



**HAL**  
open science

# Concept de composites magnétoélectriques hybrides base polymère : piézoélectricité organique-inorganique et couplage magnétique

Baptiste Martin

## ► To cite this version:

Baptiste Martin. Concept de composites magnétoélectriques hybrides base polymère : piézoélectricité organique-inorganique et couplage magnétique. Electromagnétisme. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30245 . tel-02930218

**HAL Id: tel-02930218**

**<https://theses.hal.science/tel-02930218>**

Submitted on 4 Sep 2020

**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 l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée par  
**Baptiste MARTIN**

**Concept de composites magnétoélectriques hybrides base polymère : piézoélectricité organique/inorganique et couplage magnétique**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unité de recherche :

**CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux**

Thèse dirigée par  
**Eric DANTRAS et Colette LACABANNE**

Jury

**Pr. Laurent LEBRUN**, INSA de Lyon (Rapporteur)

**Dr. Laurent DELBREILH**, Université de Rouen (Rapporteur)

**Pr. Christian BROSSEAU**, Université de Bretagne Occidentale (Examinateur)

**Pr. Virginie SERIN**, Université de Toulouse (Examinatrice)

**Dr. Eric DANTRAS**, Université de Toulouse (Directeur de thèse)

**Pr. Colette LACABANNE**, Université de Toulouse (Co-directrice de thèse)

# Sommaire

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I. Etude bibliographique.....</b>	<b>9</b>
<b>1 Comportement électrique des composites hybrides à matrice polymère.....</b>	<b>9</b>
1.1 Phénomène de percolation.....	9
1.2 Mécanismes de conduction.....	10
1.2.1 Matériaux métalliques.....	10
1.2.2 Matériaux polymères.....	10
<b>2 Ferromagnétisme.....</b>	<b>11</b>
2.1 Définitions.....	11
2.2 Anisotropie magnétique.....	13
2.2.1 Anisotropie magnétocristalline.....	13
2.2.2 Anisotropie de forme.....	14
2.2.3 Anisotropie magnéto-élastique.....	15
2.2.4 Magnétostriction.....	15
<b>3 Propriétés piézoélectriques des matériaux.....</b>	<b>16</b>
3.1 Piézoélectricité.....	16
3.2 Coefficients piézoélectriques.....	16
3.3 Ferroélectricité.....	17
3.3.1 Matériaux inorganiques.....	18
3.3.2 Matériaux organiques.....	19
<b>4 Effet magnétoélectrique.....</b>	<b>21</b>
4.1 Effet magnétoélectrique intrinsèque.....	21
4.2 Effet magnétoélectrique extrinsèque.....	23
4.3 Composites magnétoélectriques à matrice polymère.....	25
4.3.1 Composites à matrice électro-active.....	25
4.3.2 Composites à matrice non électro-active.....	26
4.3.3 Applications de l'effet magnétoélectrique.....	27
<b>Chapitre II. Méthodes d'analyse.....</b>	<b>29</b>
<b>1 Microscopie électronique.....</b>	<b>29</b>
1.1 Microscopie électronique à balayage.....	29
1.2 Microscopie électronique en transmission.....	29
<b>2 Analyses thermiques.....</b>	<b>29</b>
2.1 Analyse thermogravimétrique.....	29

2.2	Analyse calorimétrique diatherme passive.....	30
2.2.1	Principe.....	30
2.2.2	Cas du PVDF- $\alpha$ .....	31
<b>3</b>	<b>Spectroscopie diélectrique dynamique.....</b>	<b>32</b>
3.1	Principe.....	32
3.2	Dispositif expérimental.....	33
3.3	Analyse des modes de relaxation diélectrique.....	34
<b>4</b>	<b>Mesure de conductivité.....</b>	<b>36</b>
4.1	Méthode dynamique.....	36
4.2	Méthode statique.....	37
<b>5</b>	<b>Mesure des propriétés piézoélectriques.....</b>	<b>38</b>
5.1	Protocole de polarisation.....	38
5.2	Mesure du coefficient piézoélectrique.....	38
<b>6</b>	<b>Mesure des propriétés magnétiques.....</b>	<b>38</b>
<b>7</b>	<b>Mesure du coefficient de couplage magnétoélectrique.....</b>	<b>39</b>
7.1	Principe.....	39
7.2	Dispositif expérimental.....	40
7.2.1	Principe de la mesure magnétoélectrique.....	40
7.2.2	De l'intérêt de la détection synchrone.....	41
<b>Chapitre III. Croissance des particules et élaboration des nanocomposites hybrides.....</b>		<b>43</b>
<b>1</b>	<b>Cristallogenèse des particules magnétiques.....</b>	<b>43</b>
1.1	Cristallogenèse des particules Core/Shell Ag@Ni.....	43
1.1.1	Réduction du nickel sur des particules d'argent.....	43
1.1.2	Analyse nanostructurale.....	45
1.1.3	Propriétés magnétiques des Ag@NiNWs.....	46
1.2	Réduction en voie polyol et croissance magnétique des nano chaînes de nickel (NNCs).....	47
1.2.1	Réduction du nickel.....	48
1.2.2	Croissance sous champ magnétique.....	48
1.2.3	Analyse nanostructurale.....	52
1.2.4	Propriétés magnétiques des NNCs.....	53
<b>2</b>	<b>Particules piézoélectriques de niobate de sodium.....</b>	<b>56</b>

2.1	Cristallogénèse .....	56
2.2	Analyses de la morphologie.....	57
<b>3</b>	<b>Mise en œuvre des nanocomposites hybrides .....</b>	<b>58</b>
3.1	Mise en œuvre des nanocomposites deux phases P(VDF-TrFE)/Ni.....	58
3.1.1	Matrice .....	58
3.1.2	Particules magnétiques .....	58
3.1.3	Protocole d'élaboration .....	59
3.2	Mise en œuvre des nanocomposites à trois phases PVDF/NaNbO <sub>3</sub> /Ni.....	60
3.2.1	Matrice .....	60
3.2.2	Particules magnétiques .....	60
3.2.3	Particules ferroélectriques.....	60
3.2.4	Protocole d'élaboration .....	60
3.2.5	Etude de la dispersion.....	62

## **Chapitre IV. Structure et propriétés physiques des nanocomposites hybrides .....**

<b>1</b>	<b>Structure physique.....</b>	<b>67</b>
1.1	Composites PVDF/Ni .....	67
1.1.1	Phase cristalline .....	67
1.1.2	Phase amorphe .....	69
1.2	Composites PVDF / NaNbO <sub>3</sub> .....	70
1.2.1	Phase cristalline .....	70
1.2.2	Phase amorphe .....	71
1.3	Composites PVDF/NaNbO <sub>3</sub> /Ni.....	72
1.3.1	Phase cristalline .....	72
1.3.2	Phase amorphe .....	73
1.3.3	Discussion .....	74
<b>2</b>	<b>Propriétés électriques .....</b>	<b>77</b>
2.1	Composites PVDF/Nickel.....	77
2.1.1	Détermination du seuil de percolation des nanochaines de nickel (NNCs)...	77
2.2	Propriétés électriques en dessous du seuil de percolation.....	80
2.3	Composites PVDF/ NaNbO <sub>3</sub> .....	84
2.3.1	Influence du facteur de forme des particules.....	84
2.3.2	Influence de la polarisation.....	84

2.4	Composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Nickel.....	86
2.4.1	Partie réelle de la permittivité.....	86
2.4.2	Partie imaginaire de la permittivité .....	87
<b>3</b>	<b>Propriétés magnétiques des nanocomposites PVDF/Ni .....</b>	<b>88</b>
3.1	Composite PVDF / Ag@Ni NWs.....	89
3.2	Composite PVDF/Nickel.....	89
3.2.1	Composite PVDF/NiNPs.....	89
3.2.2	Composite PVDF/Nanochaines de nickel .....	90
3.3	Effet de la température .....	92
<b>4</b>	<b>Discussion.....</b>	<b>93</b>
4.1	Structure physique des composites.....	93
4.2	Propriétés électriques des composites.....	93
4.3	Propriétés magnétiques des composites .....	94
<b>Chapitre V. Propriétés de couplages électromécanique et magnétoélectrique .....</b>		<b>95</b>
<b>1</b>	<b>Couplage électro-mécanique .....</b>	<b>95</b>
1.1	Composites à matrice PVDF-TrFE .....	95
1.1.1	Protocole de polarisation .....	95
1.1.2	Coefficients piézoélectriques .....	95
1.2	Composites à matrice non électro-active.....	97
1.2.1	Influence de la fraction volumique en $\text{NaNbO}_3$ .....	97
1.2.2	Influence des particules de nickel .....	98
<b>2</b>	<b>Couplage magnéto-électrique.....</b>	<b>100</b>
2.1	Protocole de mesure .....	100
2.2	Composite P(VDF-TrFE)/Ag@NiNWs .....	100
2.2.1	Influence du champ statique $H_{DC}$ .....	100
2.2.2	Mesures en fonction de $H_{AC}$ .....	101
2.3	Composites P(VDF-TrFE) / Nickel .....	102
2.3.1	Influence du champ statique $H_{DC}$ .....	102
2.3.2	Mesures en fonction de $H_{AC}$ .....	104
2.4	Composites PVDF / $\text{NaNbO}_3$ / Ni.....	107
2.4.1	Mesures en fonction du champ constant $H_{DC}$ .....	107
2.4.2	Mesures en fonction du champ constant $H_{AC}$ .....	108

<b>3</b>	<b>Discussion.....</b>	<b>109</b>
3.1	Couplage électromécanique.....	109
3.2	Couplage magnétoélectrique.....	110
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>112</b>





# Introduction Générale

---

En 1894 Pierre Curie théorise la possibilité de polariser un cristal par l'application d'un champ magnétique. La mise en évidence expérimentale de ce phénomène a dû attendre 1960 avec les travaux d'Astrov sur l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . S'ils ont permis la mise en évidence de cette propriété de façon intrinsèque dans des cristaux, ils ont également montré la principale faiblesse de ce type de matériau : l'effet ME n'est présent qu'à basse température.

De nombreuses études ont été menées par la suite afin de trouver de nouveaux matériaux cristallins présentant un couplage plus important et/ou à plus haute température ( $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$ ,  $\text{LiFe}_2\text{O}_4$ ...). Cependant, ces matériaux n'ont pas montré de couplage important à température ambiante. L'intérêt pour l'effet magnétoélectrique a toutefois permis de proposer une solution de substitution avec l'apparition des composites à effet magnétoélectrique extrinsèque. Ces composites sont généralement constitués d'une phase piézoélectrique (polarisation induite par une contrainte mécanique) et d'une phase magnétostrictive (déformation sous champ magnétique). La plupart de ces composites sont des composites frittés à partir de poudres métalliques et céramiques.

L'émergence de ces composites a ainsi permis d'obtenir un effet ME important à température ambiante en contournant les limitations imposées par les cristaux monophasés. Toutefois il demeure une difficulté de mise en œuvre liée à la nature des phases constitutives de ces composites.

Une bonne alternative consiste à utiliser une matrice organique polymère électroactive en lieu et place des habituelles céramiques comme le  $\text{BaTiO}_3$  ou le PZT. Ce changement de matrice a ainsi permis une grande amélioration de la facilité de mise en œuvre des composites ME.

De nombreuses particules ont été employées notamment des ferrites dopées avec différents éléments. Bien que présentant des propriétés de couplage intéressantes, l'emploi du P(VDF-TrFE) limite quelque peu les applications pour plusieurs raisons. En premier lieu la température de Curie ( $T_C$ ) du P(VDF-TrFE) est d'environ  $80^\circ\text{C}$  ce qui limite son utilisation aux hautes températures. Deuxièmement, le P(VDF-TrFE) nécessite une étape de polarisation sous de forts champs électriques avec pour conséquence une limitation de la fraction volumique en particules magnétiques.

L'objectif de ce travail de thèse est de s'affranchir des inconvénients liés au P(VDF-TrFE) tout en conservant sa facilité de mise en œuvre et sa souplesse. Pour cela, il est nécessaire d'employer la piézoélectricité extrinsèque et de réaliser un composite à matrice polymère dans laquelle seront dispersées des particules ferromagnétiques et ferroélectriques. Le choix s'est porté sur le poly(fluorure de vinyldène) ( $\alpha$ -PVDF) comme matrice hôte. Des particules ferromagnétiques de nickel à haut facteur de forme et des particules piézoélectriques de niobate de sodium ( $\text{NaNbO}_3$ ) ont été élaborées. Une attention particulière a été apportée à l'influence de la morphologie des particules sur les propriétés magnétiques et électriques des composites et à la mesure du couplage magnétoélectrique ainsi qu'aux différents paramètres influençant celui-ci.

## Introduction Générale

---

Ce mémoire est structuré en 5 chapitres:

Le premier chapitre rassemble des éléments bibliographiques sur les matériaux ferromagnétiques et ferroélectriques utilisés au cours de ce travail. Une attention particulière est portée sur les composites magnétoélectriques à base polymère.

Le deuxième chapitre rappelle les principes des différentes méthodes de caractérisation employées. Les protocoles de mesures des propriétés piézoélectriques et magnétiques sont présentés. Y est également décrit le dispositif de mesure magnétoélectrique.

Le troisième chapitre présente les protocoles d'élaboration des différents types de particules. La réduction du nickel en voie polyol couplée à une orientation magnétique de la croissance est présentée ainsi que la synthèse hydrothermale des céramiques ferroélectriques de  $\text{NaNbO}_3$ . Les différentes étapes de la mise en œuvre des nanocomposites à deux et trois phases sont reportées.

Le quatrième chapitre est consacré à la structure et aux propriétés physiques des nanocomposites à trois phases. Leurs propriétés électriques et magnétiques sont décrites et interprétées en utilisant leur évolution en fonction de la morphologie des nanoparticules.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous présentons les résultats des études des couplages électromécanique et magnétoélectrique dans les nanocomposites. Les propriétés sont évaluées en fonction de la composition des nanocomposites et de la morphologie des particules.

# Chapitre 1 : Etude Bibliographique

---

## Chapitre I. Etude bibliographique

Dans ce premier chapitre sont rappelés les éléments bibliographiques utiles pour cette étude sur les propriétés électriques, magnétiques et piézoélectriques des matériaux. Une attention particulière a été accordée aux effets magnétoélectriques dans les composites hybrides à matrice polymère

### 1 Comportement électrique des composites hybrides à matrice polymère

#### 1.1 Phénomène de percolation

Les matériaux polymères sont pour la plupart des diélectriques ( $\sigma_{DC} < 10^{-9} \text{ Sm}^{-1}$ ). Il est néanmoins possible de modifier leur conductivité par l'introduction de charges conductrices jusqu'à atteindre des niveaux suffisamment élevés pour des applications nécessitant un transport de charge [1,2]. La conductivité n'évolue pas de façon linéaire en fonction du taux de charge en particules conductrices mais suit une loi de percolation. De façon générale, ce phénomène désigne une transition critique d'un état à un autre du système étudié. Dans ce cas précis, la percolation électrique désigne le passage d'un comportement isolant à un comportement conducteur. Ce changement se produit pour une fraction donnée de particules conductrices et a été largement étudié [3-5].

Ce phénomène a été modélisé par Kirpatrick [6] et Stauffer [7]. La conductivité suit une loi de puissance au-dessus du seuil de percolation :

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (1)$$

Avec  $\sigma$  la conductivité du système,  $\sigma_0$  la conductivité pour  $p = 100\%$ ,  $p$  la fraction volumique des particules,  $p_c$  la fraction volumique de particules au seuil de percolation et  $t$  l'exposant critique universel dépendant de la dimensionnalité du système ( $1,1 \leq t \leq 1,3$  pour des systèmes à deux dimensions et  $1,6 \leq t \leq 2$  pour des systèmes à trois dimensions).

Balberg [8] a en outre montré que la valeur du seuil de percolation est régie par le facteur de forme des particules conductrices. Ce facteur de forme  $\xi$  est défini par l'équation suivante

$$\xi = \frac{l}{d} \quad (2)$$

Avec  $l$  la longueur de la particule et  $d$  son diamètre

Il a ainsi pu établir un lien direct entre la valeur du seuil de percolation et le facteur de forme des particules. Une augmentation du facteur de forme conduit à une diminution drastique de la fraction volumique pour laquelle se produit cette transition comme schématisé sur la Figure 1.

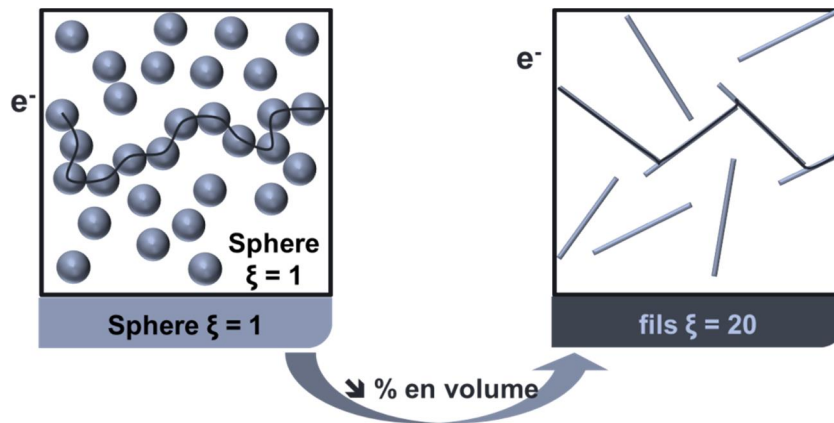


Figure 1 Effet du facteur de forme sur la fraction volumique du seuil de percolation

Il est ainsi possible d'obtenir des composites conducteurs base polymère avec une faible fraction volumique en métal. Cela permet de préserver la souplesse et la résilience de la matrice [9].

## 1.2 Mécanismes de conduction

### 1.2.1 Matériaux métalliques

Dans un matériau métallique le recouvrement des orbitales atomiques de haute énergie génère un continuum décrit par la théorie des bandes. De plus, dans les matériaux métalliques les électrons de valence sont peu liés aux noyaux et donc assez mobiles. Ces deux phénomènes agissent conjointement et permettent une libre circulation des électrons au sein du matériau et donc une bonne conductivité électrique.

### 1.2.2 Matériaux polymères

Dans le cas des matériaux polymères, la conductivité ne saurait être décrite par la théorie des bandes. Premièrement, l'absence de recouvrement des niveaux discrets empêche la formation d'une bande de conduction. Deuxièmement, l'absence d'ordre à grande distance dans la phase amorphe bloque la délocalisation des électrons dans tout le matériau. Toutefois, une certaine conductivité subsiste avec pour porteurs les ions et les électrons. La prépondérance de tel ou tel porteur dépend de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la chimie du polymère, la nature du champ électrique appliqué, la température etc...

Le transport des porteurs de charges est décrit par Mott[10] avec comme postulat qu'il est piloté par la mobilité des porteurs de charges dans le matériau. Deux mécanismes principaux permettent le passage de la bande de valence au niveau de conduction.

#### 1. la conduction par hopping

Le « hopping » sert à expliquer le transfert des porteurs de charges de la bande de valence vers la bande de conduction. Deux contributions sont associées à ce phénomène[11]. D'une part, l'effet tunnel, qui dépend de la longueur de la localisation, et d'autre part l'activation thermique.

La prépondérance de l'effet tunnel ou de l'activité thermique dépend de la température. Plus la température est élevée plus la probabilité que le saut s'effectue vers un autre état sera grande.

2. la conduction par «Multiple Trapping and Release»

Ce mécanisme s'apparente à celui observé dans les semi-conducteurs. Un bref mais important apport d'énergie propulse les porteurs de charge localisés vers la bande de conduction. Là ils perdent leur énergie en retournant à un état localisé dans la bande interdite (ou piège). Ce mécanisme est activé thermiquement et répond à une loi d'Arrhénius (équation 3)[12].

$$\sigma_a = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Avec  $\sigma_a$  le facteur exponentiel et  $E_a$  la différence entre états localisés dans le gap de mobilité.

## 2 Ferromagnétisme

### 2.1 Définitions

Dans les matériaux ferromagnétiques l'aimantation est associée à l'orientation préférentielle des moments magnétiques locaux. Celle-ci est gouvernée par différentes énergies qui en l'absence de champ externe sont les suivantes :

$$E_{tot} = E_{éch} + E_{dip} + E_{ani} \quad (4)$$

Avec respectivement  $E_{éch}$ ,  $E_{dip}$  et  $E_{ani}$  les énergies d'échange, dipolaire et d'anisotropie. L'énergie d'échange traduit le couplage d'échange entre les moments. Elle tend à les aligner dans une direction préférentielle : le matériau est alors dans l'état ferromagnétique. L'agitation thermique entrave progressivement cet alignement jusqu'à devenir supérieure à la force de couplage. La température à laquelle cette agitation prend le pas sur le couplage est appelée température de Curie  $T_C$ . L'orientation des moments devient alors aléatoire ; cet état est dit paramagnétique (Figure 2).

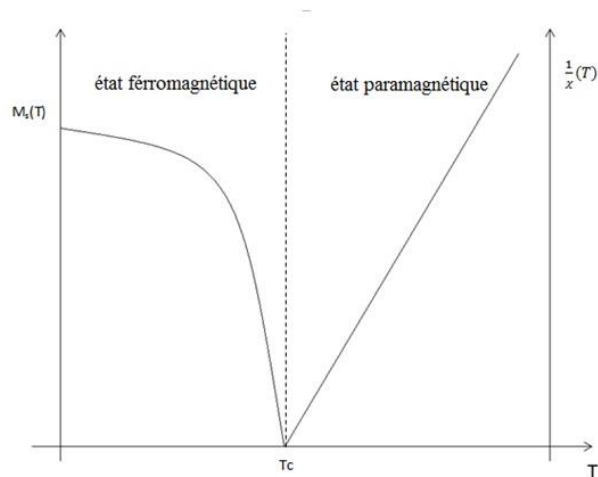


Figure 2 Evolution de l'aimantation en fonction de la température dans un matériau ferromagnétique

Les interactions dipolaires, traduites par  $E_{dip}$ , ont tendance à contenir le flux magnétique dans le matériau. Il existe une distance appelée longueur d'échange ( $l_{ech}$ ) en dessous de laquelle les interactions de couplage dépassent les interactions dipolaires :

$$l_{ech} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}} \quad (5)$$

Avec  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide,  $M_s$  l'aimantation à saturation et  $A$  la constante d'échange.

De façon générale, cette longueur est de quelques nanomètres. Un système à l'équilibre est un système dont l'énergie est la plus basse possible. Les moments magnétiques des matériaux adoptent alors des configurations précises afin de minimiser l'énergie. C'est la compétition entre les énergies citées précédemment (équation 4) qui amène la création des domaines de Weiss. Dans chacun de ces domaines les moments sont uniformément alignés. L'orientation n'est pas la même dans les différents domaines. Ils sont séparés par des parois de Bloch qui définissent une zone de transition entre les différentes orientations. Ces parois ont une certaine dimension. Leur largeur  $\delta_B$  s'exprime alors, en nm, par :

$$\delta_B = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (6)$$

Avec  $A$  la constante d'échange du matériau et  $K$  la constante d'anisotropie.

Cette largeur varie de la dizaine à la centaine de nanomètres suivant le matériau. Il est intéressant de voir que lorsque la taille des particules diminue, il existe une taille en dessous de laquelle la formation de parois n'est plus énergétiquement favorable. Le matériau obtenu est alors mono domaine.

L'application d'un champ magnétique extérieur va conduire à l'orientation des moments dans tous les domaines du matériau, jusqu'à atteindre l'alignement de tous les moments dans la direction du champ. Le processus est rendu possible par la mobilité des parois et de

l'alignement des moments dans les domaines de Weiss. Lorsque le champ est assez intense pour aligner tous les moments la saturation est atteinte. Cette valeur d'aimantation est l'aimantation à saturation notée  $M_s$ .

Lorsque le champ extérieur est stoppé, l'aimantation ne revient pas à zéro : c'est l'aimantation rémanente notée  $M_r$ . Pour ramener l'aimantation du matériau à zéro, il est nécessaire d'appliquer un champ de sens opposé dit champ coercitif noté  $H_c$ . L'aimantation du matériau décrit un cycle d'hystérésis en fonction du champ magnétique appliqué (Figure 3).

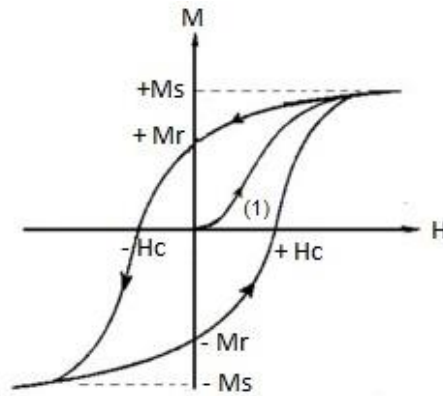


Figure 3 Evolution de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué

La température joue également un rôle dans l'alignement des moments. L'obtention d'une véritable saturation magnétique ne peut s'obtenir qu'au zéro absolu, i.e. en l'absence de toute agitation thermique.

## 2.2 Anisotropie magnétique

Les propriétés magnétiques dépendent de l'orientation des moments dans le matériau. Le paragraphe suivant décrit les différentes contributions associées à cette anisotropie.

### 2.2.1 Anisotropie magnétocristalline

Cette anisotropie est la première cause de la coercivité des matériaux ferromagnétiques. Elle a pour effet un alignement des moments magnétiques dans des directions cristallographiques particulières. C'est l'interaction des moments avec le réseau cristallin qui génère cette anisotropie. Les facteurs influençant cette anisotropie sont la symétrie du réseau cristallin ainsi que le couplage spin-orbite des moments magnétiques.

Dans un réseau cubique, très symétrique, où le paramètre de maille  $a$  est le même indépendamment de la direction, il existe de nombreux axes de facile aimantation ; par exemple le nickel CFC (cubique faces centrées). Par contre, dans une maille beaucoup plus anisotrope, hexagonale par exemple, la grande différence entre  $a$  et  $c$  induit une anisotropie uniaxiale selon ce même axe  $c$ . Un exemple est le cobalt de structure hexagonale présentant un axe de facile aimantation selon son axe  $c$  (Figure 4).

