi:10.1002/9780470602638.ch4
62. Aylmore, M. G., Muir, D. M. & Aylmore, M. G. Thiosulfate Leaching of Gold--a Review. *Miner. Eng.* **14**, 135–174 (2001).
63. Dimitrijević, S., Rajčić-Vujasinović, M. & Trujić, V. Non-cyanide electrolytes for gold plating - a review. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 6620–6646 (2013).
64. Osaka, T., Kodera, A., Misato, T., Homma, T., Okinaka, Y. & Yoshioka, O. Electrodeposition of Soft Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Electronics Applications. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3462–3469 (1997).
65. Wang, Y., Liu, H., Bi, S., He, M., Wang, C. & Cao, L. Effects of organic additives on the immersion gold depositing from a sulfite–thiosulfate solution in an electroless nickel immersion gold process. *RSC Adv.* **6**, 9656–9662 (2016).
66. Liu, H., Mao, A., He, M., Wang, Y., Bi, S., Wang, C. & Cao, L. Effects of pH on the Immersion Gold Process from a Sulfite- Thiosulfate Solution Based on the Electroless Ni-P Alloy Substrate. **10**, 7811–7817 (2015).
67. Dinan, T. E. & Cheh, H. Y. The Effect of Arsenic upon the Hardness of Electrodeposited Gold. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 410 (1992).
68. Hughes, M. F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol. Lett.* **133**, 1–16 (2002).
69. Paramus, R. D. & Simonian, A. Plating of smooth, semibright gold deposits. *United States Pat. Off.* **3,562,120**, (1971).
70. Lo, C. C., Augis, J. A. & Pinnel, M. R. Hardening mechanisms of hard gold. *J. Appl. Phys.* **50**, 6887–6891 (1979).
71. Kirkpatrick, S. Percolation and Conduction. *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574–588 (1973).
72. Stauffer, D. & Ammon, A. *Introduction to percolation theory.* (CRC press, 1994).
73. Zallen, R. & Scher, H. Critical Density in Percolation Processes. *J. Chem. Phys.* **53**, 3759–3761 (1970).
74. Balberg, I., Binenbaum, N. & Wagner, N. Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1465–1468 (1984).
75. Philipse, A. P. & Wierenga, A. M. On the Density and Structure Formation in Gels and Clusters of Colloidal Rods and Fibers. *Langmuir* **14**, 49–54 (1998).
76. Mamunya, Y. P., Levchenko, V. V., Rybak, A., Boiteux, G., Lebedev, E. V., Ulanski, J. & Seytre, G. Electrical and thermomechanical properties of segregated nanocomposites based on PVC and multiwalled carbon nanotubes. *J. Non. Cryst. Solids* **356**, 635–641 (2010).
77. Taherian, R., Hadianfard, M. J. & Golikand, A. N. A new equation for predicting electrical conductivity of carbon-filled polymer composites used for bipolar plates of fuel cells. *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 1497–1509 (2013).

78. Haan, S. W. & Zwanzig, R. Series expansions in a continuum percolation problem. *J. Phys. A* **10**, 1547–1555 (1977).
79. Balagurov, B. Y. Electrical conductivity of a two-dimensional model for a composite material with structural anisotropy. *Tech. Phys.* **58**, 1164–1172 (2013).
80. Bas, A. B., Yilmaz, O., Ibis, A., Dogu, M., Kirkkopru, K. & Guner, F. S. Melt flow properties of graphite nanoplatelets-filled polypropylene. *J. Compos. Mater.* (2016). doi:10.1177/0021998316675502
81. Berhan, L. & Sastry, A. M. Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **75**, 1–8 (2007).
82. Sumita, M., Sakata, K., Asai, S., Miyasaka, K. & Nakagawa, H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polym. Bull.* **25**, 265–271 (1991).
83. Sumita, M., Asai, S., Miyadera, A. N., Jojima, E., Miyasaka, K., Miyadera, N., Jojima, E., Miyasaka, K., Miyadera, A. N., Jojima, E. & Miyasaka, K. Electrical conductivity of carbon black filled ethylene-vinyl acetate copolymer as a function of vinyl acetate content. *Colloid. Polym. Sci.* **264**, 212–217 (1986).
84. Sumita, M., Abe, H., Kayaki, H. & Miyasaka, K. Effect of melt viscosity and surface tension of polymers on the percolation threshold of conductive-particle-filled polymeric composites. *J. Macromol. Sci.* **25**, 171–184 (1986).
85. Jachym, B., Sodolski, H., Slupkowski, T. & Zieliński, R. Electric conduction in the polyester resin-acetylene carbon black system. *Phys. Status Solidi* **34**, 657–664 (1976).
86. Rajagopal, C. & Satyam, M. Studies on electrical conductivity of insulator-conductor composites. *J. Appl. Phys.* **49**, 5536–5542 (1978).
87. Bhattacharya, S. K. & Chaklader, A. C. D. Review on Metal-Filled Plastics. Part1. Electrical Conductivity. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **19**, 21–51 (1982).
88. Ambrosetti, G., Grimaldi, C., Balberg, I., Maeder, T., Danani, A. & Ryser, P. Solution of the tunneling-percolation problem in the nanocomposite regime. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 1–12 (2010).
89. Wilson, A. H. The Theory of Electronic Semi-Conductors. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **133**, 458–491 (1931).
90. Anderson, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.* **109**, 1492–1505 (1958).
91. Mott, N. F. Conduction in glasses containing transition metal ions. *J. Non. Cryst. Solids* **1**, 1–17 (1968).
92. Mott, F. N. & Davis, E. *Electronic processes in non-crystalline materials*. (Clarendon Press, Oxford, 1971).
93. Efros, A. L. & Shklovskii, B. I. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *J. Phys. C Solid State Phys.* **8**, L49–L51 (2001).