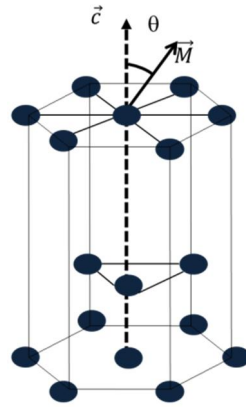


Figure 4 Maille hexagonale compacte du cobalt avec  $\vec{c}$  l'axe de facile aimantation,  $\vec{M}$  l'aimantation,  $\theta$  l'angle entre  $\vec{c}$  et  $\vec{M}$

Dans ce cas de symétrie uniaxiale la densité volumique d'énergie de l'anisotropie magnétocristalline est décrite par la relation :

$$E_{\text{ani}} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (7)$$

Avec  $K_1$  et  $K_2$  les constantes d'anisotropie uniaxiale respectivement de premier et de deuxième ordre,  $\theta$  l'angle entre l'axe de facile aimantation et l'aimantation du matériau. Cette loi illustre parfaitement l'idée de minimisation de l'énergie puisque c'est lorsque  $\theta = 0$  que  $E_{\text{ani}}$  est la plus basse.

Le tableau 1 regroupe les constantes d'anisotropie des principaux métaux ferromagnétiques à température ambiante.

	Ni (cfc)	Co (hc)	Co (cfc)
$K_1$ ( $10^2$ kJ/m <sup>3</sup> )	-5	440	-52
$K_2$ ( $10^2$ kJ/m <sup>3</sup> )	2	130	13

Tableau 1 Constantes d'anisotropie magnétocristalline du nickel et du cobalt à température ambiante [13]

Les différences importantes entre les valeurs présentées montrent la dépendance des propriétés magnétiques associée à la structure locale des matériaux. La constante négative du nickel traduit ainsi un axe de facile orientation selon l'axe (111) ainsi que celle du cobalt cubique. Les fortes valeurs du cobalt hexagonal, presque 10 fois supérieures au cobalt cubique, traduisent la forte anisotropie de ce type de structure. A noter que ces constantes diminuent quand la température augmente.

### 2.2.2 Anisotropie de forme

La création de pôles magnétiques dans un matériau conduit à l'établissement d'un champ démagnétisant  $\vec{H}_d$  opposé à l'aimantation tel que  $\vec{H}_d = -N \vec{M}$ .  $N$  est le facteur démagnétisant. Sa valeur dépend de la géométrie du matériau et de la direction considérée. Typiquement, pour un ellipsoïde de révolution uniformément aimanté, l'énergie dipolaire s'écrit :



$$\mu_{\theta} = \frac{1}{2} \mu_0 \mu_r^2 (\mu_r \sin^2 \theta + \mu_r \cos^2 \theta) \quad (8)$$

Avec V le volume du matériau,  $N_a$  et  $N_c$  ( $2N_a + N_c = 1$ ) les facteurs démagnétisant parallèle et perpendiculaire au grand axe,  $\theta$  l'angle entre l'aimantation et l'axe du matériau.

Plus l'ellipsoïde est grand et plus  $N_a$  tend vers 0 tandis que  $N_c$  tend vers 0,5. L'énergie est minimale pour  $\sin^2(\theta) = 0$ , c'est-à-dire lorsque l'aimantation est selon c i.e. lorsque l'aimantation suit l'axe cristallographique préférentiel.

Il est à noter que contrairement à l'anisotropie magnétocristalline l'anisotropie de forme ne dépend pas de la température mais uniquement de la morphologie du matériau. Cela permet notamment d'obtenir des propriétés d'aimantation plus stable en température en jouant sur la géométrie des matériaux.

### 2.2.3 Anisotropie magnéto-élastique

L'anisotropie magnéto-élastique est associée à l'interaction de l'aimantation avec les déformations du réseau cristallin. Les propriétés magnétiques étant liées aux orbitales atomiques, une déformation du réseau exercera une modification de ces dernières, notamment en modifiant la direction de l'aimantation. L'énergie par unité de volume associée à cette modification s'exprime par :

$$E_{me} = E_{me} \cos^2 \theta \quad (9)$$

Avec  $E_{me} = \frac{2}{3} \lambda_s \sigma$ ,  $\lambda_s$  le coefficient de magnétostriction,  $\sigma$  la contrainte mécanique appliquée et  $\theta$  l'angle entre l'aimantation et la déformation appliquée.

En d'autres termes  $E_{me}$  traduit l'énergie emmagasinée de manière élastique par l'aimantation. Elle est également reliée au caractère magnétostrictif du matériau étudié.

### 2.2.4 Magnétostriction

De façon générale, la magnétostriction se présente comme l'ensemble des relations liant les propriétés mécaniques d'un matériau à ses propriétés magnétiques.

La magnétostriction est définie par un coefficient  $\lambda_s$  qui traduit la différence de longueur d'un corps sous un champ magnétique H et sa longueur dans la même direction en l'absence de champ

$$\lambda_s = \frac{\Delta L}{L} \quad (10)$$

Pour définir une valeur intrinsèque au matériau, on définit  $\lambda_s$ .

$\lambda_s$  est mesuré à saturation ce qui permet de s'affranchir de l'état d'orientation initiale du matériau. Il est défini par la différence entre les coefficients de magnétostriction pour des champs saturants longitudinaux et transversaux à la direction de mesure :

$$\mathbb{Q}_2 = \frac{2}{3}(\mathbb{Q}_{11} - \mathbb{Q}_{12}) \quad (11)$$

Matériau	$\lambda_s$ [ $10^{-6}$ ]	$k_{33}$	$T_c$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
Ni	-35	0,30	358
Co	-62	-	1130
$\text{Co}_{18.5}\text{Ni}_{81.5}$	-36	0,51	410
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	40	0,36	580
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	-110	-	510
$\text{TbFe}_2$	+1753	0,35	438
$\text{SmFe}_2$	-1560	0,65	-

Tableau 2 Coefficients de magnétostriction, de couplage magnéto-mécaniques et température de Curie de différents matériaux[14,15]

Le coefficient de couplage magnéto-mécanique  $k_{33}$  caractérise le rendement de conversion entre les énergies magnétiques et élastiques. Le tableau 2 présente les valeurs de magnétostriction pour différents matériaux inorganiques.

Les matériaux utilisant des terres rares sont parmi les plus magnétostrictifs. Il est à noter que même pour ceux-ci la variation de longueur n'atteint au maximum qu'un dixième de pourcent.

### 3 Propriétés piézoélectriques des matériaux

#### 3.1 Piézoélectricité

La piézoélectricité est découverte par Pierre et Jacques Curie en 1880. Elle se définit comme la capacité d'un matériau diélectrique à se polariser sous l'action d'une contrainte mécanique. Dans un matériau cristallisé ce phénomène correspond au déplacement du barycentre des charges dans la maille ce qui génère une polarisation. C'est un phénomène parfaitement réversible. Son effet inverse est la déformation du matériau sous l'effet de l'application d'un champ électrique.

#### 3.2 Coefficients piézoélectriques

Une variation macroscopique de la polarisation  $\Delta P$  est générée par une contrainte mécanique  $\sigma$ , caractéristique de l'effet piézoélectrique direct. Dans un système d'axes orthogonaux, la polarisation et la contrainte mécanique sont liées par le tenseur piézoélectrique  $d_{ij}$  :

$$\Delta P_i = d_{ij} \cdot \sigma_j \quad (12)$$

avec  $i = 1 ; 2 ; 3$  et  $j = 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6$  correspondant respectivement à la direction de polarisation et d'application de la contrainte normale (1, 2, 3) et de cisaillement (4, 5, 6).

Le coefficient piézoélectrique dans ce cas s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{d_{33}}{V} = \frac{d_{33}}{V} + \frac{d_{33}}{V} \ln \frac{V}{V_0} \quad (13)$$

Avec  $V$  le volume du matériau, le premier terme de l'expression est l'effet piézoélectrique primaire. Il est dû à la variation de la polarisation induite par la contrainte mécanique. Le second est l'effet piézoélectrique secondaire. Il s'oppose au premier ; il est lié à un effet de volume dans lequel la polarisation varie du fait de la contraction/dilatation du matériau.

Le coefficient  $d_{33}$  représente la valeur du coefficient lors de l'application d'une contrainte mécanique dans la direction de polarisation du matériau. En pratique c'est le coefficient utilisé pour quantifier l'effet piézoélectrique d'un matériau. Le tableau 3 rapporte les valeurs de  $d_{33}$  pour les matériaux piézoélectriques les plus utilisés.

	$\epsilon$ [à 20°C]	$d_{33}$ [pC N <sup>-1</sup> ]	$T_c$ [°C]
<b>Quartz</b>	4,5	2,3	573
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	1200	110	130
<b>NaNbO<sub>3</sub></b>	230-252	230-252	360-370
<b>PVDF <math>\beta</math></b>	10	-20	180
<b>PVDF-TrFE 70-30</b>	8	-22	90-100

Tableau 3 Constantes physiques des principaux matériaux piézoélectrique[16-20]

### 3.3 Ferroélectricité

La ferroélectricité est une propriété de la matière qui lui permet de présenter une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique externe. Cette propriété est due à une organisation cristalline particulière comme le montre la Figure 5.

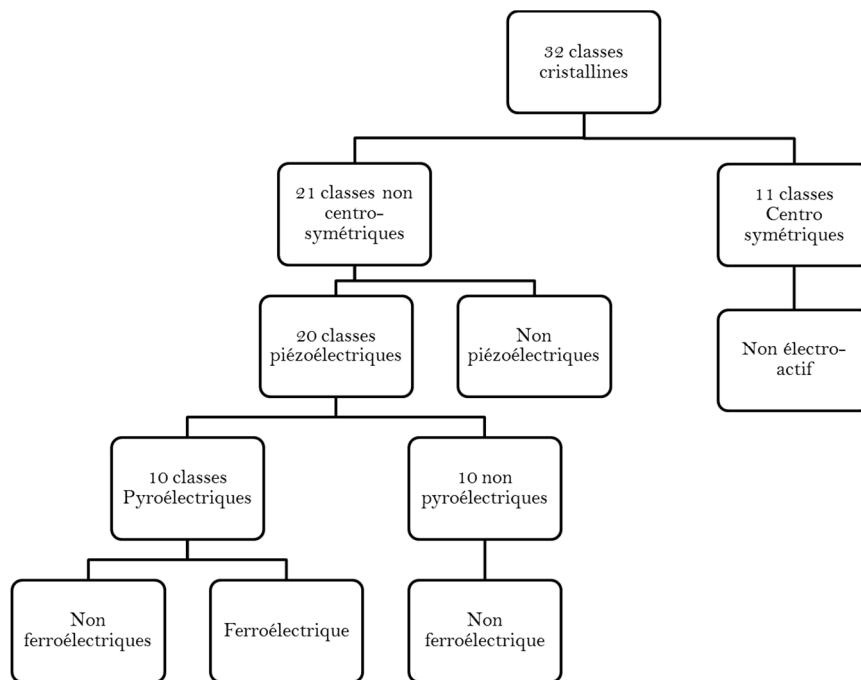


Figure 5 Classes cristallines et ferroélectricité des matériaux diélectriques[21]

### 3.3.1 Matériaux inorganiques

Pour ce type de matériau c'est la structure cristalline et plus particulièrement sa classe de symétrie qui va déterminer ses propriétés. En effet, c'est la répartition dissymétrique des charges électriques dans la maille qui est à l'origine de la ferroélectricité. Ainsi, sur les 32 classes cristallines, 20 ne présentent pas de centre de symétrie et peuvent donc mener à un matériau piézoélectrique. Parmi celles-ci, seulement 10 présentent des propriétés pyroélectriques, c'est-à-dire qu'ils ont une polarisation spontanée sensible à la température. Parmi ces matériaux, seuls certains possèdent un caractère ferroélectrique.

#### 3.3.1.a Influence du champ électrique

Les matériaux ferroélectriques sont constitués de domaines locaux dans les lesquels les dipôles sont alignés. En l'absence de champ extérieur, la résultante macroscopique est nulle en raison de la répartition aléatoire de ces domaines. L'application d'un champ électrique aux bornes du matériau aura pour effet d'aligner les dipôles selon la direction du champ. Lorsque le champ est coupé, il demeure une orientation préférentielle des dipôles et donc une polarisation macroscopique.

Une fois cet alignement créé, un effet d'hystérèse est perceptible puisque qu'à champ nul, la polarisation garde une valeur macroscopique non nulle. Lorsque la polarisation  $P$  du matériau est mesurée en fonction de l'intensité du champ appliqué  $E$  il y a formation d'un cycle d'hystérésis. De ce cycle est déduite la polarisation à saturation  $P_{sat}$  aux champs les plus intenses. Cette valeur correspond à un alignement de tous les dipôles du matériau selon le champ.  $P_r$  est la polarisation à champ nul, dite polarisation rémanente. Enfin  $E_c$  est le champ coercitif, c'est-à-dire le champ nécessaire pour annuler la polarisation (Figure 6).

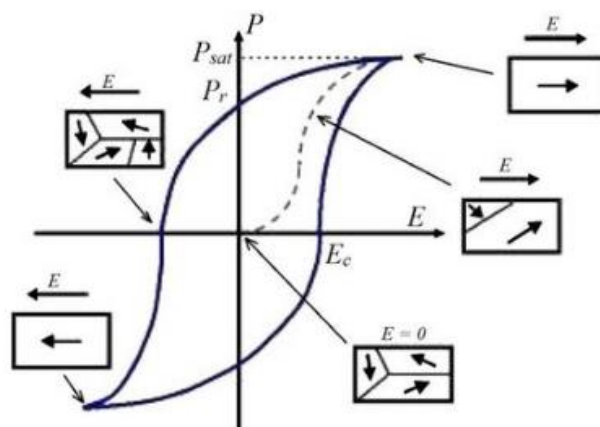


Figure 6 Evolution de la polarisation d'un matériau ferroélectrique en fonction du champ électrique appliqué[22]

### 3.3.1.b Influence de la température

La polarisation d'un matériau dépend de l'alignement des dipôles en son sein. Toutefois, la polarisation dépend également de la température. Ainsi, lorsque la température augmente, une transition ferro/para se produit.

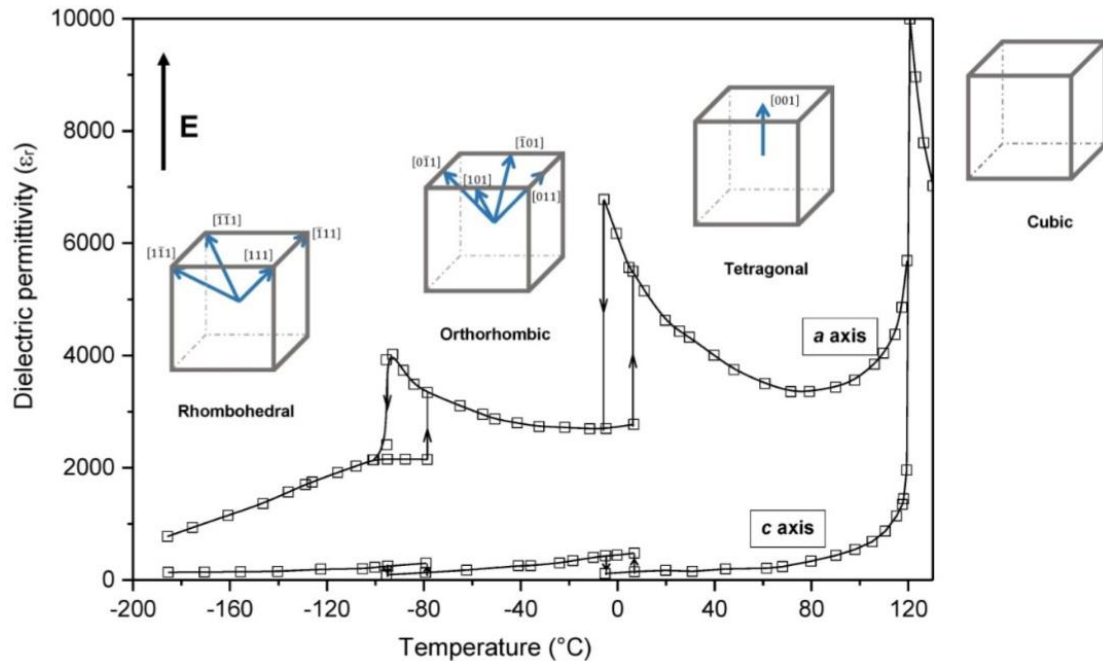


Figure 7 Influence des transitions de phase du BaTiO<sub>3</sub> sur sa permittivité[23]

Cette température est la température de Curie  $T_C$  du matériau. Cette transition a deux origines distinctes :

- La transition ordre/désordre : l'agitation thermique devient trop importante pour que les moments conservent une orientation préférentielle des dipôles locaux.
- La transition displacive : une transition de phase a lieu dans le matériau modifiant sa maille dont la symétrie ne permet plus la ferroélectricité. Cette transition se produit par exemple dans le titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) à 120°C comme montré sur la figure 7. Au-delà, la structure cristalline devient cubique et donc perd son asymétrie et ses propriétés piézoélectriques.

### 3.3.2 Matériaux organiques

Certains matériaux polymères peuvent également présenter un caractère piézoélectrique. Pour cela, ils doivent remplir plusieurs conditions. En premier lieu, le polymère doit présenter des dipôles permanents susceptibles de changer d'orientation sous l'influence d'un champ électrique externe. Deuxièmement, ces dipôles une fois orientés, doivent conserver cette orientation. Les plus connus sont les polyamides impairs et les polymères fluorés comme le  $\beta$ -PVDF ou son copolymère le P(VDF-TrFE) dont le motif élémentaire est rappelé sur la Figure 8.

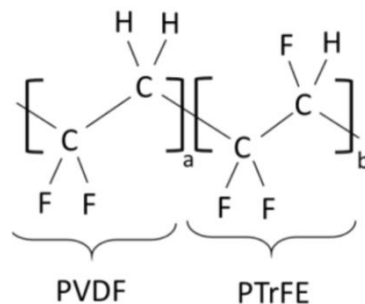


Figure 8 Unité constitutive du P(VDF-TrFE)

Ce sont des polymères semi-cristallins dont les propriétés piézoélectriques proviennent de la phase cristalline car c'est dans cette phase que peuvent s'agencer les moments électriques à une échelle importante (Figure 9). Il est en outre nécessaire qu'une polarisation subsiste donc que la phase cristalline soit ferroélectrique.

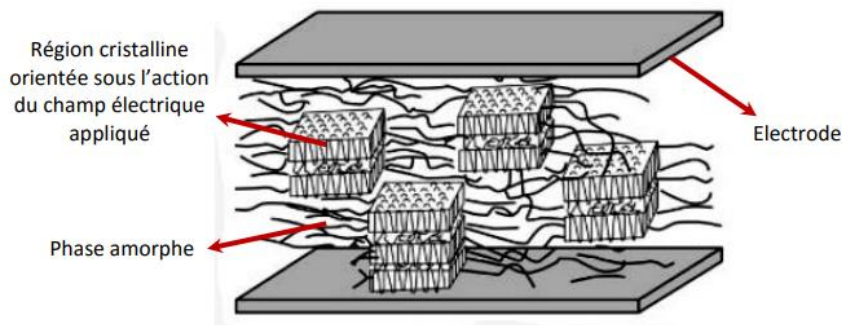


Figure 9 Orientation des chaînes d'un polymère semi-cristallin sous l'action d'un champ électrique externe[24]

Ce phénomène a été largement observé et utilisé dans le PVDF[25,26]. A l'issue de la synthèse, il présentera une organisation cristalline apolaire dite phase  $\alpha$  (Figure 10). Pour passer à la phase  $\beta$  présentant des propriétés ferroélectriques, il est nécessaire d'étirer fortement le polymère d'environ 400 à 500%.

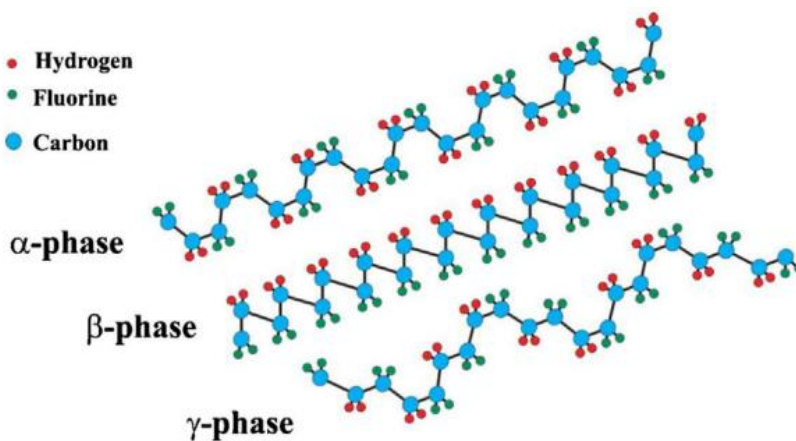


Figure 10 Différentes phases cristallines du PVDF[27]

Pour éviter ce traitement mécanique difficile, le copolymère P(VDF-TrFE) a été synthétisé. La présence des entités TrFE permet d'obtenir spontanément une phase cristalline similaire à la phase  $\beta$  du PVDF. Il présente le double avantage d'être ferroélectrique en sortie de synthèse et de se dissoudre plus facilement que le PVDF. La proportion de TrFE dans le copolymère joue aussi un rôle sur les propriétés ferroélectriques. Cette proportion influe directement sur la valeur de la température de Curie [28]. A noter qu'il existe également une phase  $\gamma$  plus rare qui n'a pas été retenue dans cette étude. Bien que possédant des coefficients  $d_{33}$  bien inférieurs à ceux des céramiques comme le PZT ou le BaTiO<sub>3</sub>, l'emploi des polymères fluorés est plébiscité pour leur grande facilité de mise en œuvre et leur ductilité.

#### 4 Effet magnétoélectrique

La magnéto-électricité implique un lien direct entre la polarisation et les propriétés magnétiques d'un matériau. L'effet magnétoélectrique (ME) se manifeste de deux manières :

- Direct :  $\Delta T = \alpha \times \Delta H$  ou  $\Delta H = \alpha_E \times \Delta T$  (14)

- Inverse :  $\Delta T = \alpha \times \Delta H$  (15)

Avec  $\alpha$  et  $\alpha_E$  les coefficients magnétoélectriques définis comme suit :

$$\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta H} \quad (16)$$

$$\alpha_E = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (17)$$

##### 4.1 Effet magnétoélectrique intrinsèque

Les premières hypothèses théoriques sur l'effet magnétoélectrique ont été formulées par Pierre Curie [29] dès 1894. Il émet l'hypothèse de la possibilité d'une polarisation électrique d'un cristal par un champ magnétique et réciproquement.

En 1927, Van Velck nomme cet effet « l'effet magnétoélectrique directionnel » : il prédit son existence bien qu'il n'ait pas encore été observé [30]. C'est Astrov [31] qui met évidence cet effet de façon expérimentale dans un cristal de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antiferromagnétique en mesurant un champ électrique non nul dans l'oxyde de chrome soumis à un champ magnétique. Par la suite Falen *et al* [32] décrivent la dépendance en température de l'effet magnétoélectrique (figure 11) dans un cristal d'oxyde de chrome.

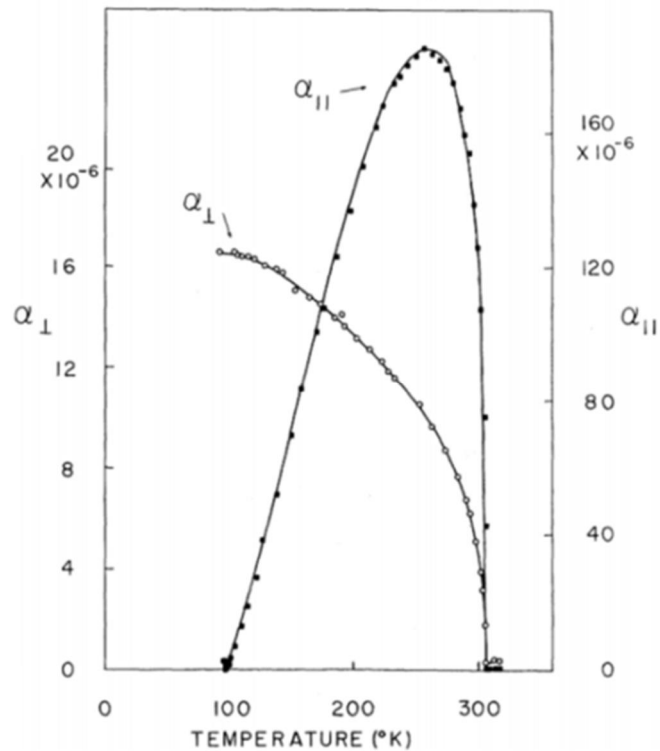


Figure 11 Dépendance en température du couplage(sans dimension) ME dans un cristal de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [31]

Par le calcul de la variation de l'énergie libre dans un matériau ME soumis simultanément à un champ électrique et à un champ magnétique, Brown *et al* [33] ont montré que le coefficient de couplage magnétoélectrique ( $\alpha_{\text{ME}}$ ) demeure inférieur au produit des susceptibilités électriques ( $\chi_{\text{E}}$ ) et magnétiques ( $\chi_{\text{m}}$ ) à savoir :

$$\alpha_{\text{ME}} \leq \chi_{\text{E}} \chi_{\text{m}} \quad (18)$$

Ils en déduisent que les matériaux ferromagnétiques sont les plus susceptibles de présenter un effet ME important. Les recherches s'orientent naturellement vers ces composés.

Actuellement, les matériaux ME intrinsèques les plus connus sont  $\text{BiFeO}_3$  [34],  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  [35],  $\text{TbMnO}_3$  [36] ou encore  $\text{FeAlO}_3$  [37]. Ce type de matériaux est toutefois rare car il nécessite un arrangement très spécifique de ses orbitales atomiques et une géométrie de maille particulière.



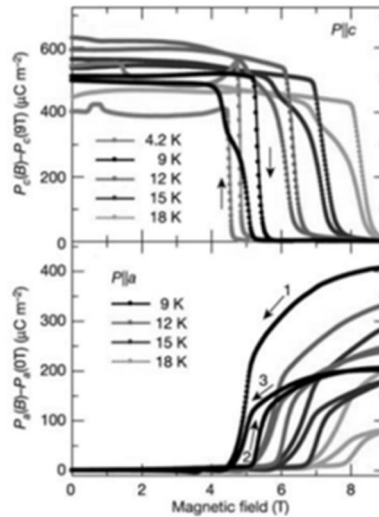


Figure 12 Polarisation du TbMnO3 sous différents champs magnétiques en fonction de la température[36]

Les études menées sur les matériaux cités ont montré que leurs propriétés ME dépendaient fortement de la température et surtout qu'à température ambiante, le couplage ME est très faible voire inexistant (figure 12) ce qui est en accord avec les travaux de Brown. Pour utiliser cet effet à température ambiante l'effet ME extrinsèque issu des matériaux multiferroïques a donc été étudié.

#### 4.2 Effet magnétoélectrique extrinsèque

Les matériaux susceptibles de présenter un effet ME extrinsèque sont des composites constitués pour la plupart de deux phases : une phase piézoélectrique et une phase ferroélectrique. Comme pour l'effet intrinsèque, il existe un effet direct à savoir :

$$P_i(B) = \frac{\alpha_{ij} B_j}{1 - \beta_{ij} B_j} + \frac{\gamma_{ijk} B_j B_k}{1 - \beta_{ij} B_j} + \dots$$

Et un effet inverse

$$B_j = \frac{\alpha_{ij} P_i}{1 - \beta_{ij} P_i} + \frac{\gamma_{ijk} P_i P_k}{1 - \beta_{ij} P_i} + \dots$$

L'effet ME direct correspond à une orientation de la phase magnétique dans la direction du champ magnétique externe qui va contraindre la phase piézoélectrique et ainsi générer une polarisation du matériau (figure 13). L'effet ME inverse correspond lui à une déformation de la phase piézoélectrique par l'application d'un champ électrique (figure 14). Cette contrainte est transmise à la phase magnétique dont l'aimantation va être modifiée.

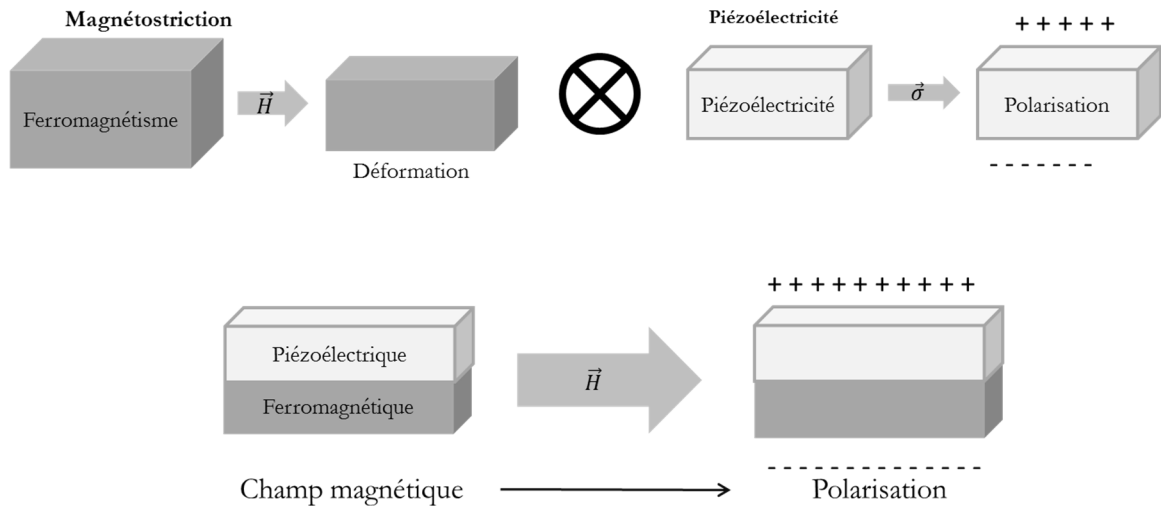


Figure 13 Effet Magnétoélectrique direct

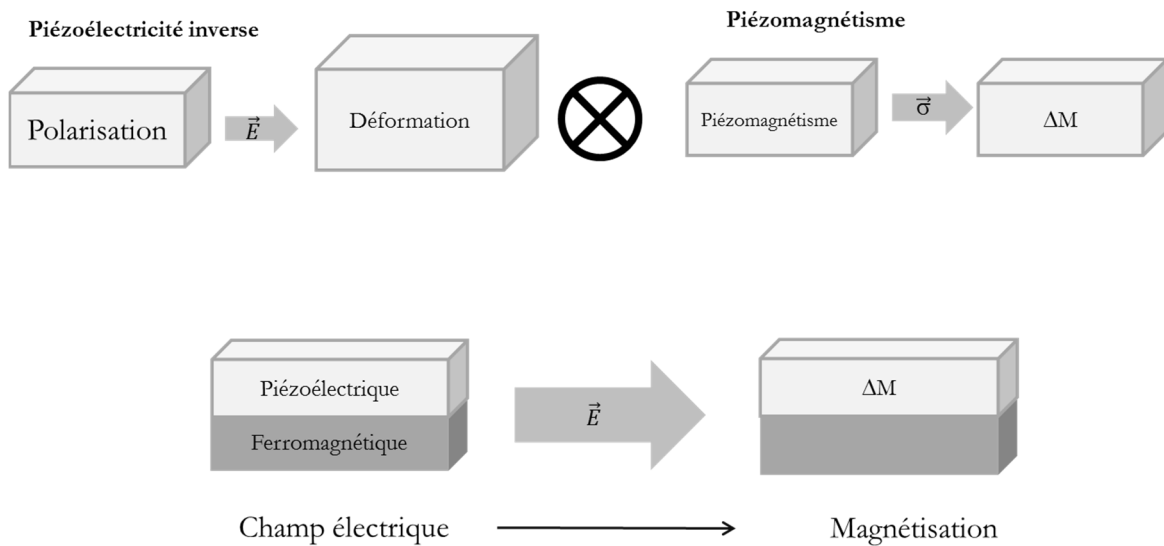


Figure 14 Effet magnétoélectrique inverse

Cette représentation schématique s'applique pour des composites à deux phases, à base de céramiques ou de polymères. La connectivité des phases joue également un rôle dans la réalisation de ces composites. Les principaux types de connectivité sont décrits par la figure 15 :

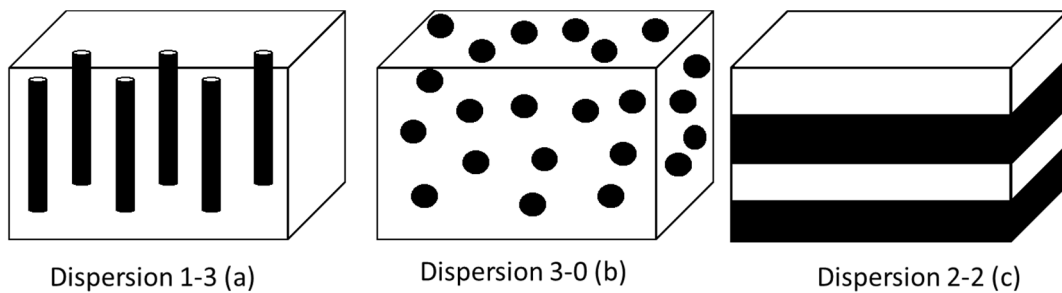


Figure 15 Connectivité dans les composites ME (a) fibres, (b) particules, (c) multicouches

L'utilisation de tels composites a permis d'obtenir une réponse magnétoélectrique 1000 fois plus importante que dans les matériaux monophasés[38] à température ambiante. Les plus forts couplages sont obtenus via des composites multicouches à base de terres rares comme le terfenol-D et le PZT. Le terfenol-D est un alliage de fer et de terres rare  $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_{1,9}$  parmi les plus magnétostrictifs et possédant une forte aimantation rémanente. Le PZT quant à lui est une céramique hautement piézoélectrique de formule  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ . De nombreux composites, principalement céramiques ont été mis au point depuis le début des années 90 à partir de ces matériaux.

Ces composites restent toutefois difficiles à mettre en œuvre et nécessitent des matériaux rares et/ou polluants comme le dysprosium ou le plomb. D'autres composites ont été réalisés à partir de ferrites ( $CoFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  etc...)[39] et de  $BaTiO_3$ . Le tableau suivant reporte quelques valeurs de coefficients  $\alpha_{ME}$  à température ambiante.

Composition	Connectivité	$\alpha_{ME}$ [ $V\ m^{-1}\ Oe^{-1}$ ]
$Ni_{0.3}Zn_{0.62}Cu_{0.08}Fe_2O/Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [40]	3-0	1,3
$Ni_{0.3}Zn_{0.62}Cu_{0.08}Fe_2O/Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [41]	2-2	3,9
PZT/Terfenol-D[42]	2-2	5,9
$CoFe_2O_{4+0.1}/PZT_{0.9}$ [43]	3-0	6,0
(PZT/PVDF)/(Terfenol-D/PVDF)[44]	2-2	8,0
P(VDF-TrFE)/ $CoFe_2O$ [45]	3-0	4,0

Tableau 4 Valeurs de coefficients  $\alpha_{ME}$  de différents composites inorganiques et organiques

### 4.3 Composites magnétoélectriques à matrice polymère

#### 4.3.1 Composites à matrice électro-active

Dans la mesure où certains polymères présentent des propriétés piézoélectriques, il est naturel de les employer comme matrice pour la réalisation de composites ME. Les matrices les plus étudiées sont le PVDF- $\beta$  et son copolymère le P(VDF-TrFE) à cause de leurs  $d_{33}$  élevés pour des polymères. Ces matrices présentent en outre l'avantage de pouvoir être solubilisées ce qui facilite leur mise en œuvre. Il suffit alors de disperser des particules magnétiques, principalement des ferrites, de façon homogène pour obtenir un composite ME[46–48]. Des ferrites de cobalt dans du PVDF- $\beta$  permettent l'obtention d'un effet ME conséquent avec un  $\alpha_{ME}$  de  $4,1\ V\ m^{-1}\ Oe^{-1}$ [38]. De nombreuses études ont été menées sur ces composites et les différents moyens de les obtenir montrant de nombreuses méthodes de dissolution du polymère et de dispersion des particules. Martins *et al*[49] ont décrit l'influence de la taille et du taux volumique des nanoparticules de  $CoFe_2O_4$  sur la phase cristalline  $\beta$  du PVDF. Ils ont ainsi abouti à une composition optimisée en phase  $\beta$  et en particules magnétiques pour obtenir un couplage plus important. L'effet de la dispersion de nanoparticules dans le PVDF a également été rapporté par Mandal *et al* pour des particules de nickel[50].

L'optimisation du couplage passe surtout par la nature, la morphologie et la taille des particules magnétiques. La littérature présente principalement des composites à matrice

polymère chargées en ferrites car celles-ci présentent l'avantage de ne pas conduire l'électricité[39,41,46,51]. Cela permet d'accroître la proportion de phase magnétique tout en préservant la possibilité de polariser le composite. Lanceros-Mendez *et al* ont ainsi montré que l'emploi de ferrites de cobalt nanométriques dans une matrice PVDF mène à un couplage important lorsque la taille des particules diminue[48]. Nguyen *et al* ont pour leur part montré que l'utilisation de particules métalliques à haut facteur de forme dans une matrice de P(VDF-TrFE) accroissait la réponse ME du matériau malgré des taux de charges peu élevés[52]. Ces composites présentent toutefois plusieurs inconvénients. D'abord les applications se trouvent limitées en température à cause la température de Curie du P(VDF-TrFE) ( $T_C \approx 90^\circ\text{C}$ ). De plus, les matrices polymères nécessitent de forts champs de polarisation qui augmentent le risque de claquage électrique en particulier aux fortes fractions volumiques en phase magnétique.

#### 4.3.2 Composites à matrice non électro-active

Il est également possible d'obtenir un composite à trois phases dans lequel le polymère ne sert que de support de transfert pour la contrainte mécanique. Les premières études ont montré cette faisabilité sur des composites PVDF/Terfenol-D/PZT[53]. La figure 16 représente la dispersion des différentes particules dans la matrice.

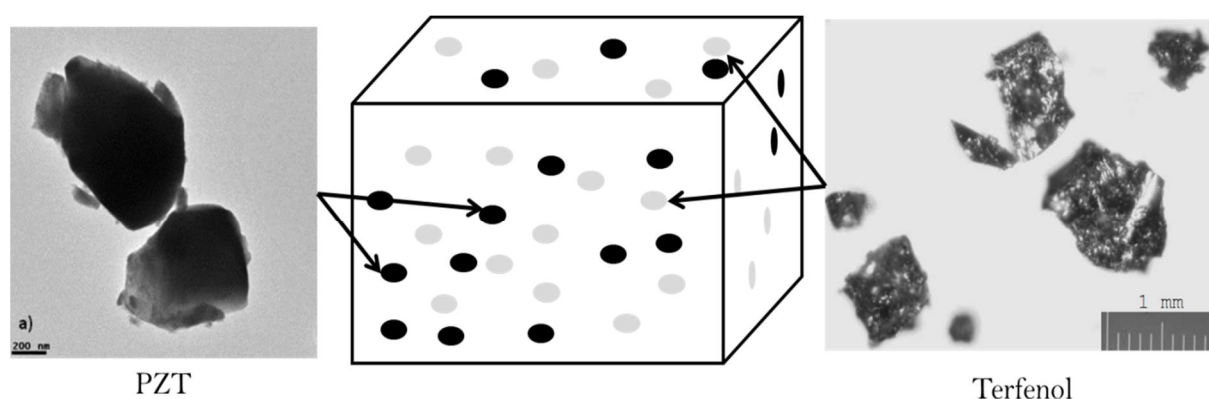


Figure 16 Composite ME à matrice PVDF/PZT[54](noir)/Terfenol[55](gris)

Ce type de composite présente de nombreux avantages car en jouant sur la nature des particules, il est possible d'obtenir des propriétés différentes et d'améliorer les propriétés thermiques. En effet, les températures de Curie des matériaux inorganiques sont bien supérieures aux températures de Curie des polymères (tableau 5).

Matériau	Température de Curie	
	$[\text{°C}]$	$E_C$ $[\text{kV mm}^{-1}]$
PVDF- $\beta$	180	30-100
P(VDF-TrFE)	100	40
BaTiO <sub>3</sub>	130	0,1-1
NaNbO <sub>3</sub>	360	1,2-5
PZT	350	0,7

Tableau 5 Températures de Curie et champs coercitifs de différents matériaux piézoélectriques[56]

Un autre avantage à l'utilisation de particules céramiques par rapport aux matrices polymères est un champ de polarisation fortement abaissé ce qui diminue d'autant plus les risques de claquages électrique.

De nombreux composites à matrice polymère ont été élaborés majoritairement à base de  $\beta$ -PVDF ou de P(VDF-TrFE) avec divers matériaux magnétiques. Ces composites présentent des valeurs de couplage importantes à température ambiante. Une synthèse non exhaustive est reportée sur la figure 17.

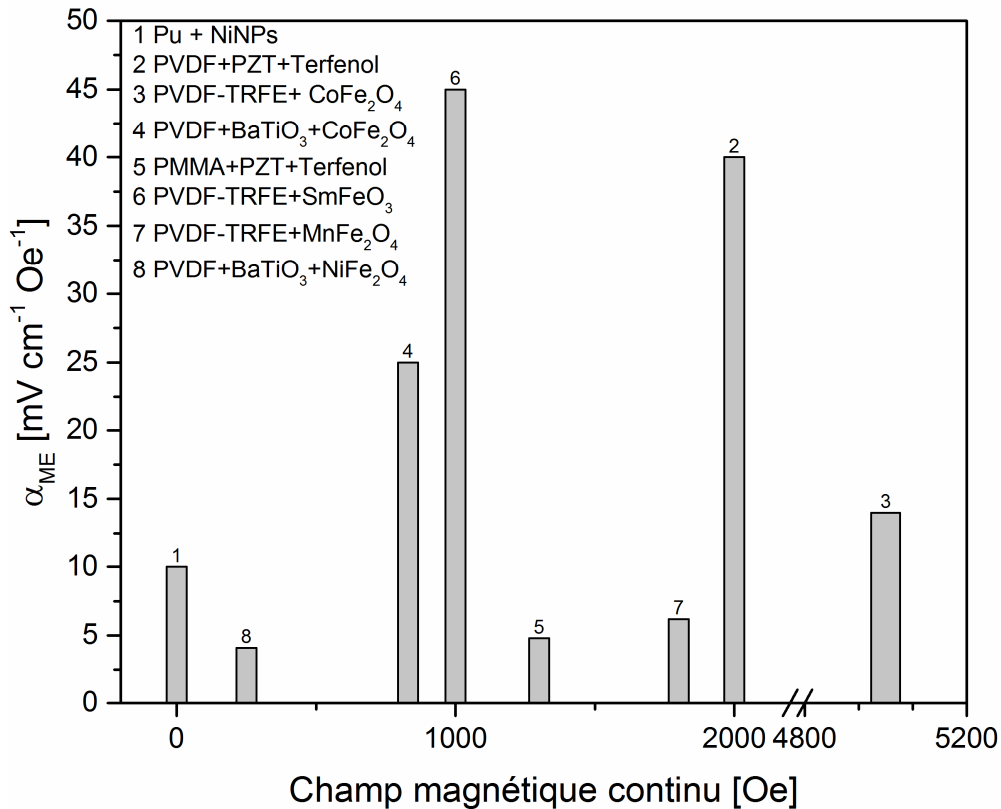


Figure 17 Coefficients de couplage ME de différents composites base polymère [49,53,57-62]

#### 4.3.3 Applications de l'effet magnétoélectrique

L'application majeure de l'effet ME réside dans les capteurs [63]. Reis *et al* ont utilisé l'effet ME direct pour mesurer des champs magnétiques continus en étalonnant la valeur du couplage ME d'un composite PVDF/Metglas. Ce type de capteur présente une bonne résolution en champ (70 nT) dans le domaine de linéarité du matériau [64]. D'autre part, Castro et al ont utilisé l'effet ME inverse pour développer un capteur souple de courant continu sans contact pouvant facilement s'intégrer dans de nombreux systèmes [65].

L'effet magnétoélectrique est aussi employé comme élément d'un nouveau type de mémoire. La coexistence de la piézoélectricité et du magnétisme permet d'encoder les informations sur des systèmes à quatre états logiques (figure 18) pour un même dispositif [66,67].

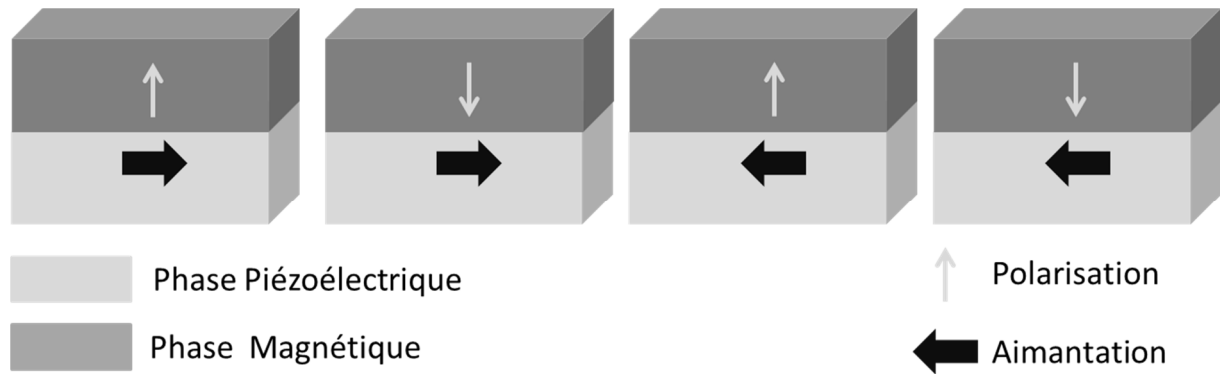


Figure 18 Représentation schématique des différents états logiques d'un matériau ME

Les travaux de Brosseau et Castel [68–70] sur le comportement micro-ondes des composites  $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}$  a mis évidence l'intérêt des matériaux ME pour des applications à hautes fréquences tel que des capteurs ou des transducteurs.

Une autre application possible pour les composites multiferroïques est la réalisation d'inductances variables. L'architecture du matériau est similaire à celle présentée plus haut à base de fibres piézoélectriques enchâssées dans une phase magnétique. Une couche de PZT est recouverte de deux couches de Metglas magnétique de part et d'autre. L'application d'un champ électrique statique induit une déformation de la couche de PZT. L'élément magnétostrictif montre une variation de son aimantation dans la zone polarisée. La permittivité du matériau change donc en fonction de l'application d'un champ électrique. Lou *et al* ont montré [71] qu'en modulant la tension d'entrée il est possible d'obtenir une inductance variable.

Plusieurs travaux ont montré enfin qu'il était possible, dans certains composites inorganiques de convertir efficacement l'énergie magnétique en énergie électrique [72,73]. Par exemple, Dong *et al* ont créé un sandwich de matériaux magnétiques dans lequel sont insérées des fibres piézoélectriques de PZT. Lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique, les couches magnétiques de FeBSiC induisent une contrainte importante dans les fibres de PZT et génèrent une importante quantité de charges électriques.

# Chapitre 2 : Méthodes d'analyses

---

## Chapitre II. Méthodes d'analyse

Ce chapitre présente les différentes méthodes d'analyses employées pour l'observation des particules, de leur dispersion dans la matrice ainsi que de la structure physique des composites. Le dispositif de mesure de couplage magnétoélectrique est décrit en détail dans la dernière partie.

### 1 Microscopie électronique

#### 1.1 Microscopie électronique à balayage

Les différentes particules réalisées au cours de ce travail ainsi que les différents composites ont été observés grâce à un microscope électronique à balayage MEB JEOL JSM 7800F. Les images ont été obtenues en mode électrons secondaires pour avoir accès à la morphologie et la topographie des particules et en mode électrons rétrodiffusés pour étudier les contrastes chimiques existants entre les différents constituants des composites. Le couplage avec un spectromètre de dispersion en énergie des rayons X (EDS) a également permis de confirmer la composition chimique des particules.

L'observation des nanocomposites au MEB s'effectue après une cryofracture. Cette étape permet de vérifier l'état de dispersion des particules dans la matrice polymère et de connaître leur morphologie après l'étape de mise en œuvre du composite.

#### 1.2 Microscopie électronique en transmission

La structure et la nanotexture des particules métalliques à haut facteur de forme ont été étudiées par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). L'imagerie en champ clair ainsi que celle à haute résolution ont été effectuées sur un MET JEOL 2100F fonctionnant à 200 kV et équipé d'une source électronique à émission de champ (FEG) et d'un détecteur EDS permettant d'effectuer des analyses chimiques. La diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) ainsi que les transformées de Fourier (FFT) effectuées sur les images hautes résolutions permettent d'obtenir des informations sur la structure des particules métalliques. Pour effectuer l'étude au MET, les particules sont dispersées dans de l'acétone et une goutte de cette dispersion est disposée sur une microgrille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone à trous.

### 2 Analyses thermiques

#### 2.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) étudie la stabilité d'un matériau par la mesure de la masse d'un échantillon au cours d'une rampe en température dans une atmosphère contrôlée. Cette technique permet également de vérifier le taux de charge - non organique - d'un composite par l'estimation de son résidu. L'appareil utilisé est un TGA Q50 à 20°C min<sup>-1</sup> entre la température ambiante et 600°C. Couplée à un aimant permanent, il est également

possible de déterminer la température de Curie  $T_C$  des particules ferromagnétiques. Au franchissement de  $T_C$  les particules sont paramagnétiques, l'aimant n'exerce plus d'attraction, l'échantillon est relâché. La variation de masse est enregistrée par l'appareil ;  $T_C$  est déterminée à l'offset du pic de variation. La figure 19 présente un exemple de thermogramme au passage de la température de Curie pour des particules sphériques de nickel.

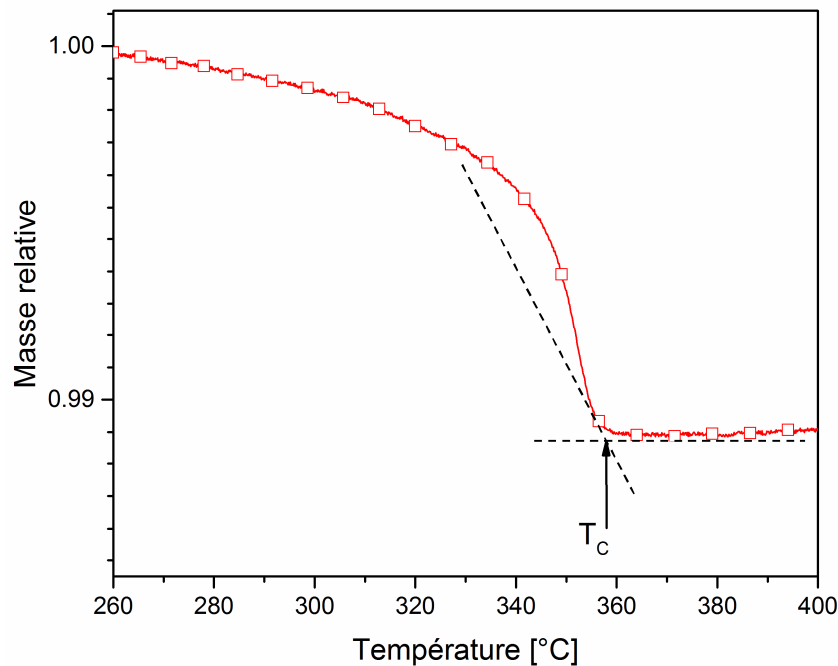


Figure 19 Détermination de la température de Curie de particules commerciales de nickel par ATG

## 2.2 Analyse calorimétrique diatherme passive

### 2.2.1 Principe

L'analyse calorimétrique diatherme permet de mesurer le flux de chaleur échangé par un matériau en fonction de la température. Ainsi il est possible d'observer différents processus physico-chimiques (athermiques, exothermiques ou endothermiques) qui sont associés à différentes transitions. Les transitions associées à une discontinuité dans la dérivée première de l'enthalpie libre, comme la fusion ou la cristallisation, sont dites du premier ordre au sens d'Ehrenfest. Si la discontinuité se produit sur la dérivée seconde de  $G$ , la transition est dite du second ordre (la transition vitreuse qui est une transition du pseudo second ordre<sup>1</sup> est associée à un saut de capacité calorifique).

Dans le cas des mesures présentées dans ces travaux de thèse, les échantillons sont introduits dans des capsules en aluminium serties. La référence utilisée est une capsule vide. Il est possible d'effectuer les mesures en fonction de la vitesse de chauffe (mesure dynamique) ou du temps (mesure isotherme). Les résultats présentés ont été effectués de façon

<sup>1</sup> la classification de Landau, utilisée par Kovacs pour les polymères, permettra plus tard de préciser la notion de  $T_g$  en terme de paramètre d'ordre



dynamique. Les résultats ont été obtenus grâce à un microcalorimètre diatherme passif ; i.e. la différence de température est mesurée entre la référence inerte et l'échantillon (figure 20).