94. Abeles, B., Sheng, P., Coutts, M. D., Arie, Y., Sheng, P., Coutts, M. D. & Structural, Y. A. Structural and electrical properties of granular metal films. *Adv. Phys.* **8732**, 37–41 (2006).
95. Rockstad, H. K. & Pike, G. E. Comment on 'ac conductivity of scandium oxide and a new hopping model for conductivity'. *Phys. Rev. B* **8**, 4026–4027 (1973).
96. Elliott, S. R. A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses. *Philos. Mag.* **36**, 1291–1304 (1977).
97. Yakuphanoglu, F., Yahia, I. S., Barim, G. & Filiz Senkal, B. Double-walled carbon nanotube/polymer nanocomposites: Electrical properties under dc and ac fields. *Synth. Met.* **160**, 1718–1726 (2010).
98. Psarras, G. C. Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **37**, 1545–1553 (2006).
99. Psarras, G. ., Manolakaki, E. & Tsangaris, G. . Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **33**, 375–384 (2002).
100. Psarras, G. C., Manolakaki, E. & Tsangaris, G. M. Dielectric dispersion and ac conductivity in—Iron particles loaded—polymer composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **34**, 1187–1198 (2003).
101. Li, Y. C., Tjong, S. C. & Li, R. K. Y. Electrical conductivity and dielectric response of poly(vinylidene fluoride)—graphite nanoplatelet composites. *Synth. Met.* **160**, 1912–1919 (2010).
102. Quiroga Cortes, L. E. Composites thermoplastiques conducteurs à finalité aéronautique PEKK/fibres de carbone/fils submicroniques d'argent : de l'élaboration aux comportements électrique et mécanique. *Thèse Univ. Toulouse 3* (2016).
103. Debye, P. J. W. *Polar Molecules*. (Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929).
104. Jonscher, A. K. A new understanding of the dielectric relaxation of solids. *J. Mater. Sci.* **16**, 2037–2060 (1981).
105. Cole, K. S. & Cole, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
106. Davidson, D. W. & Cole, R. H. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. *J. Chem. Phys.* **19**, 1484 (1951).
107. Havriliak, S. & Negami, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* **8**, 161–210 (1967).
108. Turnbull Cohen, Morrel H., D. Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *J. Chem. Phys.* **34**, 120–125 (1961).
109. Jonscher, A. K. The 'universal' dielectric response. *Nature* **267**, 673–679 (1977).
110. Hasegawa, R., Takahashi, Y., Chatani, Y. & Tadokoro, H. Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride). *Polym. J.* **3**, 600–610 (1971).