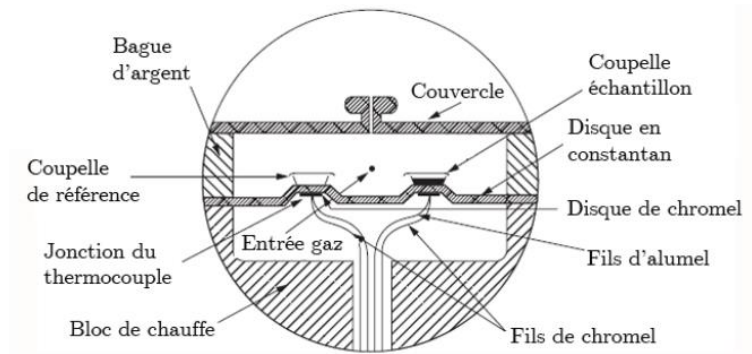


Figure 20 Représentation schématique de la cellule de mesure du microcalorimètre diatherme passif

Le flux de chaleur de chaleur est déduit de cette différence de température par l'équation 19 et permet l'observation des différents processus physico-chimiques évoqués plus haut.

$$\frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta T}{R_D + R_C} \cong \frac{\Delta T}{R_D} \quad (19)$$

Avec  $\frac{Q}{\Delta T}$  le flux de chaleur entre l'échantillon et la référence,  $\Delta T$  la différence de température entre l'échantillon et la référence et  $R_D$  la résistance thermique du disque en constantan ( $R_C$  la résistance thermique de la coupelle,  $R_D \ll R_C$ ). Les thermogrammes sont réalisés entre -80 et 200°C à 20°C min<sup>-1</sup> sous flux d'hélium. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est prise au point d'inflexion du saut de capacité calorifique.

### 2.2.2 Cas du PVDF- $\alpha$

Le PVDF- $\alpha$  a été choisi comme matrice polymère pour l'élaboration des composites magnétoélectriques pour sa facilité de mise en œuvre.

Le thermogramme d'ACD du PVDF est représenté sur la figure 21. Le PVDF est fondu à 200°C pendant 5 minutes puis refroidi jusqu'à -80°C à 20 °C min<sup>-1</sup>. L'échantillon est maintenu à -80°C pendant 20 minutes puis la remontée est effectuée à 20°Cmin<sup>-1</sup> jusqu'à 200°C. La température de transition vitreuse  $T_g$  du PVDF est mesurée à -43°C ce qui est cohérent avec de précédents travaux (reportée dans la littérature à -41°C [74]). Sa détermination, avec précision, est difficile car la variation de la capacité calorifique est faible.

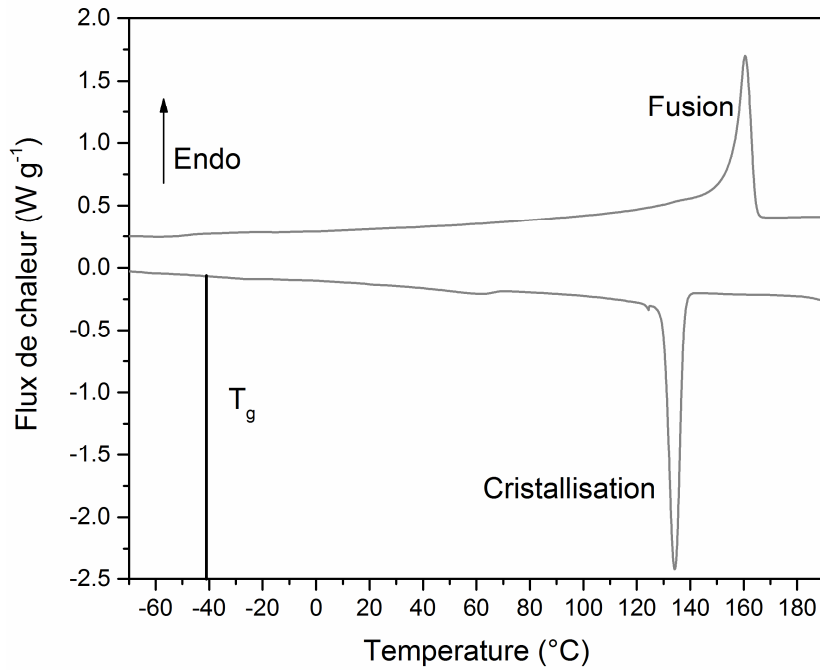


Figure 21 Thermogramme ACD du PVDF obtenu pour une rampe en température à 20 °C min<sup>-1</sup>

Le taux de cristallinité peut être calculé à partir de l'aire du pic de fusion selon l'équation 20.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_\infty} \times 100 \quad (20)$$

Avec  $\chi_c$  le taux de cristallinité,  $\Delta H_m$  l'enthalpie de fusion du PVDF,  $\Delta H_\infty$  l'enthalpie de fusion théorique d'un PVDF 100% cristallin. Dans le cas du PVDF,  $\Delta H_\infty$  est égale à 104,6 J/g [75]. Le taux de cristallinité est estimé proche de 34,2%.

### 3 Spectroscopie diélectrique dynamique

#### 3.1 Principe

La spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) permet de mettre en évidence les relaxations dipolaires et les différents transports de charges dans les matériaux diélectriques. Le matériau étudié est soumis à un champ électrique dynamique  $E^*(\omega, T)$  qui crée une induction électrique complexe  $D^*(\omega, T)$  définie comme suit :

$$D^*(\omega, T) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega, T) E^*(\omega, T) \quad (21)$$

$$P^*(\omega, T) = \epsilon_0 [\epsilon^*(\omega, T) - 1] E^*(\omega, T) \quad (22)$$

Avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $P^*(\omega, T)$  la polarisation complexe et  $\epsilon^*(\omega, T)$  la permittivité diélectrique complexe du matériau.

La polarisation  $P^*$  traduit l'ensemble des orientations préférentielles des dipôles permanents ou induits par le champ électrique local. La polarisation s'établit avec un temps caractéristique appelé temps de relaxation  $\tau$  dépendant des entités concernées. Les différents types de polarisation sont rapportés dans le tableau suivant (Tableau 6):

Type de polarisation	Origines	Temps de relaxation $\tau$ (secondes)
Electronique	Déformation du nuage électronique	$10^{-15}$
Ionique / atomique	Déplacement électronique et ionique	$10^{-12}$ - $10^{-11}$
Dipolaire	Orientation des moments dipolaires des (macro-) molécules	$10^{-9}$ - $10^{-5}$
Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)	Charges électriques piégées aux interfaces des hétérogénéités du matériau	$>10^{-3}$
Interfaciale (électrode / matériau)	Charges électriques piégées aux interfaces électrodes / matériau	$>10^3$

Tableau 6 Nature et origine des polarisations dans un matériau diélectrique

De façon analytique (équation 23) la permittivité s'écrit sous la forme d'une partie réelle  $\epsilon'$  ( $\omega$ , T) dite conservative associée aux phénomènes n'entraînant pas de pertes d'énergie et une partie imaginaire  $\epsilon''$  ( $\omega$ , T) dite dissipative associée aux phénomènes entraînant des pertes d'énergie.

$$\epsilon^*(\omega, T) = \epsilon'(\omega, T) - j\epsilon''(\omega, T) \quad (23)$$

### 3.2 Dispositif expérimental

Les mesures de SDD sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Novocontrol BDS 4000 associé à un analyseur d'impédance Alpha-A. La gamme de fréquence de mesure est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{+6}$  Hz. Les mesures sont réalisées à différents isothermes entre  $-150^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$  par pas de  $5^\circ\text{C}$ . Les échantillons analysés sont des films de composites à matrice PVDF ( $\approx 200 \mu\text{m}$ ) insérés entre deux électrodes métalliques circulaires. Une tension sinusoïdale  $U^*(\omega, T) = U_0 e^{i\omega t}$  est appliquée générant un courant complexe  $I^*(\omega, T) = I_0 e^{i\omega t + \delta}$  ayant la même pulsation que  $U^*$  mais déphasé d'un angle  $\delta$ . De là il est possible de déterminer la valeur de l'impédance complexe  $Z^*(\omega, T)$  (équation 24).

$$Z^*(\omega, T) = \frac{U^*(\omega, T)}{I^*(\omega, T)} = \frac{1}{\omega I_0 e^{i\omega t + \delta}} = \frac{1}{\omega I_0 e^{i\omega t} e^{i\delta}} \quad (24)$$

Avec  $C^*(\omega, T)$  la capacité complexe de l'échantillon formant le condensateur plan et  $\epsilon_0 = \frac{C_0 S}{l}$  la capacité d'un condensateur dans le vide formé d'électrodes de surface  $S$ , séparées d'une distance  $l$  et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

De l'équation 24 l'expression de la permittivité complexe  $\epsilon^*$  du matériau est déduite :

$$\epsilon^*(\omega, T) = \frac{1}{\epsilon_0 C_0 S C^*(\omega, T)} \quad (25)$$

### 3.3 Analyse des modes de relaxation diélectrique

Une relaxation diélectrique dans le matériau induit une évolution concomitante des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique. Ainsi en traçant  $\epsilon''(\omega, T)$  pour chaque isotherme, une cartographie 3D, des modes de relaxation diélectriques est obtenue. La figure 22 représente la cartographie 3D du PVDF- $\alpha$ .

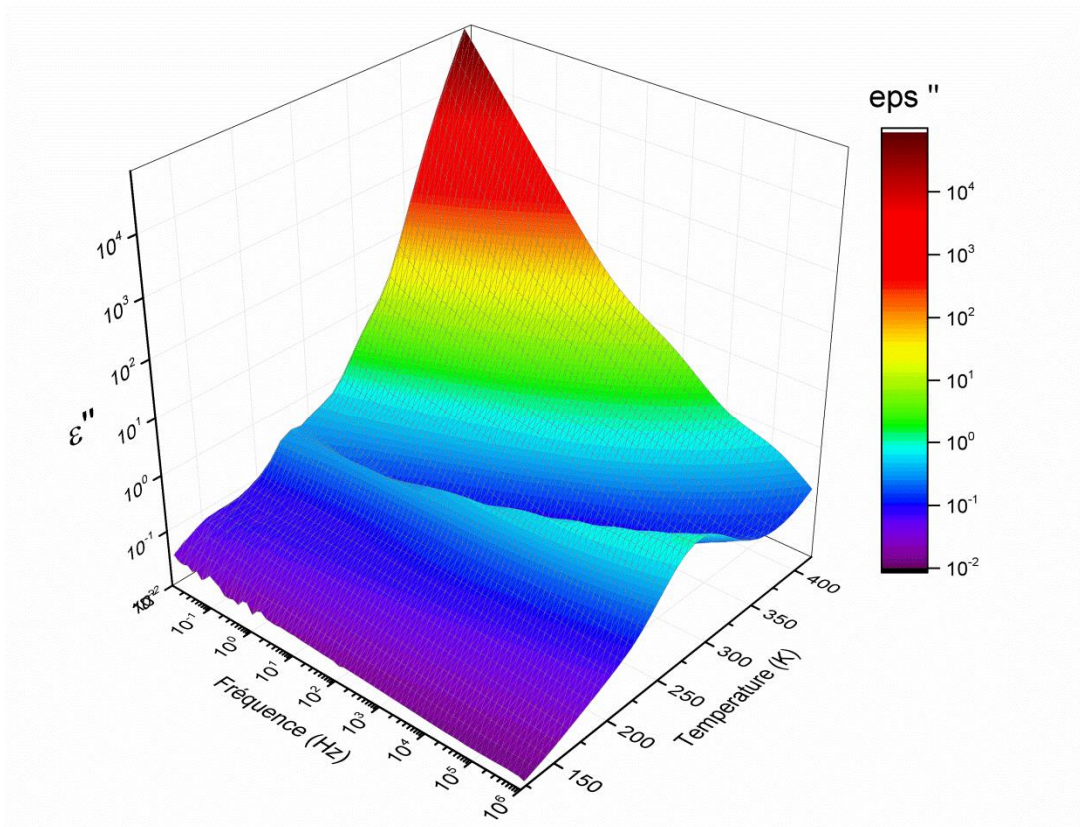


Figure 22 Cartographie diélectrique 3D du PVDF- $\alpha$

Les temps de relaxation des phénomènes observés sont modélisés par des lois empiriques. L'équation paramétrique d'Havriliak-Negami [76,77] permet la détermination analytique des temps de relaxation de ces modes :

$$\epsilon^*(\omega, T) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (\omega \tau)^2]^{n/2}} \quad (26)$$

Avec  $\epsilon_s$  et  $\epsilon_\infty$  respectivement les limites basses et haute fréquence de  $\epsilon'$  ( $\omega$ , T),  $\tau_{HN}$  le temps de relaxation des dipôles,  $\alpha_{HN}$  et  $\beta_{HN}$  paramètres d'ajustement respectifs de la largeur et de l'asymétrie du mode de relaxation avec  $\alpha_{HN}$  et  $\beta_{HN} \in ]0,1[$ .

Aux basses fréquences et à haute température, un front de conduction peut apparaître. Il a pour cause une mobilité des porteurs de charges et tend à masquer la contribution dipolaire associée à la mobilité moléculaire. En s'appuyant sur la relation de Kramers-Krönig [78], il est possible de déterminer analytiquement la contribution de la permittivité  $\epsilon''_{KK}$  calculée à partir de la partie conservative  $\epsilon'$  expérimentale.

$$\epsilon''_{KK}(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} + \frac{2(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\omega} \frac{\tau_{HN} \omega}{1 + \tau_{HN}^2 \omega^2} \sin(2\beta_{HN}) \quad (27)$$

Avec  $\sigma_{DC}$  la conductivité statique de l'échantillon et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide

Les temps caractéristiques  $\tau_{HN}$  extraits de l'équation 26 ont une dépendance en température mise en évidence dans un diagramme dit d'Arrhenius  $\tau_{HN} = f(1/T)$ . Deux types de comportement sont classiquement observés :

- Un comportement linéaire de  $\log(\tau)$  qui peut être ajusté par l'équation d'Arrhenius. Ces temps d'activation sont activés par la température. La théorie des barrières permet de formaliser cette dépendance. Le temps de relaxation de l'entité dipolaire concernée (ordonnée à l'origine) et la variation d'enthalpie d'activation nécessaire à la relaxation (coefficient directeur de la droite) sont déterminés par la régression linéaire des points expérimentaux :

$$\ln \tau_{HN} = \ln A - \frac{\Delta H^\#}{RT} \quad (28)$$

Avec  $A$  le facteur pré-exponentielle, T la température en K, R la constante des gaz parfaits et  $\Delta H^\#$  l'enthalpie d'activation en J mol<sup>-1</sup>.

- Un comportement non linéaire décrit par la relation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT). Le temps d'activation est activé par le volume libre ( $V_f$ ) [79]. Les interactions physiques peuvent être assimilées à des cages présentant un volume spécifique  $V_s$ . Les (macro-)molécules occupent un volume  $V_0$  très peu dépendant de T. Le volume de leurs vibrations harmoniques libres est alors défini comme la différence entre  $V_s$  et  $V_0$ ; i.e.  $V_f = V_s - V_0$ . Lorsque que la température est inférieure à  $T_\infty$  ( $T_\infty \approx T_g - 50^\circ\text{C}$ ), le volume libre est considéré comme nul. Au-delà, le volume libre augmente avec la mobilité. Cette évolution est décrite par l'équation VFT :

$$\tau_{HN} = A \exp\left(\frac{B}{V_f}\right) \quad (29)$$

Avec  $A$  le facteur pré-exponentiel et  $\alpha_f$  le coefficient de dilatation du volume

libre.

#### 4 Mesure de conductivité

La méthode de mesure de la conductivité dépend de l'impédance de l'échantillon. Pour une impédance supérieure à 100 Ω la conductivité est obtenue à partir des mesures d'impédance complexe effectuées par SDD entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>6</sup>Hz. A partir de la valeur de Z\*(ω) il est possible d'accéder à la permittivité diélectrique complexe et à la conductivité électrique complexe (équation 31).

##### 4.1 Méthode dynamique

Dans les matériaux polymères et les composites polymères/particules conductrices l'application d'une tension sinusoïdale génère un courant I\*=I<sub>0</sub>e<sup>iωt+δ</sup> en formalisme complexe. L'impédance complexe peut être exprimée en fonction de la conductivité électrique complexe (équations 30 et 31). La conductivité électrique complexe s'écrit avec une partie réelle σ'(ω) et une partie imaginaire σ''(ω).

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{\sigma^*(\omega)} = \frac{1}{\sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega)} = \frac{1}{\sigma'(\omega)^2 + \sigma''(\omega)^2} (\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)) \quad (30)$$

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \rightarrow \sigma'(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)^2 + \sigma''(\omega)^2}{\sigma'(\omega)} \quad (31)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)^2 + \sigma''(\omega)^2}{\sigma''(\omega)} \quad (32)$$

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)^2 + \sigma''(\omega)^2}{\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)} \quad (33)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (34)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{AC}(\omega) + i\sigma''(\omega) \equiv \sigma_{AC}(\omega) + \sigma''(\omega) \quad (35)$$

Avec σ<sub>AC</sub> la conductivité électrique dépendante de la fréquence

Dans le cas des verres diélectriques, la partie réelle de la conductivité électrique complexe suit la réponse diélectrique universelle de Jonscher[80]. Il est alors possible d'exprimer la conductivité complexe comme suit

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (36)$$

Pour ω ≤ 10<sup>20</sup>Hz si la conductivité complexe devient indépendante de la fréquence (présence d'un plateau) alors l'équation précédente peut se ramener à l'expression suivante :

$$R_{\text{fil}} \approx R_{\text{contact}} \approx R_{\text{échantillon}} \quad (37)$$

### 4.2 Méthode statique

Pour les échantillons présentant une impédance électrique inférieure à 10 Ω, il n'est pas possible d'effectuer les mesures de conductivité dynamique. Dans ce cas les mesures sont réalisées de manière directe par un ohmmètre en configuration 4 fils (figure 23). Ici les fils imposant le courant dans le matériau et ceux mesurant la tension aux bornes de l'échantillon sont différents. Cela permet de diminuer les courants parasites rendant la mesure plus précise.

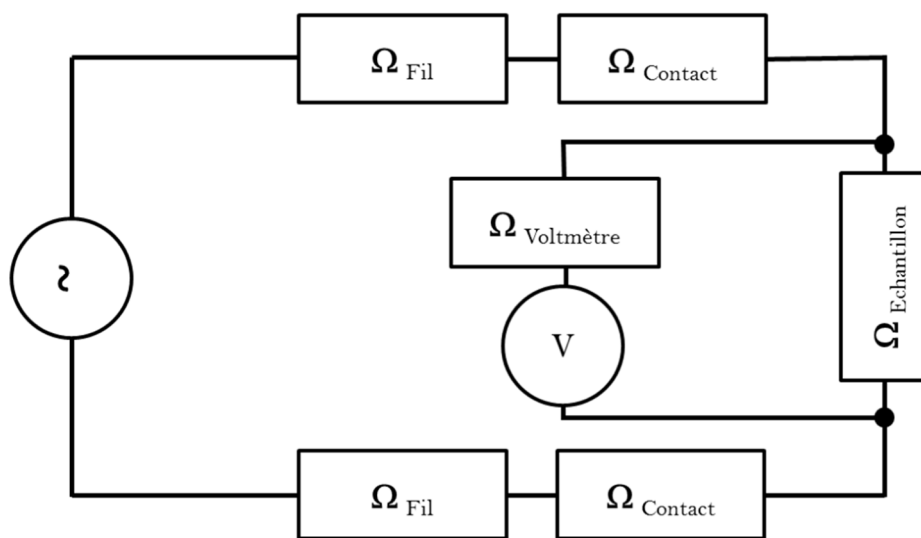


Figure 23 Schéma du montage de la mesure de conductivité à 4 points

Il est possible de remonter à la conductivité électrique volumique du matériau par la loi de Pouillet

$$R = \frac{\rho l}{S} = \frac{\rho l}{\frac{\pi D^2}{4}} = \frac{4\rho l}{\pi D^2} \quad (38)$$

Avec R la résistance du composite en Ohm, ρ la résistivité électrique de l'échantillon en Ohm-mètre, l la longueur de l'échantillon en m, S la section de l'échantillon en m², σ la conductivité électrique en S m⁻¹ et D le diamètre de l'échantillon en m.

Les mesures ont été effectuées grâce à un multimètre Keithley 2420 Sourcemeter. Les échantillons ont été recouverts de laque d'argent afin de minimiser les résistances de contact.

## 5 Mesure des propriétés piézoélectriques

### 5.1 Protocole de polarisation

Afin d'établir une polarisation rémanente unidirectionnelle, il est nécessaire d'appliquer aux matériaux ferroélectriques un champ électrique afin d'aligner les dipôles au sein du matériau.

Trois paramètres peuvent être contrôlés : la forme du signal électrique (AC ou DC), la tension appliquée et le temps de polarisation. Dans le cas des particules céramiques le champ appliqué est un champ continu unidirectionnel tandis que les matrices polymères font appel à des champs sinusoïdaux de basses fréquences.

Le banc de polarisation est un montage de type Sawyer-Tower. La polarisation s'effectue à température ambiante. L'échantillon est immergé dans l'huile de Ricin qui possède une tension de claquage supérieure à celle de l'air ambiant puisque celle-ci est inférieure à la tension de polarisation des échantillons. Le signal électrique est délivré par un générateur de basses fréquences (33220A-Agilent) et amplifié 2000 fois par un amplificateur de tension (20/20c Treck).

### 5.2 Mesure du coefficient piézoélectrique

Le coefficient de coupage piézoélectrique  $d_{33}$  (équation 39) est mesuré 24 heures après la polarisation pour permettre la dissipation des charges libres de surface induites par l'application du champ électrique.

$$d_{33} = \frac{\Delta Q_{33}}{\Delta E_{33}} \quad (39)$$

Le piézomètre utilisé est un modèle PM200 de Piezotest. Le piézomètre applique une force sinusoïdale dans la direction de la polarisation du composite. C'est la conversion mécano-électrique des particules ferroélectriques qui génère une polarisation macroscopique. Les mesures sont effectuées avec une force appliquée de 0,25 N à une fréquence de 110 Hz.

## 6 Mesure des propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques sont quantifiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) qui permet une quantification très précise de l'aimantation et cela à différentes températures. Le principe de mesure est basé sur les interactions entre les courants induits par l'échantillon et le champ magnétique généré par des matériaux supraconducteurs [81].

L'appareil de mesure se base sur un anneau supraconducteur interrompu par deux jonctions de Josephson. Une jonction Josephson est réalisée à partir de deux supraconducteurs séparés par une couche mince d'oxyde isolant.

Un courant électrique continu est généré que l'on peut lier à la différence de phase engendrée par la traversée de cette couche isolante (équation 40).

$$I = I_c \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \quad (40)$$



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

L'application simultanée d'une tension aux bornes des supraconducteurs crée un courant électrique alternatif. La variation de la phase du courant dans le supraconducteur étant directement reliée à un champ magnétique, il fera automatiquement varier la fréquence du courant alternatif créé. De ces variations il est alors possible de remonter à l'aimantation ( $M$ ) de l'échantillon.

Le champ magnétique appliqué à l'échantillon est généré par une bobine supraconductrice afin d'atteindre des champs magnétiques de haute intensité. Les bobines ainsi que l'échantillon sont blindés afin d'éviter toute fluctuation de mesure. Le circuit de détection est constitué d'une boucle supraconductrice interrompue par deux jonctions de Josephson. L'échantillon est placé dans l'entrefer de la bobine pour effectuer la mesure. La présence de l'échantillon a pour effet de perturber le champ magnétique induit par la bobine de mesure. La perturbation fait varier le flux magnétique de la bobine ce qui a pour conséquence d'induire un courant dans les bobines de détection. Par un déplacement de l'échantillon dans l'entrefer des bobines il est possible d'intégrer le flux magnétique. Un transformateur de flux relié à un convertisseur permet de relier directement la variation du flux magnétique au moment magnétique de l'échantillon. Cet appareillage permet des mesures très fines avec une précision sur la mesure du champ au  $\mu T$ .

## 7 Mesure du coefficient de couplage magnétoélectrique

### 7.1 Principe

Les matériaux magnétoélectriques peuvent être décrits par une équation d'état du second degré [82]

$$D = \epsilon_0 E + \alpha_p H + \frac{1}{2} \beta H^2 \quad (41)$$

Avec  $D$ ,  $E$ ,  $H$  et  $\epsilon$  respectivement le déplacement électrique aux électrodes, le champ électrique, le champ magnétique et  $\epsilon$  la permittivité du matériau.  $\alpha_p$  et  $\beta$  sont les coefficients ME de polarisation linéaire et quadratique.

Le montage mis en place dans cette étude correspond à la mesure en court-circuit pour des raisons de facilité de conception. Ce mode opératoire permet notamment de diminuer le bruit électrique et de supprimer le problème de l'adaptation d'impédance de l'échantillon. Ainsi en court-circuit le champ électrique est nul et donc le déplacement électrique  $D$  s'exprime alors comme

$$D = \alpha_p H + \frac{1}{2} \beta H^2 \quad (42)$$

Il est ainsi possible de mesurer le courant magnétoélectrique  $I_{ME}$  plutôt que la tension en circuit ouvert. A partir de l'équation précédente, il est possible d'exprimer le courant magnétoélectrique  $I_{ME}$

$$\vec{E}_{\perp} = \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \vec{E}_1 \sin(\omega t) + \vec{E}_2 (\cos(\omega t) + \sin(\omega t)) \cos(\omega t) + \vec{E}_3 \sin(\omega t) \quad (43)$$

Avec S la surface sur laquelle est effectuée la mesure. Dans le travail présenté les matériaux sont métallisés avec une même surface pour tous les échantillons. Dans les travaux présentés la surface de mesure est  $S = 8,8\text{cm}^2$ .

Puisque  $\vec{E}_{\perp DC} = 0$ , on obtient alors

$$\vec{E}_{\perp} = \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \vec{E}_1 (\cos(\omega t) + \sin(\omega t)) \times \cos(\omega t) \quad (44)$$

En remplaçant  $\vec{E}_{\perp} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$ , en injectant cela dans l'équation 44 nous obtenons

$$\vec{E}_{\perp} = \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \vec{E}_1 (\cos(\omega t) + \sin(\omega t)) \cos(\omega t) + \vec{E}_2 \cos^2(\omega t) \quad (45)$$

De même, en considérant que  $h_{AC} = H_{AC} \cos(\omega t)$  et en l'injectant dans l'équation 45 nous obtenons

$$\vec{E}_{\perp} = \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \vec{E}_1 (\cos(\omega t) + \sin(\omega t)) \cos(\omega t) + \vec{E}_2 \cos^2(\omega t) \quad (46)$$

En considérant  $\beta$  négligeable devant  $\alpha$ , il devient alors possible d'exprimer simplement  $\alpha_P$  en fonction d' $I_{ME}$

$$\alpha_P = \frac{E_{\perp}}{H_{AC}} = \frac{E}{H_{AC}} \quad (47)$$

Le coefficient  $\alpha_P$  représente le coefficient de polarisation magnétoélectrique. Il traduit la variation de polarisation du matériau en fonction d'un champ magnétique alternatif. Afin de pouvoir mieux comparer les valeurs de couplage avec la littérature, il est nécessaire de convertir le coefficient  $\alpha_P$  en coefficient de tension  $\alpha_{ME}$

$$\alpha_{ME} = \frac{E_{\perp}}{H_{AC} S} \quad (48)$$

## 7.2 Dispositif expérimental

### 7.2.1 Principe de la mesure magnétoélectrique

Le banc de caractérisation (figures 24 et 25) doit pouvoir soumettre l'échantillon simultanément à deux types de champs magnétiques, l'un continu ( $H_{DC}$ ) et l'autre alternatif ( $H_{AC}$ ).  $H_{DC}$  est produit par une paire de bobine alimentée en courant continu. Le champ alternatif  $H_{AC}$  est généré par une paire de bobines d'Helmholtz alimentée par un générateur de fonction (Agilent 33522A) relié à un amplificateur. Les sources électriques sont distinctes pour éviter les interférences entre les signaux. Les champs magnétiques sont mesurés à l'aide d'une sonde à effet Hall (Phywe Teslameter). La fréquence du champ alternatif est fixée quant à elle par le générateur de fonction et mesurée à l'oscilloscope en sortie de

mesure. Les échantillons étudiés se présentent sous la forme de films fins. Ils sont métallisés sur une surface carrée permettant un contact optimum avec les électrodes de mesure. L'échantillon est placé dans le porte-échantillon constitué d'une piste conductrice reliée à une détection synchrone (AMETEK 7270DSP lock-in amplifier). La détection synchrone reçoit le signal d'excitation de l'échantillon comme référence afin de pouvoir isoler  $I_{ME}$  du bruit ambiant ; les courants ME mesurés sont de l'ordre du nA.

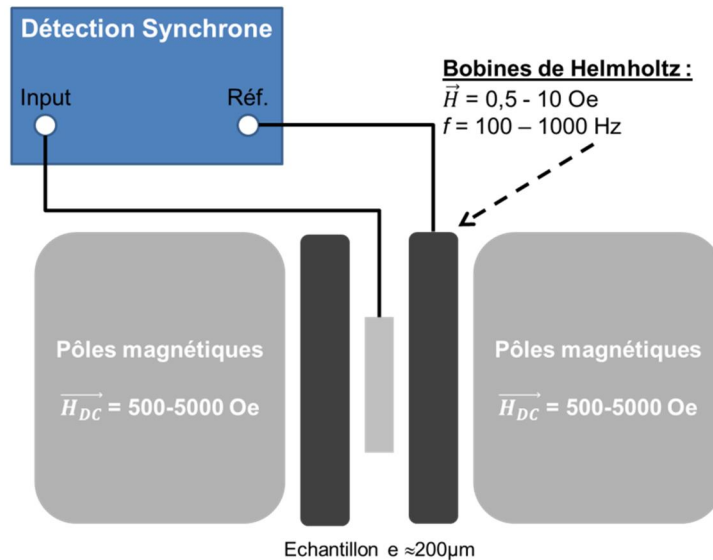


Figure 24 Schéma simplifié du montage de mesure ME

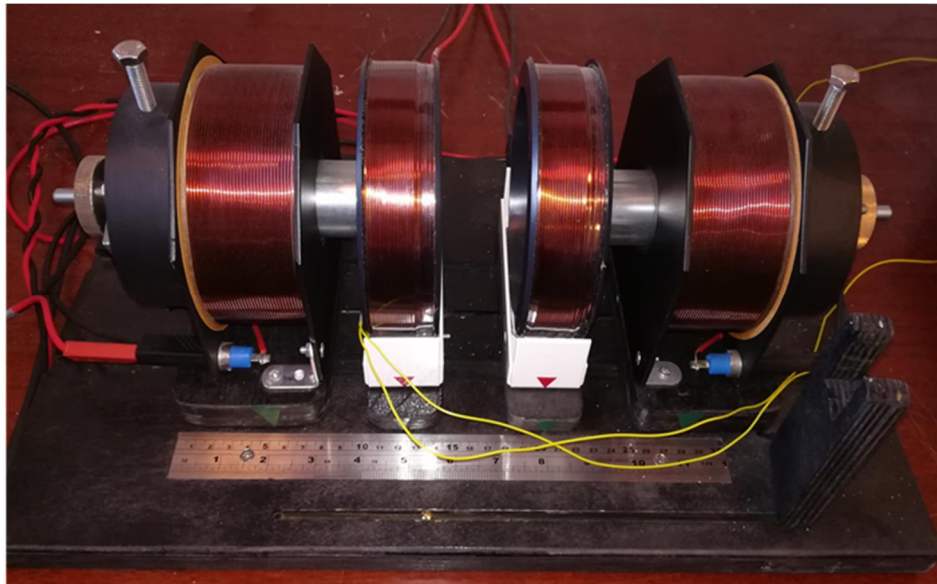


Figure 25 Bobines de mesures du couplage magnétoélectrique

### 7.2.2 De l'intérêt de la détection synchrone

La mesure du signal ME généré par l'échantillon nécessite l'utilisation d'une détection synchrone ou lock-in. Cet appareil permet de détecter un signal même si le rapport signal/bruit est très défavorable. Pour cela, le « lock-in » se synchronise sur un signal de référence dont la fréquence correspond à celle du signal recherché. Dans le cas de cette

étude, le signal de référence est le signal excitateur des bobines d'Helmholtz, i.e. le signal générant le champ alternatif.

Une série de filtre est ensuite appliquée sur le signal brut afin de ne laisser passer que le signal de même fréquence que la référence. Ils permettent notamment de soustraire le bruit du courant d'alimentation. Le signal d'intérêt peut être isolé en jouant sur les valeurs de fréquences filtrées et la sélectivité du filtre. Il est possible d'effectuer les mesures en tension ou en intensité.

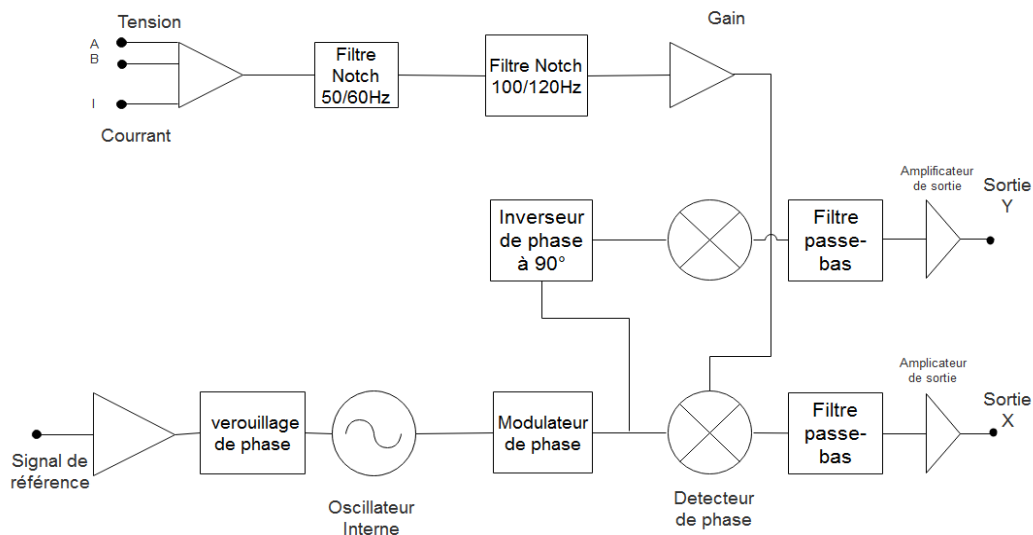


Figure 26 Schéma fonctionnel d'une détection synchrone

En sélectionnant la sortie il est possible d'obtenir le signal en phase (sortie X) ou bien à  $90^\circ$  (sortie Y) par rapport au signal de la référence. Dans le cadre de ce travail nous avons choisi de travailler en intensité car les mesures obtenues ont montré une meilleure reproductibilité. Ces mesures seront détaillées dans le chapitre 5.

# Chapitre 3 : Croissance des particules et élaboration

---

## Chapitre III. Croissance des particules et élaboration des nanocomposites hybrides

Ce chapitre présente l'élaboration des différentes particules magnétiques par voie polyol. Deux types de particules à haut facteur de forme sont présentés ainsi que leurs propriétés magnétiques respectives. Une deuxième partie est consacrée à l'obtention des particules piézoélectriques par voie hydrothermale. La troisième partie est quant à elle consacrée à la mise en œuvre des composites à matrice P (VDF-TrFE) ainsi que celle des composites à matrice PVDF.

### 1 Cristallogenèse des particules magnétiques

Certaines propriétés physiques peuvent différer entre l'état nanométrique (ou submicronique) et l'état massif ; ceci est particulièrement flagrant au niveau des propriétés magnétiques avec un accroissement important de l'aimantation et du champ coercitif sous forme de particules. La morphologie et le facteur de forme des particules exercent une grande influence sur les propriétés magnétiques. Les particules 1D à haut facteur de forme présentent un intérêt particulier avec notamment un champ coercitif bien supérieur aux matériaux massifs [83]. Le nickel se présente sous de multiples morphologies de particules [45,84–86] tout en présentant de bonnes propriétés magnétiques [87]. De plus, il est aisément obtenu par voie polyol [88], il présente de nombreux avantages comme l'absence de réducteurs ou de solvants toxiques et la possibilité de produire en grande quantité.

#### 1.1 Cristallogenèse des particules Core/Shell Ag@Ni

La réduction du nickel en voie polyol montre une grande robustesse ainsi dans l'optique d'obtenir un facteur de forme le plus important possible, nous réalisons un recouvrement de fils d'argent (AgNWs). Les fils d'argent sont obtenus par voie polyol selon un autre système de cristallogenèse mis au point par Lonjon *et al.* [89]. Ils sont introduits dans le milieu réactionnel permettant ainsi la nucléation hétérogène pour la réduction du nickel. Le but ici est de recouvrir les fils d'argent d'une *gangue* de nickel suffisamment importante pour obtenir une bonne aimantation rémanente à température ambiante.

##### 1.1.1 Réduction du nickel sur des particules d'argent

Le solvant utilisé est un polyol linéaire le 1,2 butanediol qui tient également lieu de réducteur. Les ions nickel sont issus de l'acétate de nickel tétra hydraté  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Les réactifs et les fils sont placés sous agitation magnétique à 80°C pendant 20 minutes. La suspension est ensuite transférée dans un ballon et mise en chauffe à 180°C. Le temps de réaction est de 45 minutes avec un rapport molaire Ni/Ag de 2. Le mélange réactionnel passe progressivement de la couleur verte à une teinte noire. Les particules sont ensuite lavées dans l'eau et l'éthanol pour enlever le polyol. Les éventuels fils non recouverts sont ôtés en provoquant une décantation magnétique. Les images obtenues en microscopie électronique à balayage (figure 27) ont montré à certains endroits une hétérogénéité de la

surface des fils avec l'apparition de nodules à certains endroits. Ces nodules sont associés à des sites de croissance préférentielle du nickel ; i.e. les défauts cristallins de l'argent servent de site de nucléation.

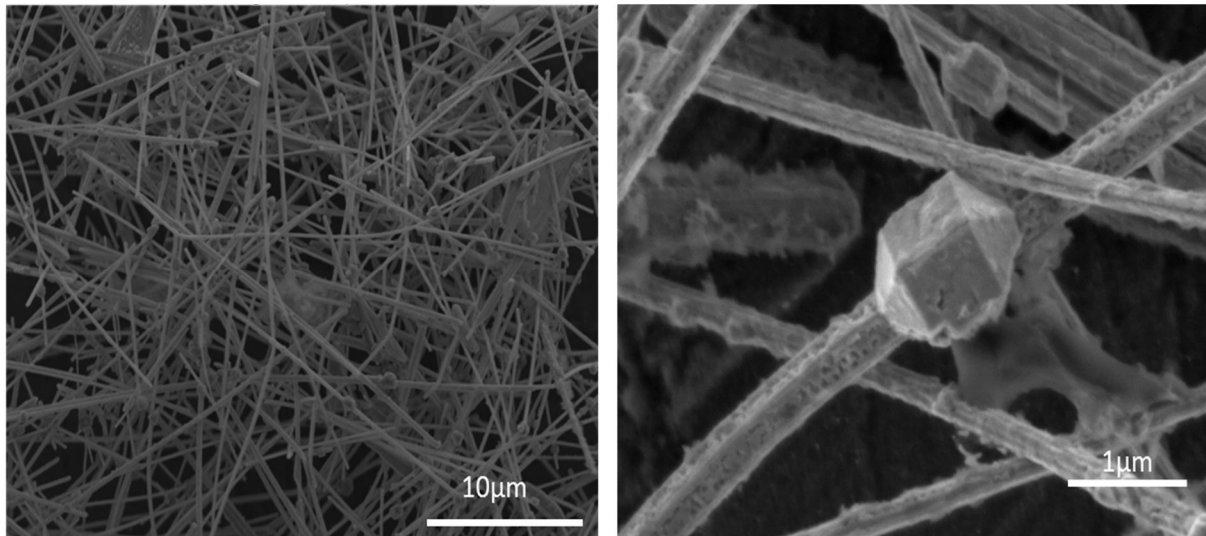


Figure 27 Images MEB en mode électrons secondaires d'Ag@NiNWs

La nature chimique de ces nodules a pu être déterminée grâce à une analyse EDS (figure 28) qui a confirmé la présence de nickel<sup>2</sup>. La présence de l'argent sur le spectre EDS vient de la nature même des fils utilisés comme support de réduction pour le nickel. L'observation d'un grand nombre d'échantillon a montré que le facteur de forme des AgNWs était préservé malgré le recouvrement par le nickel.

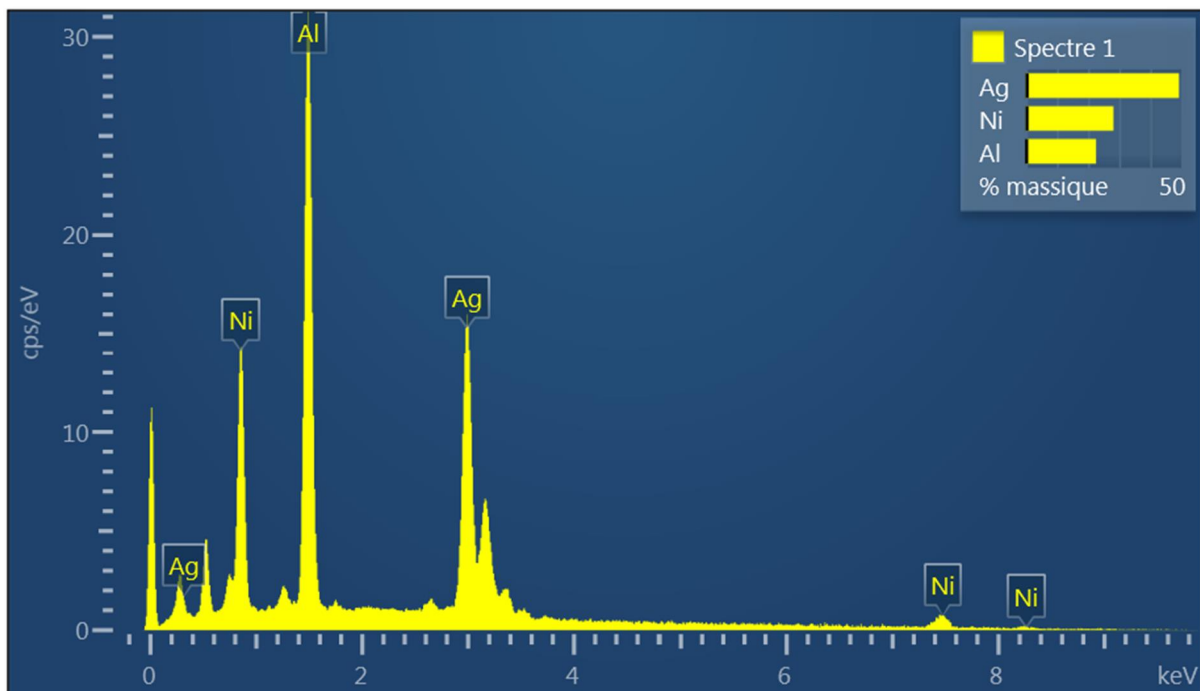


Figure 28 Spectre EDX des Ag@NiNWs obtenu sur un amas de fils

<sup>2</sup> Le pic associé à l'aluminium est dû à la nature chimique du plot sur lequel les analyses ont été réalisées.

### 1.1.2 Analyse nanostructurale

Des observations de microscopie électronique en transmission ont été menées afin de déterminer la structure des nanofils et d'évaluer l'épaisseur de nickel déposée sur les nanofils d'argent. Des images en champ clair des nanofils ont été réalisées et une diffraction électronique en aire sélectionnée (diaphragme 150 nm schématisée par un cercle blanc) a été obtenue sur le bord du nanofil. (Figure 29). Les nanofils présentent des dimensions pouvant aller de 250 à 320 nm.

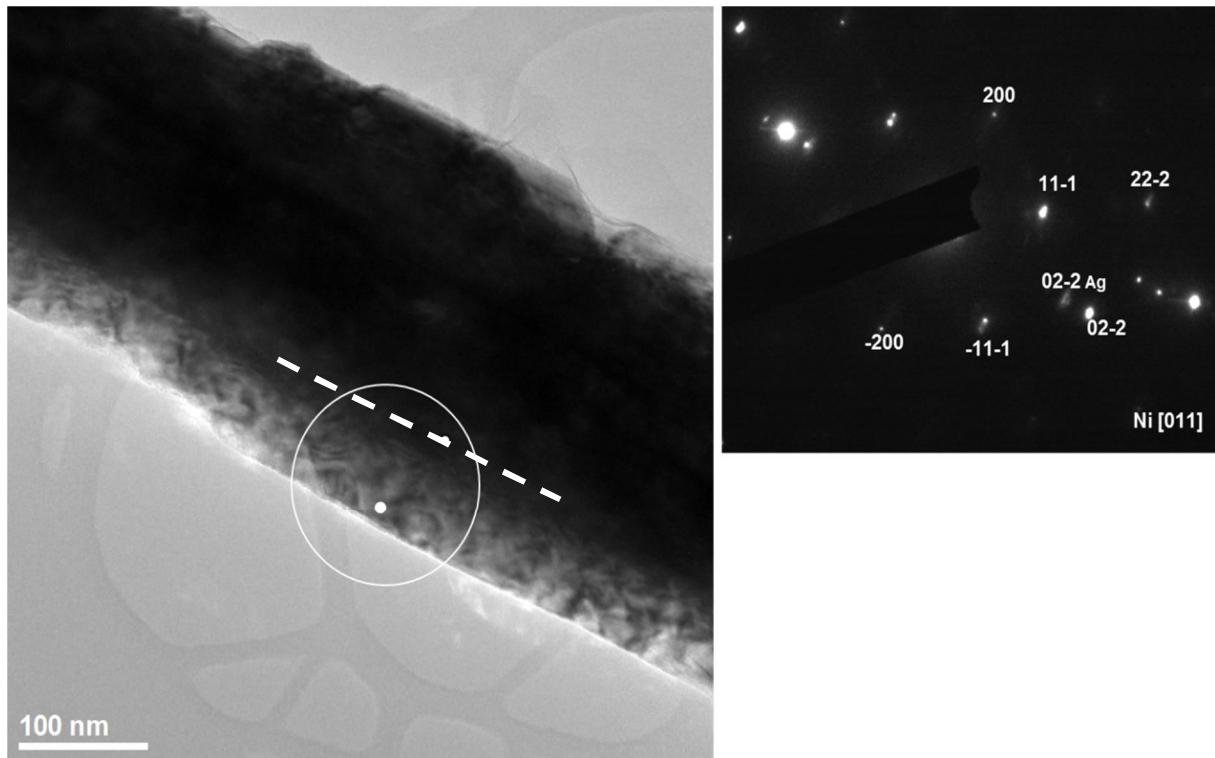


Figure 29 Image de MET en champ clair d'un Ag@NiNWs associée à la DEAS obtenue sur le bord du nanofil

L'indexation de la DEAS a permis retrouver la structure du Ni (Fm-3m cfc  $a=3,6150 \text{ \AA}$ ) qui est en axe de zone  $[011]$  et un plan caractéristique de l'argent (Fm-3m cfc  $a=4,170 \text{ \AA}$ ). De plus, une analyse EDX a été effectuée avec une sonde nanométrique (points blancs sur l'image) qui a montré que le bord du nanofil est composé de Ni et le centre d'Ag. Grâce à la différence de contraste entre le bord et l'intérieur du fil, il a été possible d'évaluer l'épaisseur de la couche de nickel à environ 35 nm. Nous avons aussi effectué de l'imagerie en champ sombre en sélectionnant sur la diffraction électronique une tâche de diffraction du nickel qui nous a permis de révéler que le bord des nanofils est bien constitué de nickel.

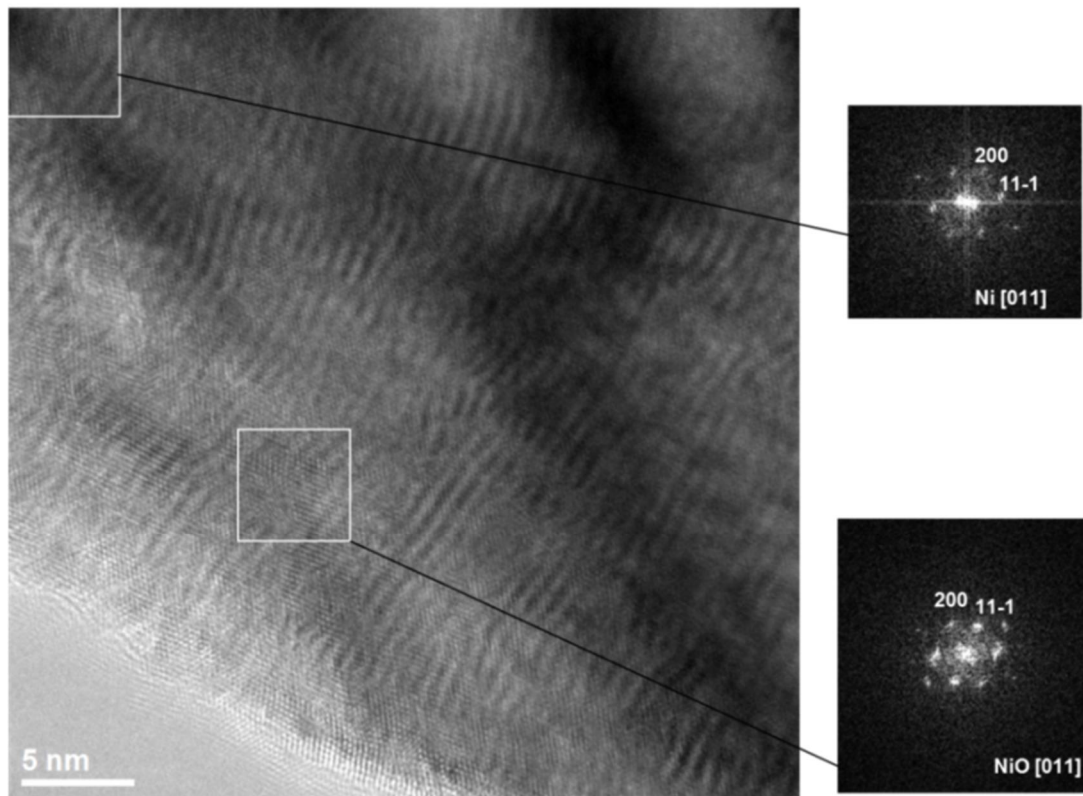


Figure 30 Images de MET haute résolution d'un fil Ag@Ni

De plus, une image haute résolution (figure 30) a été obtenue sur le bord du nanofil. En effectuant des transformées de Fourier de cette image, nous avons pu avoir accès à la diffraction électronique et ainsi mettre en évidence l'existence d'une fine couche d'oxyde NiO à la surface du nanofil engendrée par la passivation du métal. Cette couche mesure environ 10 nm d'épaisseur. Un résultat similaire a été reporté pour un dépôt de nickel sur des fils de cuivre[90]. Toutefois, le système que nous présentons ici nécessite un temps de réaction bien moindre et un protocole plus simple.

### 1.1.3 Propriétés magnétiques des Ag@NiNWs

Les propriétés magnétiques sont mesurées de -5 à 5T pour quatre isothermes (2K, 100K, 300K et 400K). La figure 31 représente les cycles d'aimantation des particules Ag@Ni.



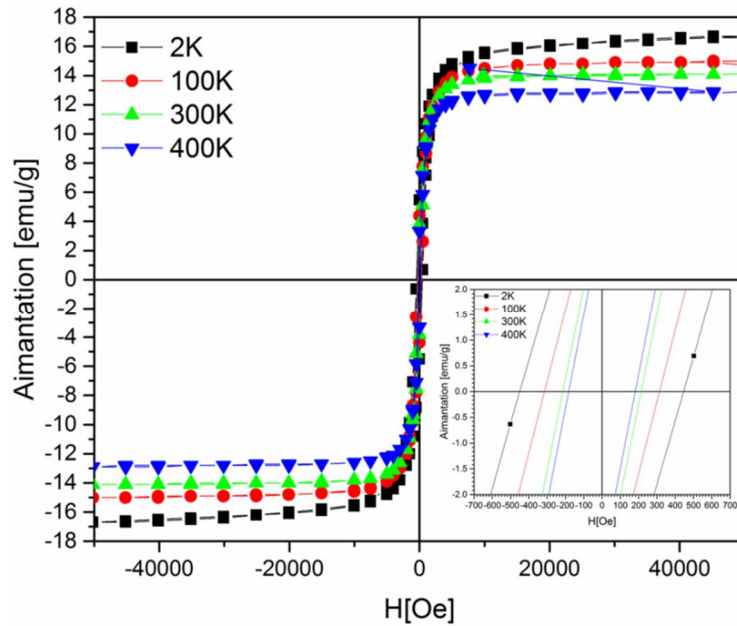


Figure 31 Cycles d'hystérésis magnétiques des Ag@NiNWs pour différents isothermes

L'aimantation à saturation est de  $16 \text{ emu g}^{-1}$  à 2K ce qui est bien inférieure aux valeurs obtenues pour du nickel pur sous forme de fils obtenus par électrodéposition [91]. Cette diminution s'explique par la faible proportion de nickel par rapport à l'argent. Pour la même raison, les valeurs de  $M_r$  sont inférieures à celles obtenues avec les NWs obtenus par électrodéposition.