111. Taylor, P., Kepler, R. G. & Anderson, R. A. Advances in Physics Ferroelectric polymers Ferroelectric polymers. 37–41 (2006).
112. Silva, M. P., Sencadas, V., Botelho, G., Machado, A. V., Rolo, A. G., Rocha, J. G. & Lanceros-Mendez, S. α - and γ -PVDF: Crystallization kinetics, microstructural variations and thermal behaviour. *Mater. Chem. Phys.* **122**, 87–92 (2010).
113. Lonjon, A. Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques. *Thèse Univ. Toulouse 3* (2010).
114. Bogart, T. E., Dey, S., Lew, K. K., Mohney, S. E. & Redwing, J. M. Diameter-controlled synthesis of silicon nanowires using nanoporous alumina membranes. *Adv. Mater.* **17**, 114–+ (2005).
115. Mead, W. T., Zachariades, A. E., Shimada, T. & Porter, R. S. Solid State Extrusion of Poly(vinylidene fluoride). 1. Ram and Hydrostatic Extrusion. *Macromolecules* **12**, 473–478 (1979).
116. Teysse, G., Bernes, A. & Lacabanne, C. Influence of the crystalline phase on the molecular mobility of PVDF. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **31**, 2027–2034 (1993).
117. El Mohajir, B.-E. & Heymans, N. Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure. *Polymer* **42**, 5661–5667 (2001).
118. Lonjon, A., Laffont, L., Demont, P., Dantras, E. & Lacabanne, C. Structural and electrical properties of gold nanowires/P(VDF-TrFE) nanocomposites. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 345401 (2010).
119. Loufakis, K. & Wunderlich, B. Thermal analysis of the conformational disorder in semicrystalline poly(vinylidene fluoride) and poly(trifluoroethylene). *Macromolecules* **20**, 2474–2478 (1987).
120. Soin, N., Boyer, D., Prashanthi, K., Sharma, S., Narasimulu, a. a., Luo, J., Shah, T. H., Siores, E. & Thundat, T. Exclusive self-aligned β -phase PVDF films with abnormal piezoelectric coefficient prepared via phase inversion. *Chem. Commun.* **2**, 1–4 (2015).
121. Lonjon, A., Demont, P., Dantras, E. & Lacabanne, C. Mechanical improvement of P(VDF-TrFE) /nickel nanowires conductive nanocomposites: Influence of particles aspect ratio. *J. Non. Cryst. Solids* **358**, 236–240 (2012).
122. Botelho, G., Lanceros-Mendez, S., Gonçalves, A. M., Sencadas, V. & Rocha, J. G. Relationship between processing conditions, defects and thermal degradation of poly(vinylidene fluoride) in the β -phase. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 72–78 (2008).
123. Kremer, F. & Schonhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer - Verlag Berlin Heidelberg. (Springer Berlin Heidelberg, 2003). doi:10.1007/978-3-642-56120-7
124. Dang, Z. M., Fan, L. Z., Shen, Y. & Nan, C. W. Dielectric behavior of novel three-phase MWNTs/BaTiO₃/PVDF composites. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **103**, 140–144 (2003).
125. Dang, Z. M., Shen, Y. & Nan, C. W. Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4814–4816 (2003).

126. Li, L., Fu, Q., Li, Y. & Li, W. High dielectric constant, low loss, and low percolation threshold dielectric composites based on polyvinylidene fluoride and ferroferric oxide nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 72905 (2016).
127. Lyubimov, Y. Permittivity at infinite frequency. *Russ. J. Phys. Chem.* **80**, 2033–2040 (2006).
128. Angell, C. A. Relaxation on liquid, polymers and plastic crystal - strong/fragile patterns and problems. **133**, 13–31 (1991).
129. Chisca, S., Musteata, V. E., Sava, I. & Bruma, M. Dielectric behavior of some aromatic polyimide films. *Eur. Polym. J.* **47**, 1186–1197 (2011).
130. Takahashi, Y. & Miyamoto, N. Kink Motion in Poly(vinylidene fluoride) Form I. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **23**, 2505–2515 (1986).
131. Boyd, R. H. Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour - a review. *Polymer* **26**, 323–347 (1985).
132. Xu, J., Moon, K. S., Tison, C. & Wong, C. P. A novel aluminum-filled composite dielectric for embedded passive applications. *IEEE Trans. Adv. Packag.* **29**, 295–306 (2006).
133. Brosseau, C., Boulic, F., Queffelec, P., Bourbigot, C., Le Mest, Y., Loaec, J. & Beroual, A. Dielectric and microstructure properties of polymer carbon black composites. *J. Appl. Phys.* **81**, 882 (1997).
134. Zhang, C., Chi, Q., Dong, J., Cui, Y., Wang, X., Liu, L. & Lei, Q. Enhanced dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) composites filled with nano iron oxide-deposited barium titanate hybrid particles. *Sci. Rep.* **6**, 33508 (2016).
135. Liu, Z. D., Feng, Y. & Li, W. L. High dielectric constant and low loss of polymeric dielectric composites filled by carbon nanotubes adhering BaTiO₃ hybrid particles. *RSC Adv.* **5**, 29017–29021 (2015).
136. Elliott, S. R. A.C. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors. *Adv. Phys.* **36**, 135–217 (1987).
137. Dutta, K. & De, S. K. Optical and electrical characterization of polyaniline–silicon dioxide nanocomposite. *Phys. Lett. A* **361**, 141–145 (2007).
138. Dey, A., De, S., De, A. & De, S. K. Characterization and dielectric properties of polyaniline–TiO₂ nanocomposites. *Nanotechnology* **15**, 1277–1283 (2004).
139. Mahendia, S., Goyal, P. K., Tomar, A. K., Chahal, R. P. & Kumar, S. Study of Dielectric Behavior and Charge Conduction Mechanism of Poly(Vinyl Alcohol) (PVA)-Copper (Cu) and Gold (Au) Nanocomposites as a Bio-resorbable Material for Organic Electronics. *J. Electron. Mater.* **45**, 5418–5426 (2016).
140. Nadeem, M., Akhtar, M. J. & Khan, A. Y. Effects of low frequency near metal-insulator transition temperatures on polycrystalline La_{0.65}Ca_{0.35}Mn_{1-y}FeyO₃ ceramic oxides. **134**, 431–436 (2005).
141. Elliott, S. R. Frequency-dependent conductivity in ionic glasses: A possible model. *Solid State Ionics* **27**, 131–149 (1988).