	$M_s$	$M_r$	$M_r/M_s$	$H_c$
<b>2K</b>	16,6	5,5	0,33	444
<b>100K</b>	15	4,4	0,29	315
<b>300K</b>	14,1	3,8	0,27	211
<b>400K</b>	12,9	3,3	0,26	180

Tableau 7 Propriétés magnétiques des Ag@NiNWs

Toutefois, les valeurs de  $H_c$  sont supérieures à celles obtenues pour des particules sphériques de nickel.

Deux contributions sont susceptibles de l'expliquer : la plus grande anisotropie des fils et le fait que le nickel soit présent sous une faible épaisseur contraint par le réseau cristallin de l'argent. Toutefois malgré un facteur de forme très élevé, les Ag@Ni NWs présentent une aimantation très inférieure à celle du nickel pur. La suite de l'étude a donc pour but d'obtenir des particules de nickel à haut facteur de forme tout en conservant le système de réduction polyol.

## 1.2 Réduction en voie polyol et croissance magnétique des nano chaînes de nickel (NNCs)

L'obtention de particules de nickel à haut facteur de forme sous champ magnétique a été montrée dans de nombreux travaux [86,92–94]. Cependant les méthodes présentées font

appel à un réducteur fort, l'hydrazine, toxique et dangereux à manipuler ou/et à des champs magnétiques très intenses (supérieurs au Tesla). Nous présentons ici une méthode ne nécessitant qu'un champ magnétique modéré et pas d'ajout de réducteur autre que le polyol.

### 1.2.1 Réduction du nickel

Le solvant utilisé est un polyol linéaire, le 1,2 butanediol qui tient également lieu de réducteur. Les ions nickel sont issus de l'acétate de nickel tétra hydraté  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . De la soude à  $6 \text{ mol L}^{-1}$  est ajoutée afin de rendre le milieu basique pour déplacer l'équilibre de dissociation du polyol et ainsi faciliter la réduction du nickel[95]. Les travaux de Takahashi *et al*[96] ont montré que le phénomène de réduction des acétates métalliques dans un polyol passe par la formation d'un composé intermédiaire dont la présence est grandement favorisée par la présence des ions hydroxyles.

Une solution de chlorure de ruthénium hydraté est également ajoutée. Le ruthénium se réduit plus facilement que le nickel[95] et va donc jouer le rôle de germe cristallin par un mécanisme de nucléation hétérogène et diminuer le temps de réaction. Les réactifs sont mélangés sous agitation magnétique à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes afin d'homogénéiser le milieu réactionnel.

### 1.2.2 Croissance sous champ magnétique

#### 1.2.2.a Montage expérimental

Le schéma du montage est présenté en figure 32. Les réactifs sont introduits dans un ballon plongé dans un bain d'huile. La plaque chauffante utilisée est dépourvue de système d'agitation magnétique afin de ne pas perturber le champ appliqué et également éviter que les particules magnétiques ne s'agglomèrent au fond du ballon. La température est mesurée par un thermocouple placé dans le bain d'huile. Les volumes de réactifs et du ballon étant assez faibles, la température du bain d'huile est assimilée à la température de réaction.

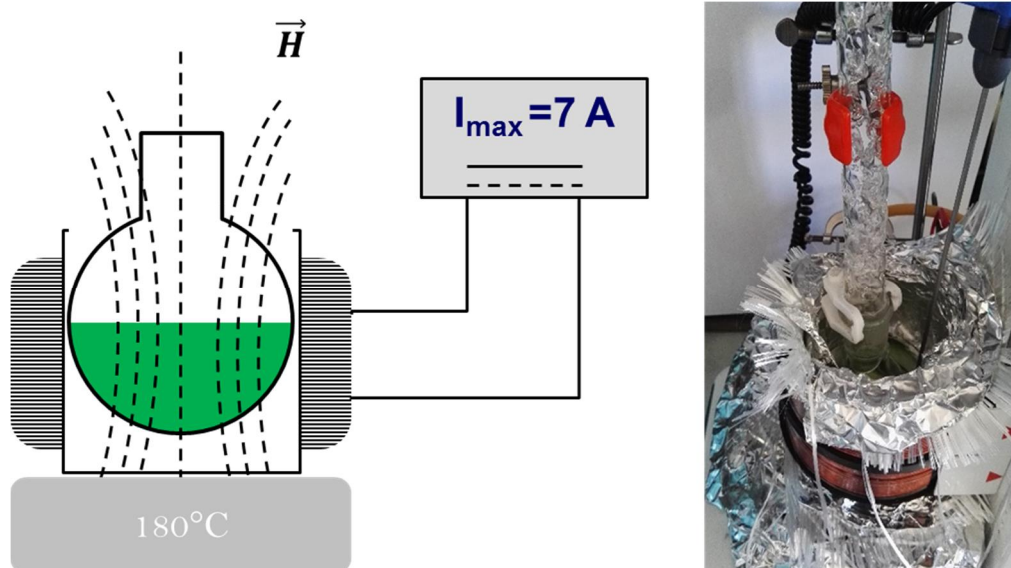


Figure 32 Schéma du montage de réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$

Le mélange réactionnel est introduit après 30 minutes d'agitation à 80°C. La température est ensuite portée à 180°C. Au cours de la montée en température, la solution se fonce. Cet assombrissement est dû à la réduction du ruthénium. Les particules de ruthénium jouent le rôle de nucléi dans la réaction. A 180°C, la couleur du mélange vire au noir ce qui correspond au début de la réduction du nickel sur le ruthénium. Ce sont ces particules qui vont ensuite croître pour mener à la formation d'entités microniques. La présence du champ magnétique permet d'orienter de façon préférentielle la croissance. En fin de réaction toute la couleur verte a disparu. Les nano chaînes de nickel sont alors agglomérées sous forme d'une pelote. Cette pelote est ensuite dispersée dans l'eau distillée au moyen d'une canne à ultrasons. Les NNCs sont ensuite rincées plusieurs fois dans l'eau, l'éthanol et l'acétone afin d'ôter toute trace de polyol. Une fois ces étapes accomplies, les nanochaines sont analysées par analyse thermogravimétrique. Les mesures sont effectuées entre la température ambiante et 500°C à 20°C min<sup>-1</sup> sous air. La figure 33 représente un thermogramme d'ATG pour les particules de nickel à l'issue de la synthèse.

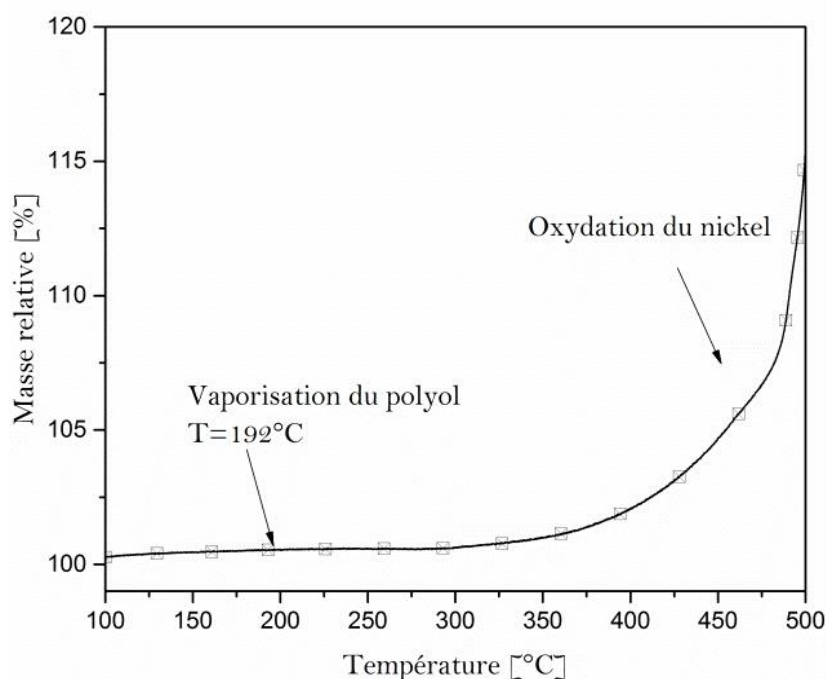


Figure 33 Analyse Thermogravimétrique des NNCs sous air à 20°C min<sup>-1</sup>

Ces analyses montrent que la masse n'évolue pas au passage de la température de vaporisation du polyol ce qui confirme l'efficacité du lavage. Toutefois nous observons à partir de T = 370°C le début de l'oxydation des NNCs de Ni.

### 1.2.2.b Influence du champ magnétique

Si le mélange réactionnel montre bien son efficacité pour réduire les ions Ni<sup>2+</sup>, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des particules à haut facteur de forme. C'est pourquoi le milieu réactif a été introduit dans un champ magnétique continu et unidirectionnel généré par des bobines d'Helmholtz. Le mécanisme de croissance sous champ proposé dans la littérature[86,97] fait état d'une agglomération des petites particules suivant les lignes de

champ magnétique. Une fois alignées, ces particules vont croître jusqu'à entrer en contact et ainsi former des chaînes de nickel (NNCs) (figure 34). Plusieurs cristallogénèses ont été menées pour différentes intensités de champ magnétique. L'influence du champ magnétique est également représentée sur la figure 34.

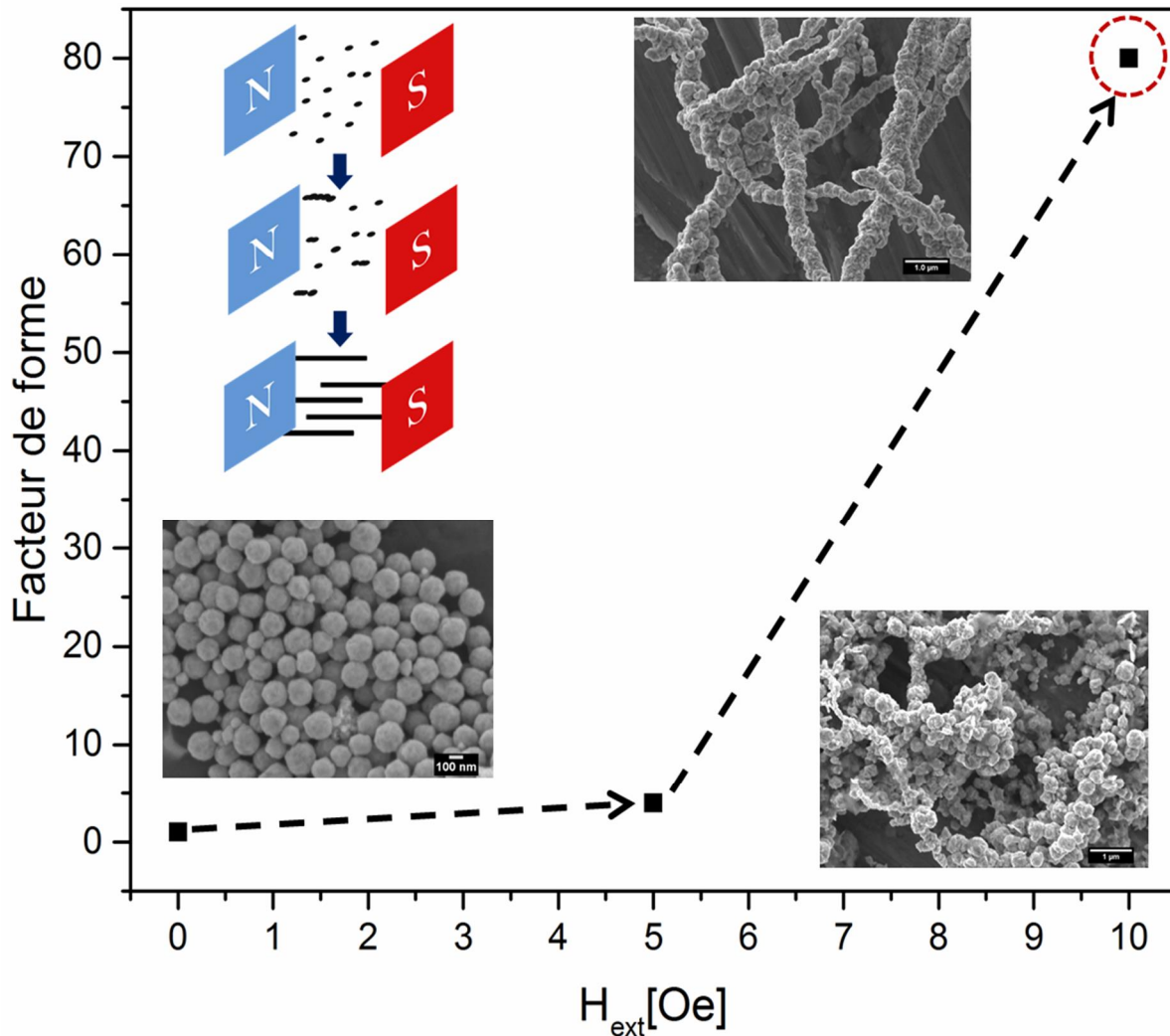


Figure 34 Facteur de forme des particules en fonction de l'intensité du champ externe appliqué

Comme vu précédemment, en l'absence de champ magnétique externe les particules de nickel ne présentent pas de facteur de forme important. Lorsqu'un champ de 5 mT est appliqué les particules conservent leur morphologie sphérique. Toutefois, quelques nanochaines courtes sont observées. L'intensité du champ est encore augmentée jusqu'à 10 mT. Dans ce cas le champ appliqué est assez intense pour maintenir les particules selon les lignes de champ. La croissance s'opère ainsi de façon préférentielle dans la direction des lignes de champ menant à l'obtention de particules en forme de chaînes et présentant un facteur de forme important.

Les nano chaînes ainsi obtenues sont observées par microscopie électronique à balayage afin de pouvoir analyser leur morphologie (Figure 35).

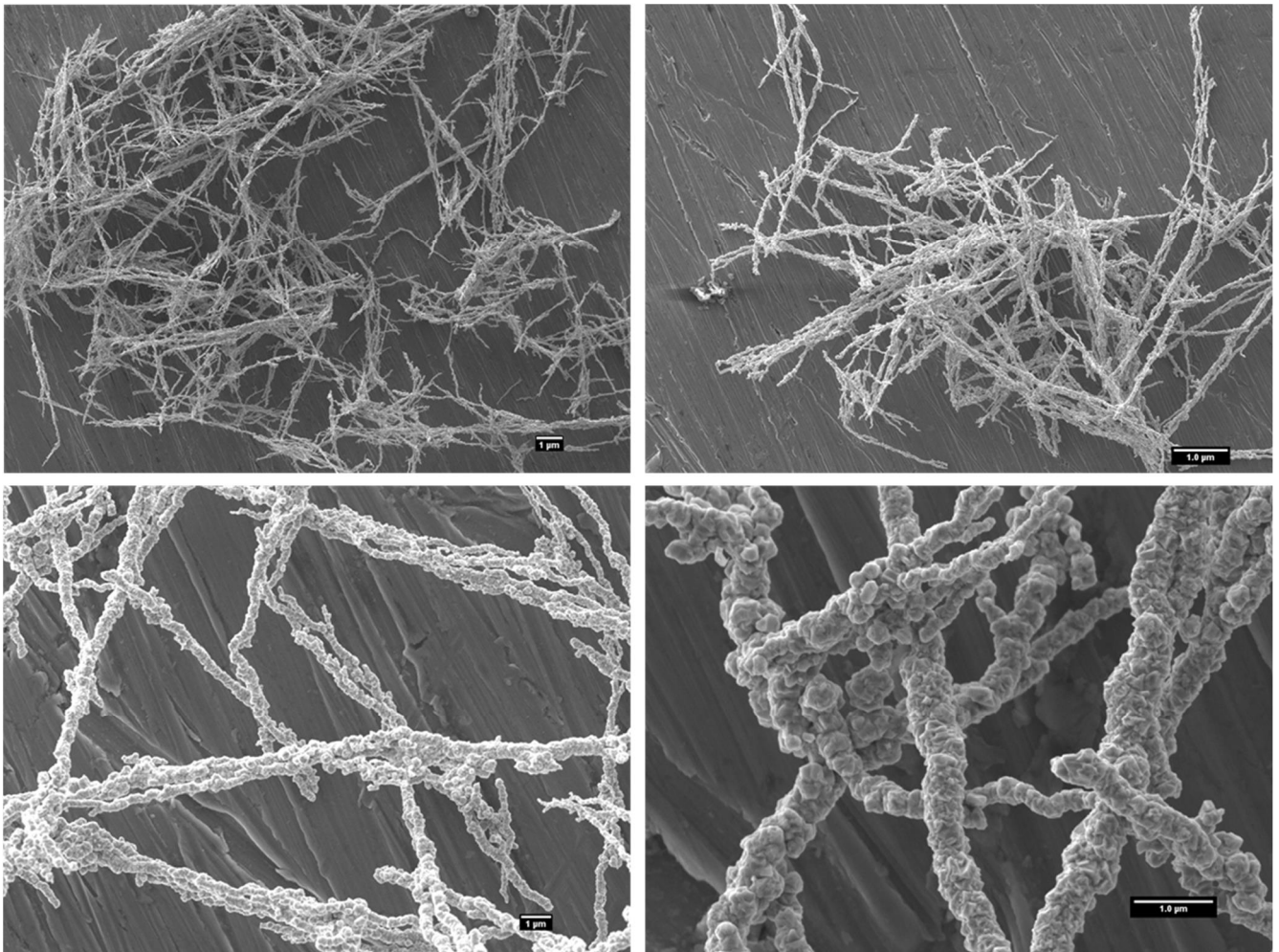


Figure 35 Images de MEB en mode électrons secondaires des nano chaînes de Nickel obtenues par voie polyol sous un champ magnétique continu de 10mT

L'imagerie confirme que les particules présentent un facteur de forme important avec un aspect de chaînes. Des analyses statistiques ont été menées à partir des clichés MEB sur une centaine de fils (Figure 36).

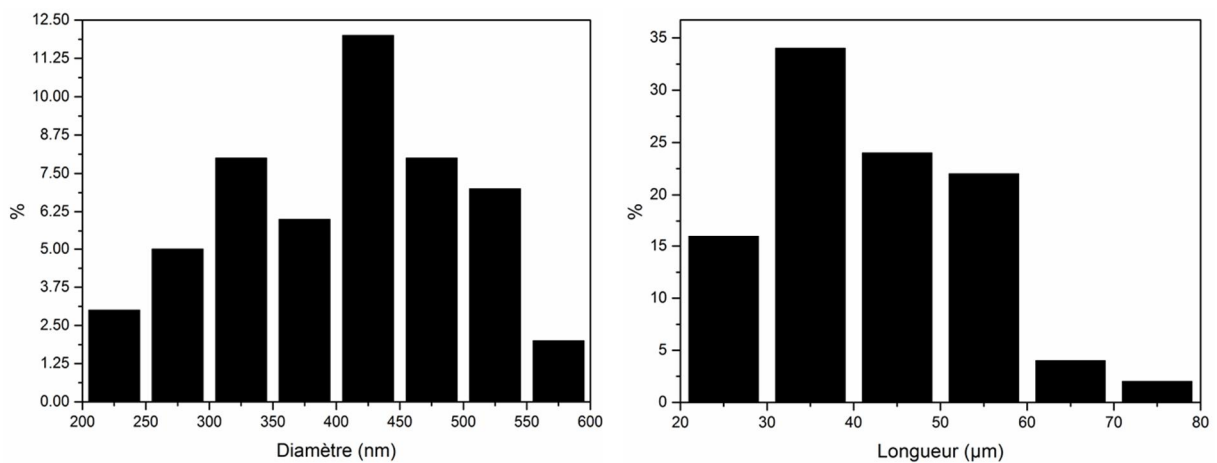


Figure 36 Distribution du diamètre et longueur des nanochaînes de nickel élaborées sous 10mT

Les particules présentent un diamètre moyen de 409 nm et une longueur moyenne de 42  $\mu\text{m}$ . L'histogramme montre une répartition des valeurs centrées sur un diamètre d'environ 420 nm dans une distribution de type gaussienne. Les longueurs sont comprises entre 20 et 80  $\mu\text{m}$  avec toutefois la majorité des nanochaînes qui mesurent environ 40  $\mu\text{m}$ .

Le facteur de forme  $\xi$  est défini par l'équation 49

$$\xi = \frac{L}{d} \quad (49)$$

Le facteur de forme moyen de ces particules est d'environ 100.

### 1.2.3 Analyse nanostructurale

Les nanochaînes (Figure 37) sont constituées d'un empilement de particules de nickel conformément au mécanisme présenté plus haut. Afin d'étudier la structure de ces particules, des analyses en MET ont été effectuées (Figure 37).

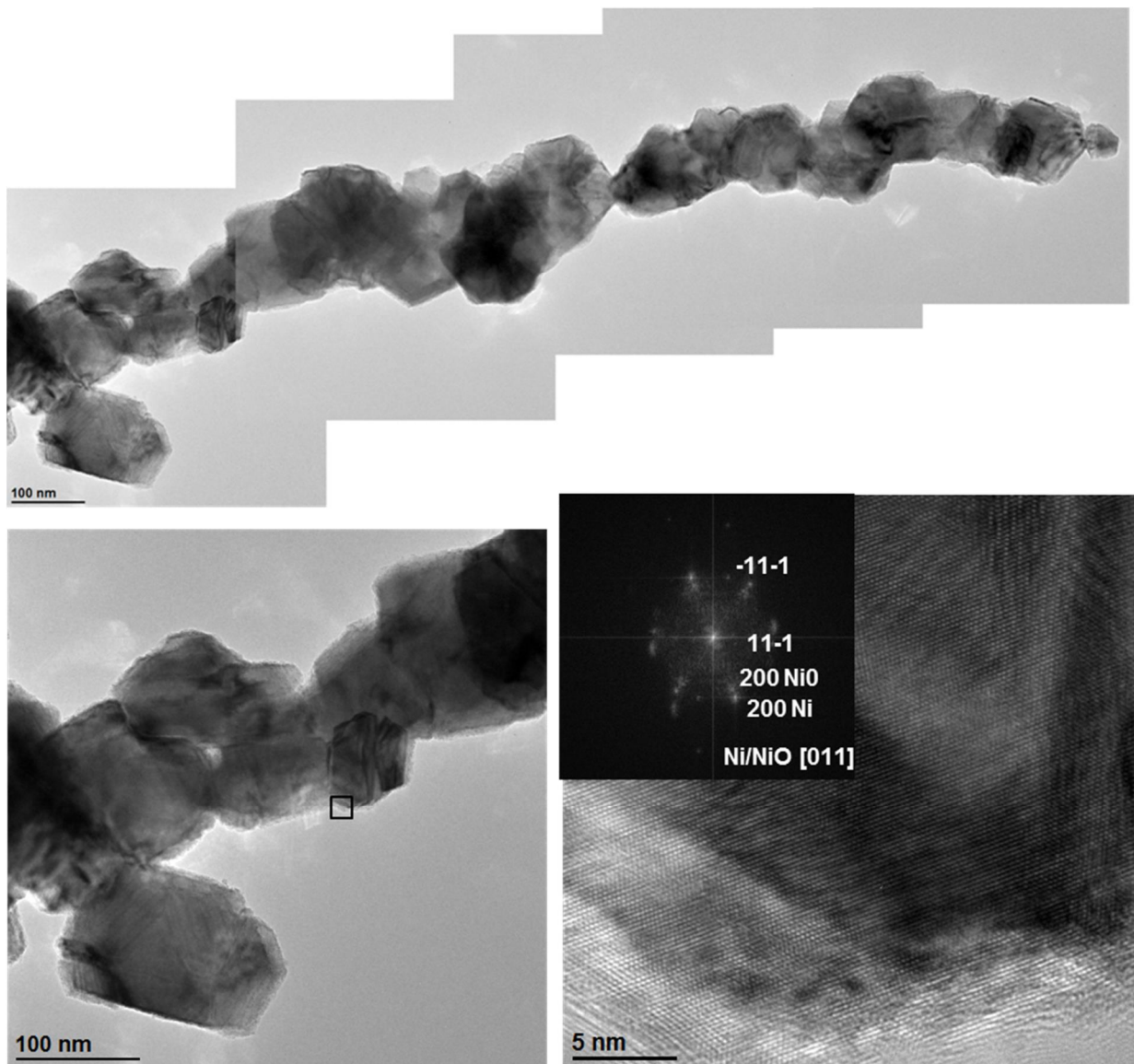


Figure 37 Images MET des nanochaînes avec FFT des différentes zones 1 et 2 en insert

Des joints de grains entre les différentes particules sont mis en évidence ; ils permettent une bonne tenue mécanique des nanochaînes (Figure 37). Lors de la réduction sous champ magnétique unidirectionnel, celui-ci est suffisamment intense pour maintenir les particules alignées en dépit de la convection dans le mélange et du champ coercitif des particules. Les particules vont alors croître jusqu'à rentrer en contact. Dès lors, la croissance n'opère plus que dans le sens du champ. Chaque particule constitutive de la chaîne est monocristalline comme le montre l'image haute résolution et la transformée de Fourier d'une partie de l'image haute résolution (rectangle noir) qui permet d'avoir accès à la diffraction électronique. L'indexation du cliché de diffraction montre la présence d'une couche de NiO d'épaisseur d'environ 5 nm à la surface de la particule de Nickel. Cette couche de passivation est très fine ; elle n'influera pas sur les propriétés magnétiques des nanochaînes.

### 1.2.4 Propriétés magnétiques des NNCs

#### 1.2.4.a Température de Curie

La température de Curie des différentes particules est mesurée par analyse thermogravimétrique couplée à un aimant permanent (Figure 38). La rampe en température est fixée à  $20^{\circ} \text{ min}^{-1}$ . Les mesures sont réalisées sous azote pour éviter l'oxydation des particules qui cacherait la variation de masse engendrée par la transition de Curie.