142. Ramachandran, L., Lonjon, A., Demont, P., Dantras, E. & Lacabanne, C. Conduction mechanisms in P(VDF-TrFE)/gold nanowire composites: tunnelling and thermally-activated hopping process near the percolation threshold. *Mater. Res. Express* **3**, 85027 (2016).
143. Efros, A. L. & Shklovskii, B. I. Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold. *Phys. Status Solidi* **76**, 475–485 (1976).
144. Bengoechea, M. R., Aliev, F. M. & Pinto, N. J. Effects of confinement on the phase separation in emeraldine base polyaniline cast from 1-methyl-2-pyrrolidinone studied via dielectric spectroscopy. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 11769–11778 (2002).
145. Javadi, H. H. S., Zuo, F., Cromack, K. R., Angelopoulos, M., MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. Charge transport in the 'emeraldine' form of polyaniline. *Synth. Met.* **29**, 409–416 (1989).
146. Jonscher, A. K. The role of contacts in frequency-dependent conduction in disordered solids. *J. Phys. C Solid State Phys.* **6**, L235 (1973).

Auteur : Laavanya Ramachandran

Titre : Comportement électrique large bande des composites polymère–fils submicroniques d’or : corrélation avec la structure et les propriétés mécaniques

Résumé :

L’objectif principal de ce travail est d’étudier les propriétés d’un composite polymère-métal d’un point de vue physique, thermique, mécanique et électrique large bande. Pour cela, des fils d’or à haut facteur de forme (190) ont été élaborés par un procédé d’électrodéposition dans un *template*. Les fils submicroniques d’or ont été dispersés dans une matrice polymère PVDF pour l’élaboration des composites conducteurs faiblement chargés. Le comportement électrique des composites met en évidence le phénomène de la percolation électrique, avec un seuil de 1,33 %vol. La dispersion des fils submicroniques d’or au sein de la matrice PVDF est homogène, avec une légère orientation. L’analyse mécanique permet de mettre en évidence le rôle de renfort des fils d’or dans la matrice PVDF et l’influence des fils sur la structure physique du PVDF. Cela se traduit par une rigidification de la matrice PVDF et plus particulièrement l’effet sur la relaxation α_c , associée à l’interface cristallite-phase amorphe du PVDF. L’étude de la conductivité statique et dynamique en basse (10^{-2} à 10^6 Hz) et haute (10^6 à 10^9 Hz) fréquence montre un changement de régime de transport de charge avec une activation thermique. La conduction par *tunneling* est prédominante à basse température, tandis que la conductivité au-delà est expliquée par les modèles d’Efros et Shklovskii et le modèle de saut de barrières corrélés (CBH), respectivement pour la partie statique et dynamique. Les paramètres déterminés avec les modèles présentent une bonne corrélation avec les propriétés mécaniques, ce qui permet d’améliorer la compréhension des phénomènes de transport de charge dans des systèmes hétérogènes tels les composites polymère-métal faiblement chargés.

Abstract:

The aim of this work is to study the properties of a polymer-metal composite, with regards to physical, thermal, mechanical and broad band electrical analyses. High aspect ratio gold nanowires (Au NW) were prepared using a template electrodeposition method (aspect ratio of 190 determined by image analysis). The gold nanowires were dispersed in a PVDF polymer matrix to form low-filled conducting composites. The electrical conductivity of the composites exhibit electrical percolation behaviour with a critical volume fraction of 1.33%. SEM images show a slightly oriented but homogenous dispersion of Au NWs within the PVDF matrix. Mechanical analysis confirms that the homogenous dispersion Au NWs reinforces the PVDF matrix and highlights the influence of Au NWs on the physical structure of the PVDF matrix. This is confirmed by an increase in G' values and more specifically the α_c relaxation process (associated with the crystallite-amorphous phase interface). Analysis of static and dynamic conductivity for low (10^{-2} to 10^6 Hz) and high frequency (10^6 to 10^9 Hz) regions reveals a thermally-activated charge transport process: tunneling being the predominant mechanism at low temperatures, the Efros and Shklovskii (ES) and Correlated Barrier Hopping (CBH) models being responsible for static and dynamic conductivity, respectively. The models were found to be coherent with the structure and mechanical properties of the composites, leading to a better understanding of charge transport mechanisms in low-filled polymer-metal composites.