Les trois courbes présentent une allure semblable avec une diminution de la masse relative à  $358^{\circ}\text{C}$ . Ce saut se produit à la température de Curie du nickel. Les particules passent à l'état paramagnétique ce qui relâche l'attraction de l'aimant sur l'échantillon. Les trois échantillons présentent une diminution de masse à la même température. Cette diminution est attribuée à la transition ferro/para.

Les mesures montrent qu'indépendamment de la morphologie des particules  $T_c$  est identique ce qui démontre le caractère intrinsèque de  $T_c$ . Cela traduit une faible oxydation et une structure cristalline bien ordonnée, similaire au nickel massif y compris dans les NNCs.

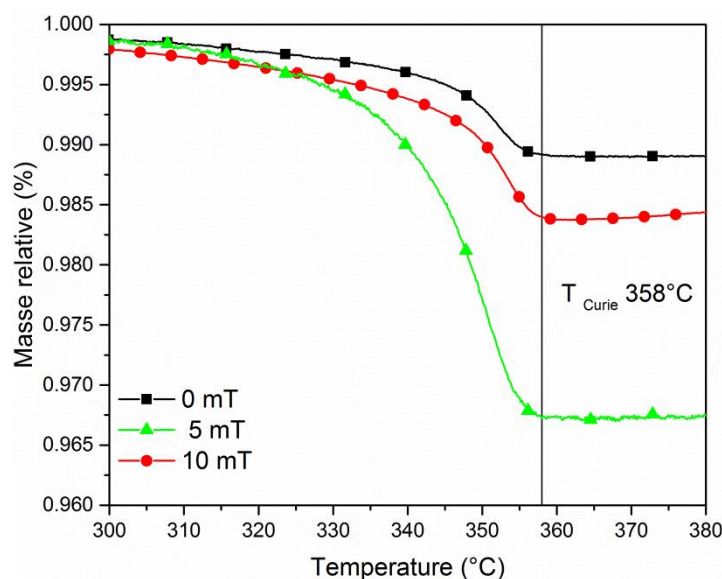


Figure 38 Température de Curie des particules de nickel réduites sous différents champs magnétiques

### 1.2.4.b Mesures d'aimantation et de champ coercitif

Les mesures des propriétés magnétiques des différentes particules sont effectuées grâce à un SQUID dans les mêmes conditions de champ (-5T, 5T) en isothermes pour 4 températures 2K, 100K, 300 K et 400K. La figure 39 montre les cycles d'aimantation des nanochaines.

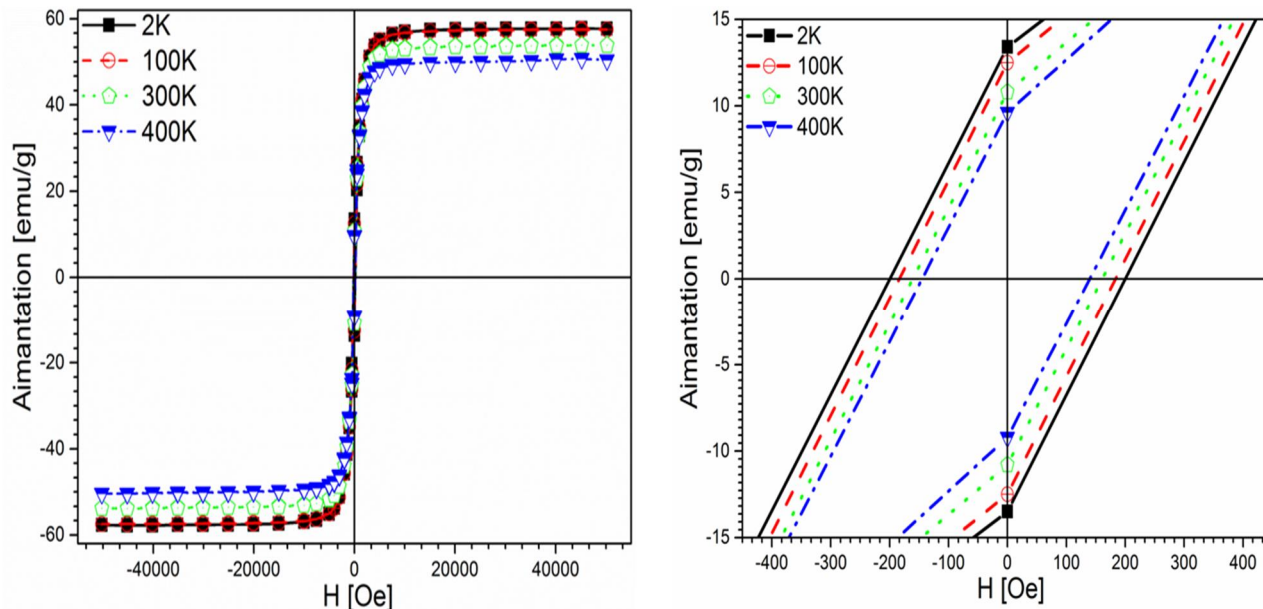


Figure 39 Cycles d'aimantation des Nano chaines de nickel à différentes températures

Les valeurs extraites de ces cycles d'aimantation sont présentées et commentées ci-dessous.

### 1.2.4.c Influence de la température sur l'aimantation

Les valeurs d'aimantation rémanente ( $M_R$ ) et à saturation ( $M_S$ ) sont rapportées en fonction de la température sur la figure 40.

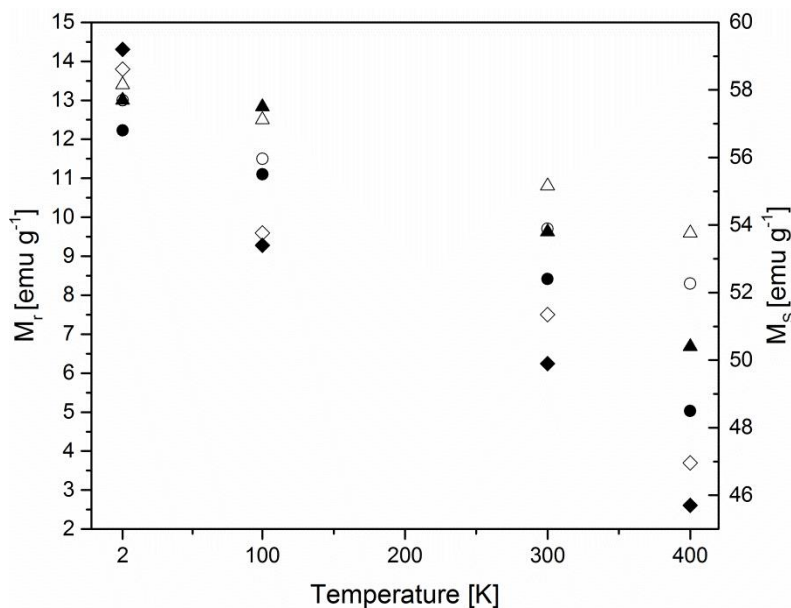


Figure 40 Aimantations des particules de Nickel  $M_R$  (symboles pleins) et  $M_S$  (symboles creux) en fonction de la température pour les différentes particules avec • NPs@0 mT, ♦ NPs@5 mT et ▲ NNCs@10 mT



A basse température les aimantations à saturation sont quasiment identiques tout en étant très proche de la valeur théorique du nickel. Dans cette gamme de température la nature du matériau est l'élément prépondérant pour la valeur de l'aimantation, or tous les échantillons sont constitués exclusivement de nickel (à la couche d'oxyde près). Nous observons également qu'avec l'augmentation de la température les valeurs d'aimantation ( $M_R$  et  $M_S$ ) diminuent pour toutes les particules. Cela s'explique par l'augmentation de l'agitation thermique des moments. Il est à noter que ces valeurs ne décroissent pas toutes de la même façon. En particulier nous observons qu'avec l'accroissement de la température, les NNCs présentent une  $M_R$  supérieure là où  $M_R$  diminue beaucoup plus brusquement pour les particules sphériques. L'anisotropie de forme ainsi qu'une taille de particules plus importante expliquent cette différence.

#### 1.2.4.d Influence de la température sur le champ coercitif

Les champs coercitifs sont mesurés dans les mêmes conditions que précédemment. Les valeurs de  $H_C$  sont rapportées en fonction de la température (figure 41). Leur évolution est similaire à celles observées pour l'aimantation. Nous observons une valeur de  $H_C$  supérieure aux valeurs théoriques du nickel massif pour les trois types d'échantillon. Il est à noter que si l'effet du facteur de forme était faible sur l'aimantation, il est beaucoup plus net sur la valeur de  $H_C$ . Quelle que soit la température, le champ coercitif  $H_C$  des NNCs est toujours supérieur aux autres valeurs. Cette différence s'explique aussi par l'anisotropie de forme qui favorise l'alignement des moments dans la direction longitudinale de la particule. Cet effet est sensible alors que les particules ne présentent pas d'orientation préférentielle lors de la mesure.

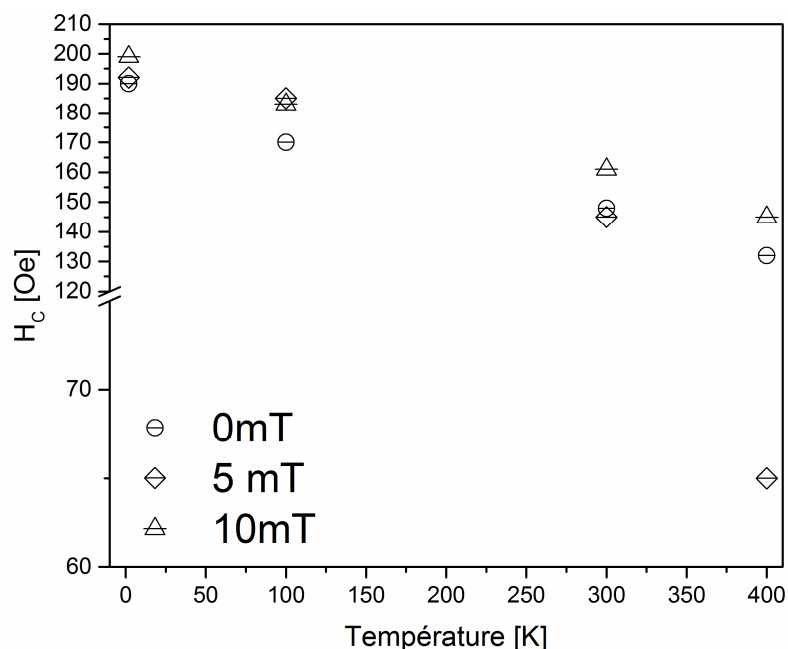


Figure 41 Evolution du champ coercitif des particules de nickel en fonction de la température

Afin d'élargir le champ d'application, il est particulièrement pertinent de s'intéresser aux propriétés à température ambiante. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-après (tableau 8).

	$M_s$ [emu g <sup>-1</sup> ]	$M_r$ [emu g <sup>-1</sup> ]	$M_r / M_s$ [%]	$H_c$ [Oe]
<b>NPs @0mT</b>	52,4	9,7	18	144
<b>NPs @5mT</b>	49,9	8,7	15	149
<b>NNCs</b>	53,9	10,8	20	163

Tableau 8 Propriétés magnétiques des différentes morphologies des particules de nickel à 300K

A température ambiante, les NNCs présentent des propriétés magnétiques améliorées par rapport aux autres particules. L'anisotropie associée au facteur de forme permet d'obtenir de meilleures propriétés.

## 2 Particules piézoélectriques de niobate de sodium

### 2.1 Cristallogenèse

Goh *et al*[98] ont été les premiers à rapporter l'obtention de NaNbO<sub>3</sub> en poudre par voie hydrothermale dans une solution aqueuse de NaOH à base de pentoxyde de niobium Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Un composé intermédiaire, l'hexaniobate de sodium (Na<sub>8</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>.13H<sub>2</sub>O) est obtenu à la sortie de l'autoclave. Une phase de recuit à 600°C pendant 6h est nécessaire pour obtenir le composé NaNbO<sub>3</sub> désiré dans sa structure de type pérovskite. L'évolution de la structure du NaNbO<sub>3</sub> au cours de la réaction a été étudiée par Zhu[99] qui a montré que les poudres fines s'agrègent pour former des barres irrégulières qui vont évoluer en fils. Si le temps de réaction est prolongé, les fils évoluent vers une morphologie de particules cubiques plus stables thermodynamiquement. Le protocole (figure 42) utilisé lors de l'obtention a été mis au point lors de travaux précédents[56,100] et a montré une grande robustesse.

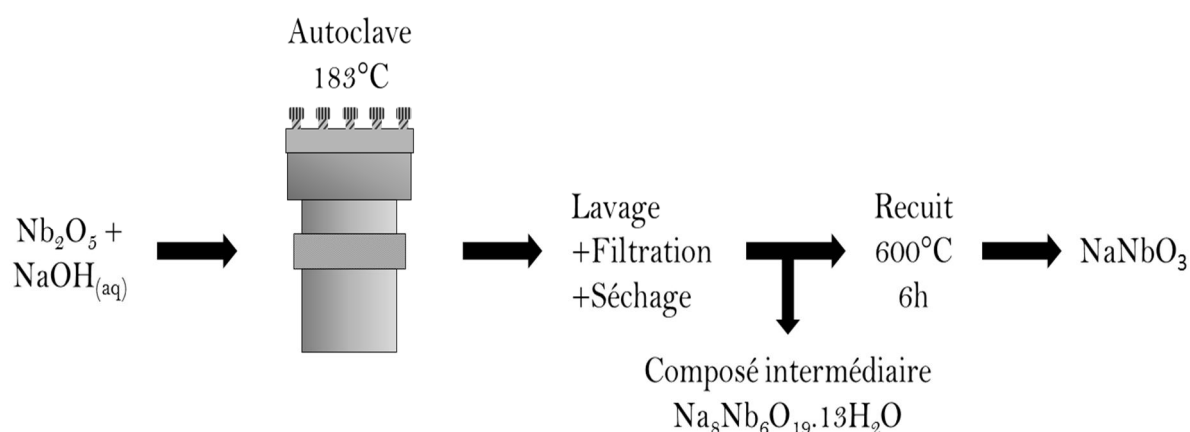


Figure 42 Protocole de cristallogenèse hydrothermale de NaNbO<sub>3</sub>.

La poudre de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est dispersée à l'aide d'une canne à ultrasons dans une solution de soude concentrée. La dispersion est ensuite transférée dans l'autoclave à 183°C. Le temps de réaction dépendra de la morphologie désirée. Il sera de deux heures pour des fils et de huit heures pour des particules cubiques. Les étapes postérieures seront toutefois les mêmes

indépendamment du temps de réaction. En sortie d'autoclave, le pH est neutralisé par ajout d'eau distillée. La poudre obtenue est filtrée puis séchée avant recuit à 600°C pendant 6 heures afin de former la structure désirée de type pérovskite.

## 2.2 Analyses de la morphologie

Les particules obtenues pour les différents temps de réaction ont été observées au microscope électronique à balayage afin d'en contrôler la morphologie. Après 8h de réaction les particules obtenues présentent bien une forme cubique (figure 43) et comparable à celles obtenues lors des travaux précédents.

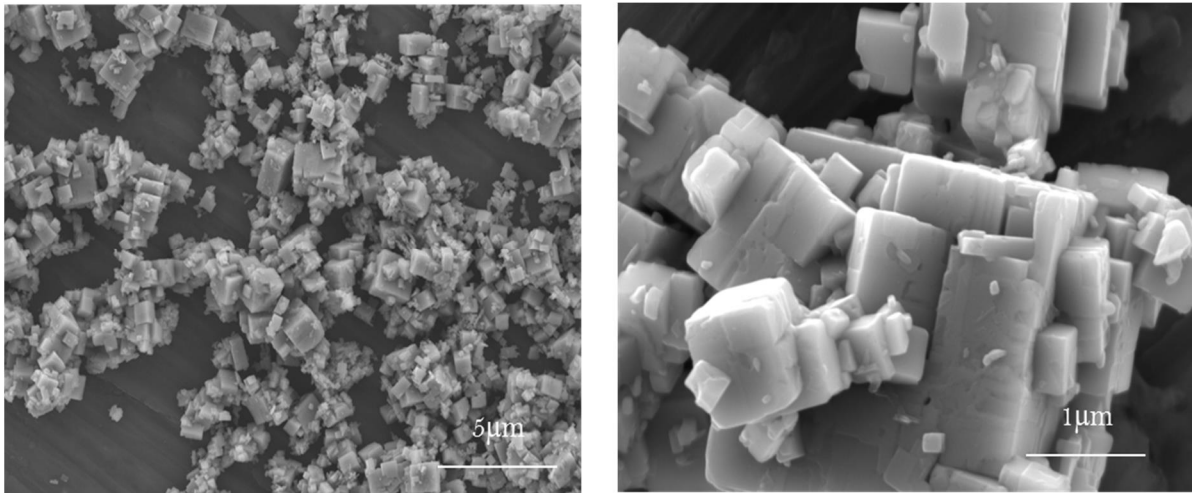


Figure 43 Images de MEB en mode électrons secondaires des particules de  $\text{NaNbO}_3$  après 8h de réaction

Après 2 heures de réaction, les particules sont sous forme de bâtonnets (figure 44) conformément aux travaux précédents. Des analyses statistiques ont également été menées pour déterminer le facteur de forme moyen des particules (figure 45). Le diamètre moyen est d'environ 220 nm pour une longueur moyenne de 2.8 $\mu\text{m}$ . Le facteur de forme moyen calculé est de 12.

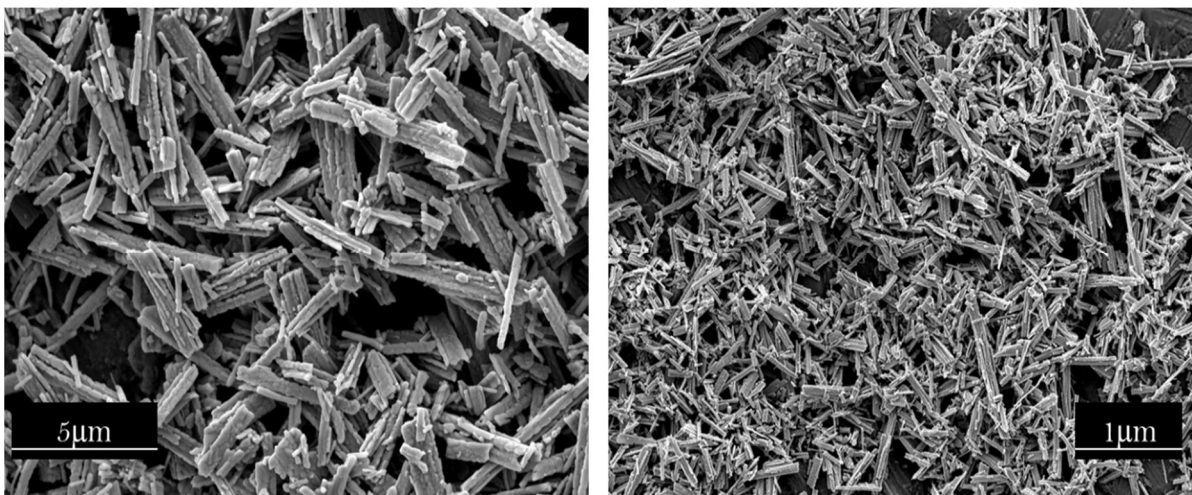


Figure 44 Images de MEB en mode électrons secondaires des nano bâtonnets de  $\text{NaNbO}_3$  après 2 h de réaction

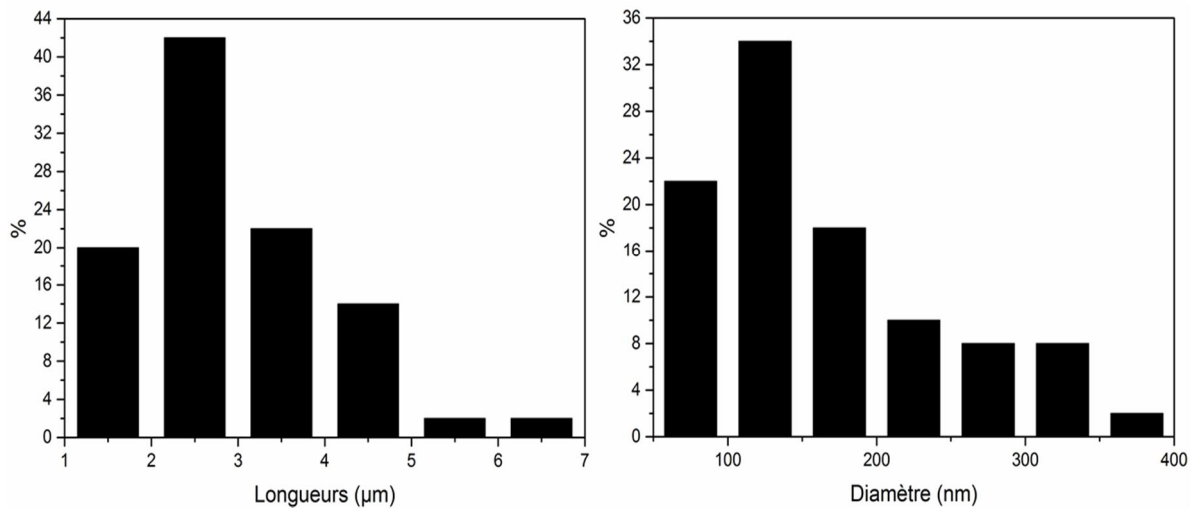


Figure 45 Analyse statistique des diamètres et longueurs des fils de NaNbO<sub>3</sub>.

Les particules de NaNbO<sub>3</sub> sont ensuite dispersées dans l'acétone afin de pouvoir être mises en œuvre dans les composites. Les nanoparticules cubiques seront appelées par la suite NPs tandis que les bâtonnets seront notés Nw.

### 3 Mise en œuvre des nanocomposites hybrides

#### 3.1 Mise en œuvre des nanocomposites deux phases P(VDF-TrFE)/Ni

##### 3.1.1 Matrice

La matrice choisie est le poly (vinylidène fluorure-co-trifluoroéthylène) (P(VDF-TrFE)) est un copolymère technique thermoplastique semi-cristallin composé d'un arrangement statistique de groupement VDF et TrFE. Cet arrangement est obtenu lors de la synthèse du PVDF par l'ajout d'une certaine quantité de trifluoroéthylène. Ainsi les macromolécules du PVDF voient certains de leurs hydrogènes remplacés par des atomes de fluor. La présence de ces groupements permet d'obtenir une configuration moléculaire de type « all-trans » induisant la formation spontanée de la phase cristalline  $\beta$  ferroélectrique. Cet arrangement se produit pour une fraction molaire de TRFE comprise entre 17 et 50%. Dans cette étude la matrice présente un ratio VDF/TRFE de 70/30. C'est la matrice qui joue le rôle de phase piézoélectrique dans ces composites.

##### 3.1.2 Particules magnétiques

Pour la réalisation des composites à deux phases plusieurs types de particules sont employés afin d'évaluer les effets du facteur de forme et de la nature des particules magnétiques. Les premiers composites ont été réalisés avec des particules commerciales de nickel pseudo sphériques (Figure 46 a). Pour pouvoir évaluer l'influence du facteur de forme, deux types de particules à facteur de forme important ont été utilisés. En premier lieu, les NNCs (figure 46 b) obtenues précédemment et présentant un facteur de forme de 100 et deuxièmement des fils de nickel obtenus par électrodéposition présentant un facteur de forme de 250 (Figure 46 c). Finalement, des composites ont été réalisés en utilisant les Ag@NiNw afin de pouvoir

observer l'effet de l'aimantation, à facteur de forme égal avec les NiNWs (250), sur les propriétés de couplage (Figure 46 d).

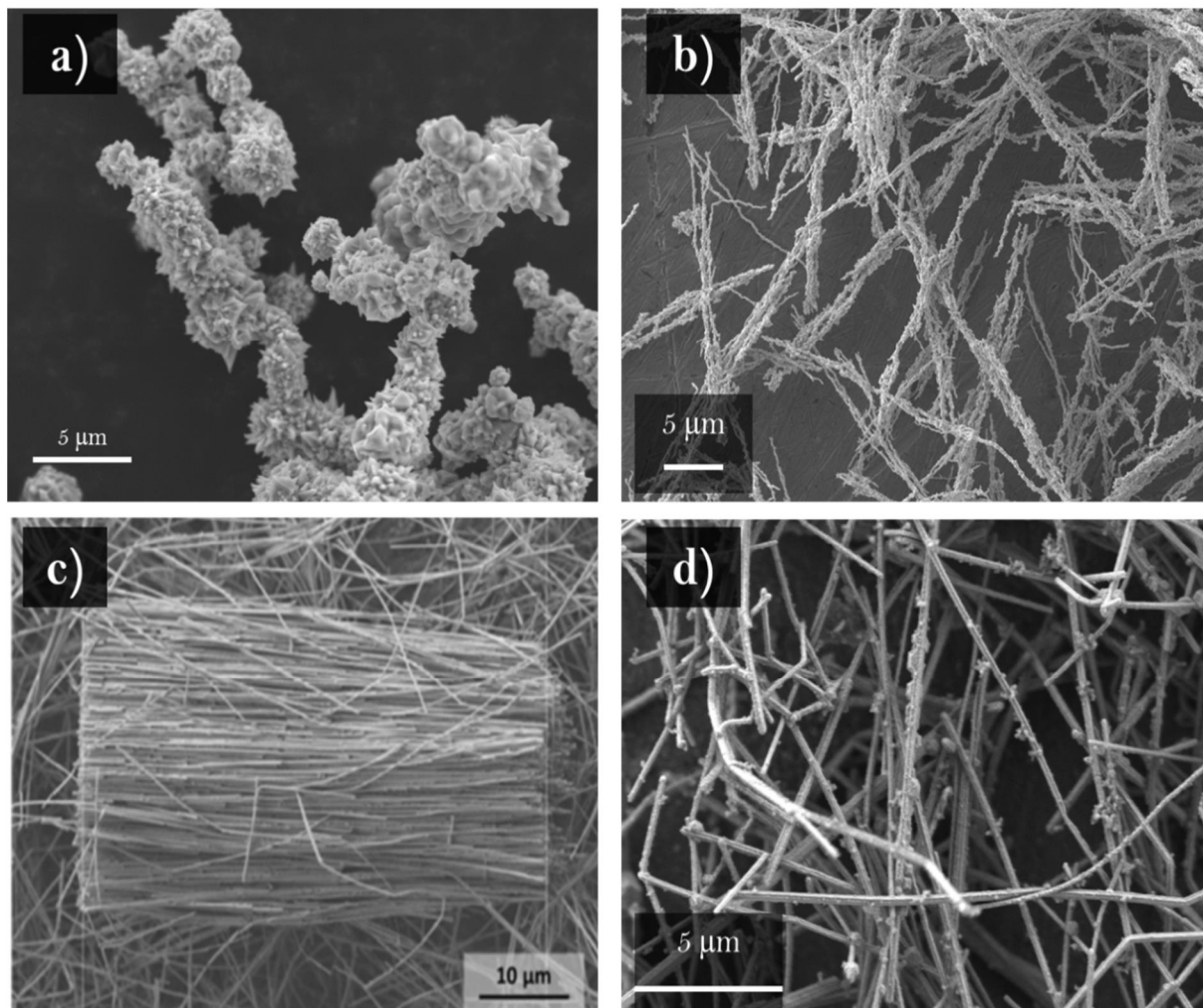


Figure 46 Images de MEB en mode électrons secondaires des différentes particules de nickel a) particules pseudo-sphériques commerciales, b) Nano chaînes de nickel (NNCs), nanofils obtenus par électrodéposition (NiNWs), d) Nanofils d'argent recouverts de nickel (Ag@NiNWs).

### 3.1.3 Protocole d'élaboration

La voie choisie pour cette étude est la voie solvant. Le P(VDF/TrFE) présente l'avantage d'être soluble dans l'acétone. Une élaboration typique (figure 47) consiste à dissoudre la matrice polymère dans l'acétone jusqu'à obtenir une solution transparente. La quantité adéquate de particules magnétique est quant à elle mise en suspension également dans l'acétone au moyen d'une canne à ultrasons. La solution et la suspension sont alors mélangées et agitées à nouveau. Le mélange est alors précipité par un ajout d'eau. Le précipité est ensuite séché à 80° pendant une heure et pressé à 200° sous 0,8 MPa afin d'obtenir un film d'une épaisseur de l'ordre de 150µm.

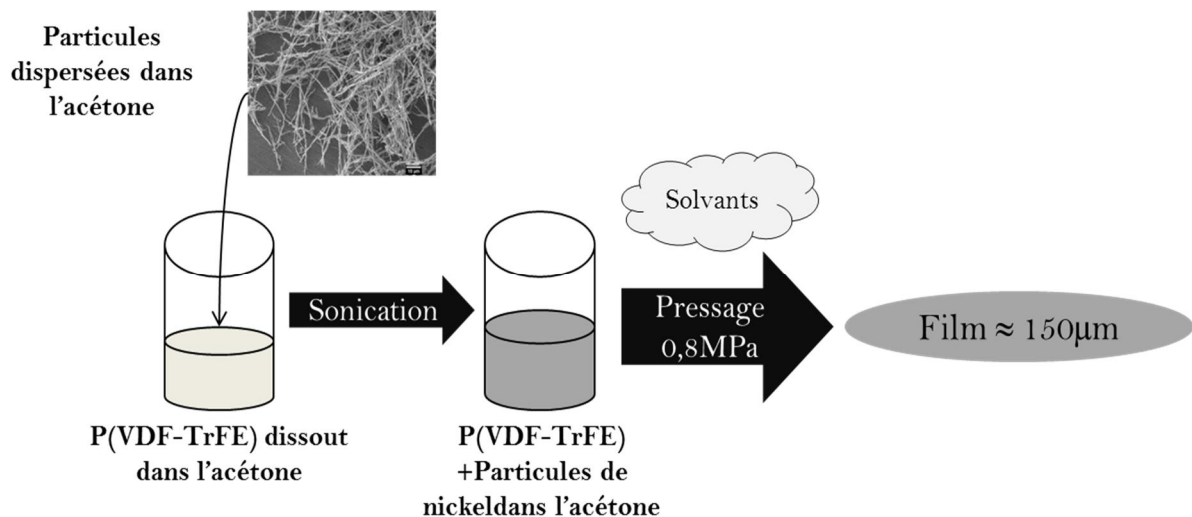


Figure 47 Elaboration des composites P(VDF-TrFE)/particules magnétiques

### 3.2 Mise en œuvre des nanocomposites à trois phases PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Ni

#### 3.2.1 Matrice

La matrice choisie est le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) un polymère technique thermoplastique semi-cristallin présentant une alternance régulière des séquences  $\text{CH}_2$  et  $\text{CF}_2$ . Le PVDF possède plusieurs formes cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . La phase  $\beta$  est connue pour ses propriétés piézoélectriques toutefois son obtention nécessite un étirage important. Dans le cadre des travaux de ce manuscrit, la ferroélectricité est apportée par des particules céramiques, c'est pourquoi le PVDF est employé sous sa forme  $\alpha$  non électro active.

#### 3.2.2 Particules magnétiques

La mise en œuvre des composites à trois phases nécessite une agitation ultrasonique plus forte afin d'obtenir un composite homogène. Or cela a pour effet d'abimer les NWs qu'ils soient de nickel ou d'argent, diminuant de fait le facteur de forme. C'est pourquoi dans ces composites seront uniquement employées les NiNPs et les NNCs.

#### 3.2.3 Particules ferroélectriques

Les particules employées sont constituées de niobate de sodium obtenues selon le protocole décrit précédemment. Les deux morphologies (NPs et NWs) sont employées afin d'évaluer leur impact sur le couplage des propriétés.

#### 3.2.4 Protocole d'élaboration

Dans le cas du PVDF, deux approches sont envisageables : i.e. la voie fondue ou la voie solvant. La voie fondue présente l'avantage de ne pas faire intervenir de solvant ce qui est intéressant à l'échelle industrielle. Toutefois, les fortes contraintes mécaniques engendrées

par le processus pourraient dégrader les particules. Dans certains cas le PVDF présente une bonne solubilité dans l'acétone<sup>3</sup>, nous emploierons donc la voie solvant (figure 48).

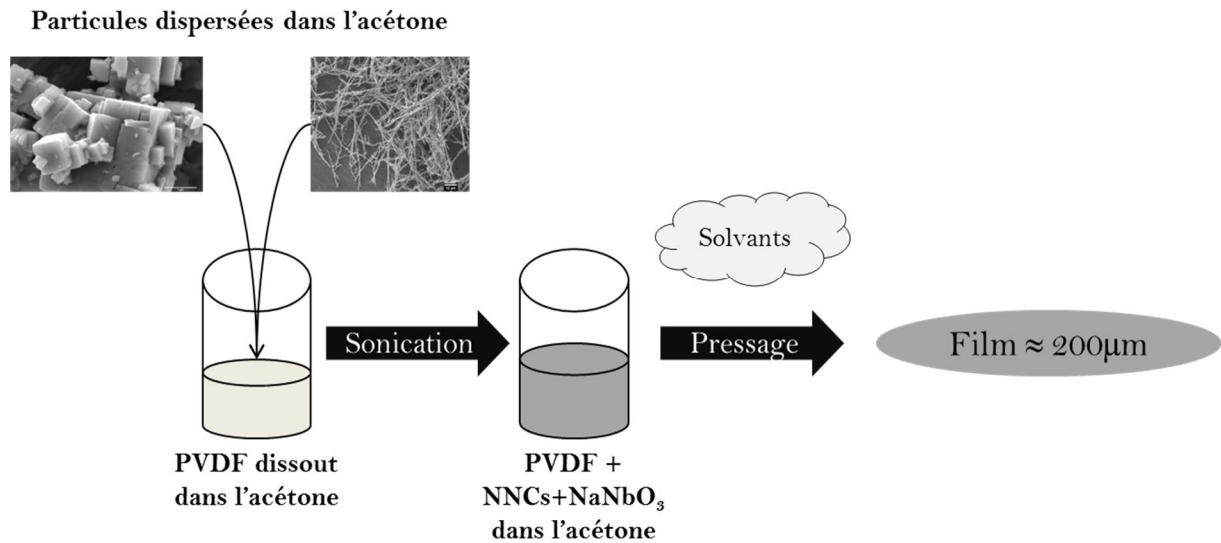


Figure 48 Processus d'élaboration des nanocomposites hybrides PVDF/Ni/NaNbO<sub>3</sub>

La matrice PVDF est mise en solution dans l'acétone à 80°C jusqu'à dissolution complète. Les particules métalliques sont dispersées dans l'acétone à la canne à ultrasons. La suspension est ajoutée au PVDF en solution. La même opération est effectuée avec les particules de NaNbO<sub>3</sub>. La suspension est à nouveau agitée sous une canne à ultrasons. Le composite est ensuite précipité par ajout d'une importante quantité d'eau. Une fois précipité, le composite est séché à l'étuve pendant une heure à 80°C pour éliminer toute trace d'acétone et d'eau. Suite à cette étape, le composite est pressé à 220°C sous 1MPa jusqu'à l'obtention d'un film de 200 µm d'épaisseur.

La proportion de particules est calculée à partir de la quantité de polymère selon l'équation suivante :

$$V_{\text{particules}} = \frac{m_{\text{particules}}}{\rho_{\text{particules}}} \quad (50)$$

Avec  $V_{\text{particules}}$ ,  $m_{\text{particules}}$  et  $\rho_{\text{particules}}$  le volume, la masse et la masse volumique des particules considérées et  $V_{\text{PVDF}}$ ,  $m_{\text{PVDF}}$  et  $\rho_{\text{PVDF}}$  le volume, la masse et la masse volumique du PVDF.

L'analyse thermogravimétrique est utilisée sur les composites afin de vérifier le taux de charge expérimentalement et de le comparer avec le taux déterminé grâce à l'équation 50. La qualité de la dispersion est également étudiée grâce à cette méthode.

<sup>3</sup> La solubilité est observée dans le cas de la morphologie poudre

### 3.2.5 Etude de la dispersion

#### 3.2.5.a Observations MEB

La dispersion des particules dans la matrice est observée au MEB. L'échantillon est cryofracturé dans l'azote liquide afin de pouvoir obtenir un profil de fracture net et ainsi observer convenablement les particules. Trois types d'échantillons ont été observés : les échantillons PVDF / NNCs, PVDF / NaNbO<sub>3</sub> et PVDF / NaNbO<sub>3</sub> / NNCs. Les premiers échantillons observés sont les échantillons PVDF / NNCs (figure 49).

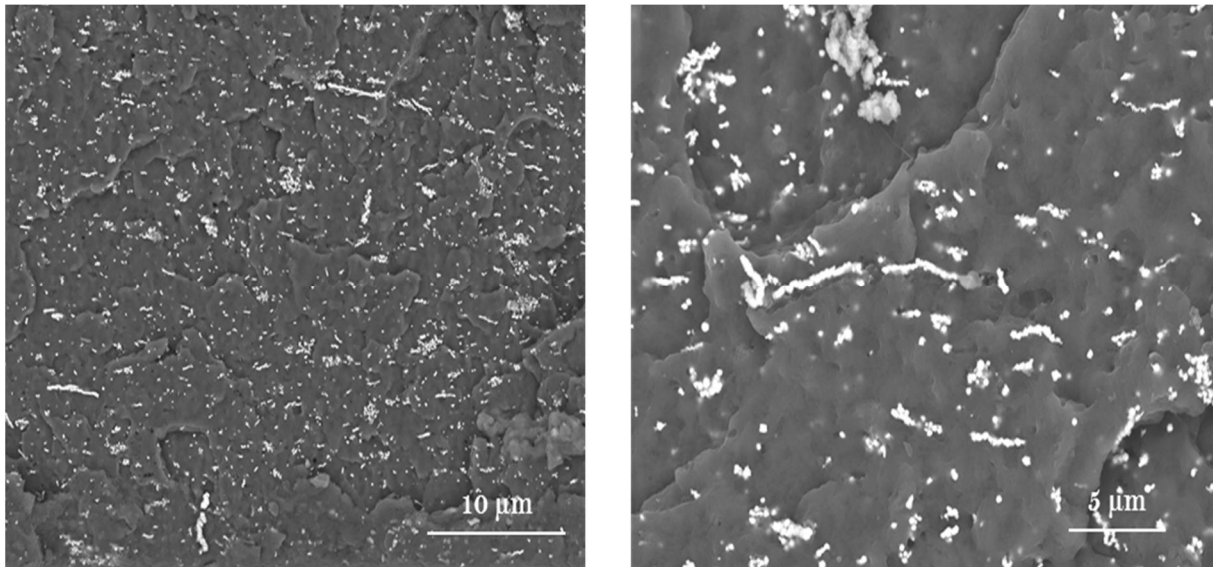


Figure 49 Image de MEB en mode électrons secondaires d'une cryofracture d'un composite PVDF/NNCS 2% vol

La figure ci-dessus, nous montre que le procédé utilisé permet une dispersion homogène des particules dans la matrice. Nous voyons également que les NNCs conservent leur facteur de forme malgré l'emploi des ultrasons pour les disperser. La détermination du facteur de forme apparent permettra de confirmer cette observation. Enfin, il est possible de voir apparaître un effet d'orientation des NNCs dû à l'effet du pressage en film. De même, des mesures magnétiques effectuées de façon longitudinale ou transversale pourront étayer cette observation.

Les images obtenues avec les composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub> (figure 50) montrent également une bonne dispersion des particules. Toutefois, des agrégats sont présents dans le cas des NWs qui apparaissent plus difficiles à disperser. Il est à noter que là encore le procédé de mise en œuvre ne dégrade pas la forme des particules et qu'on retrouve un léger effet d'orientation à l'instar de ce qui a été également observé pour les composites PVDF / NNCs.



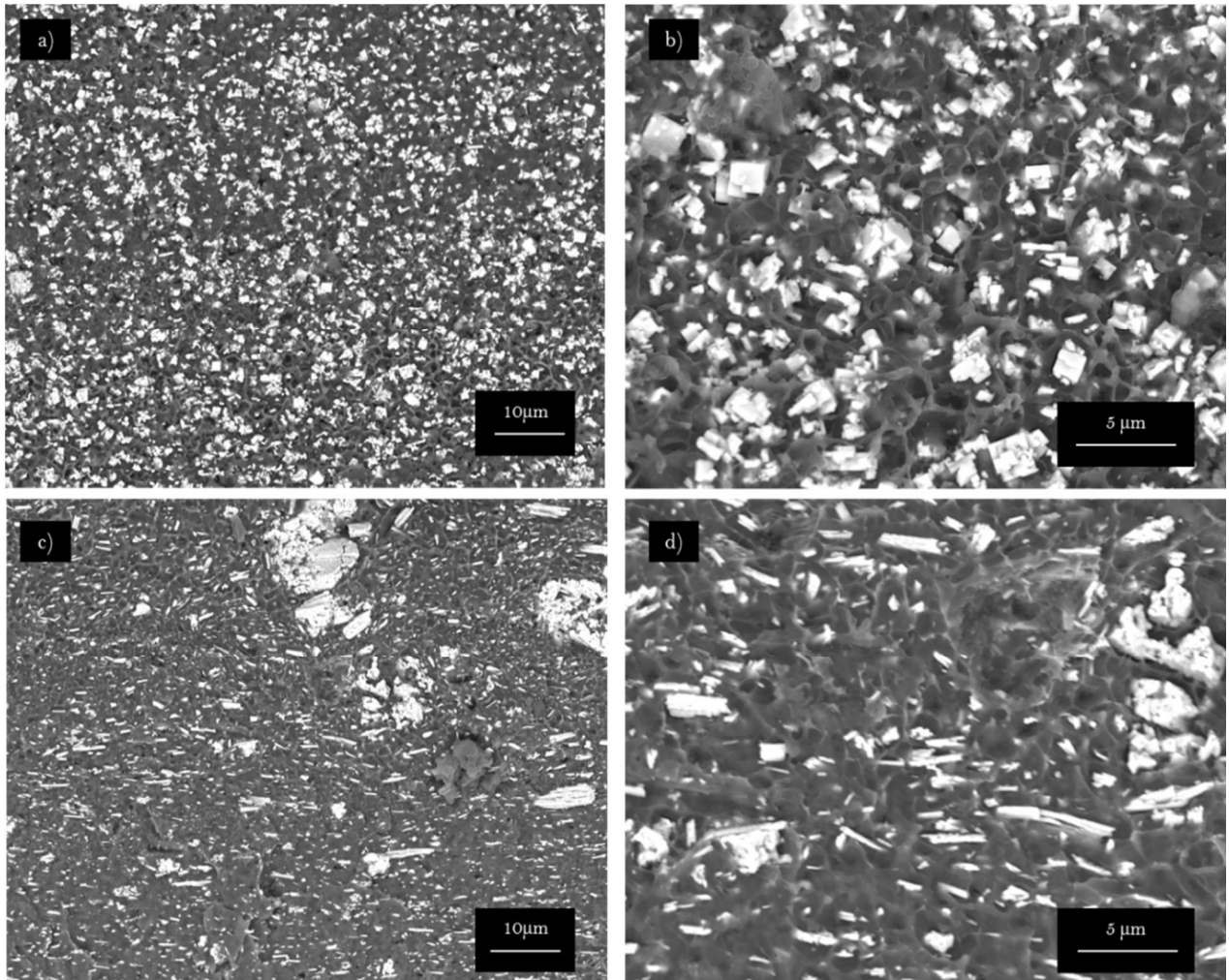


Figure 50 Images de MEB en mode électrons secondaires de cryofractures de composites PVDF/ NaNbO<sub>3</sub> NPS 20% vol (a, b) et PVDF/NaNbO<sub>3</sub> NWs 20%vol(c, d)

### 3.2.5.b Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet d'obtenir des informations quantitatives sur le taux de charge.

Les échantillons sont soumis à une rampe en température entre 50 et 600°C sous air et à une vitesse de rampe de 20°C min<sup>-1</sup> afin de dégrader la matrice. La pesée du résidu nous renseigne sur la quantité de particules initialement contenue dans l'échantillon grâce à la formule suivante :

$$\% \text{particules} = \frac{m(\text{particules})_{\text{finale}}}{m(\text{particules})_{\text{initiale}} + m(\text{matrice})_{\text{finale}} - m(\text{matrice})_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (51)$$

Avec  $m(\text{particules})_{\text{finale}}$ , et  $m(\text{particules})_{\text{initiales}}$  les masses des composites respectivement finales et initiales,  $m(\text{matrice})_{\text{finale}}$  et  $m(\text{matrice})_{\text{initiale}}$  la masse de matrice présente dans le composite respectivement à la fin et au début de l'analyse et  $d_{\text{particules}}$  la densité de la particule considérée. Le tableau 9 répertorie les valeurs de densité des matériaux employés dans ce travail.

Matériau	Densité
Ni	8,9
NaNbO <sub>3</sub>	4,27
Ag	10,49
PVDF	1,78
P(VDF-TrFE)	1,93

Tableau 9 Densité des matériaux utilisés

En effectuant des prélèvements dans différentes zones du composite il est possible d'évaluer macroscopiquement la qualité de la dispersion des particules. La figure 51 présente les thermogrammes pour différentes fractions volumiques de NNCs.

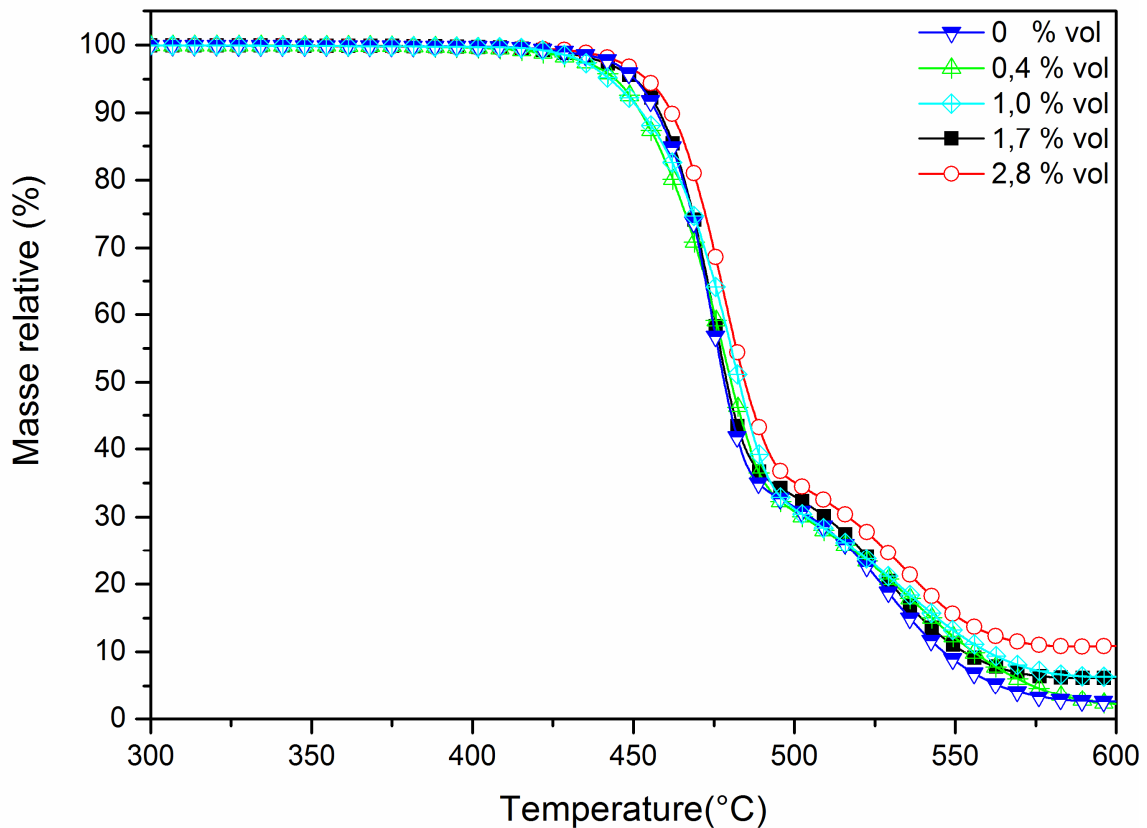


Figure 51 Evolution de la masse des échantillons en fonction de la température pour des composites PVDF/NNCs

Les analyses de résidus ont permis de remonter aux fractions volumiques de nickel pour les différents composites et ainsi confirmer les fractions volumiques théoriques.

Le tableau suivant présente la dispersion du taux de charge sur différents composites pour différentes zones

Echantillon	% <sub>vol</sub>	Moyenne [% <sub>vol</sub> ]	Ecart type	Erreur [% <sub>vol</sub> ]
PVDF/NNCs	1,98	1,99	0,05	0,03
	2,04			
	1,97			
	1,96			
PVDF/NiNPs	2,03	2,03	0,03	0,02
	2,04			
	2,06			
	2,01			

Tableau 10 Mesures des taux de charges volumiques des composites PVDF/Nickel

Les faibles écarts constatés entre les taux théoriques et les taux mesurés valident le processus de mise en œuvre des composites. La connaissance précise des taux de charge est nécessaire pour la détermination du seuil de percolation qui sera présentée au chapitre 4.



# Chapitre 4 : Structure et propriétés physiques

---

## Chapitre IV. Structure et propriétés physiques des nanocomposites hybrides

Ce chapitre présente les résultats d'analyse calorimétrique diatherme et de spectroscopie diélectrique dynamique des composites / matrice PVDF à trois phases. Il a ainsi été possible d'étudier l'influence des différents types de particules (magnétiques et piézoélectrique) sur la structure physique de la matrice.

### 1 Structure physique

#### 1.1 Composites PVDF/Ni

##### 1.1.1 Phase cristalline

Le PVDF est un polymère semi-cristallin. L'évolution de la structure physique est observée au moyen de l'analyse calorimétrique diatherme passive.

Les composites ont tous été analysés selon le même protocole à savoir :

- Rampe en température jusqu'à 200°C à 20°C min<sup>-1</sup>
- Isotherme à 200°C pendant 10 minutes
- Rampe en température jusqu'à -100°C à 20°C min<sup>-1</sup>
- Isotherme à -80°C pendant 10 minutes
- Rampe en température jusqu'à 200°C à 20°C min<sup>-1</sup>

Les thermogrammes présentés sont normalisés par rapport à la masse de polymère du composite. La figure 52 présente les différents évènements thermiques observés correspondant à la fusion et la cristallisation.

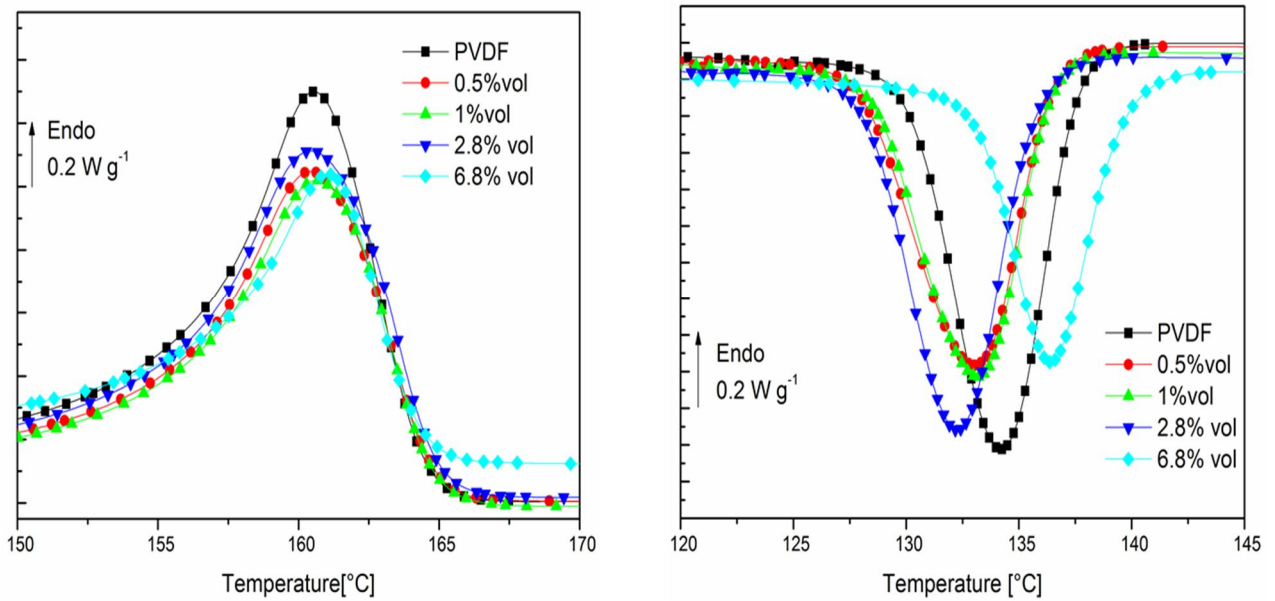


Figure 52 Thermogrammes ACD des composites PVDF/NiNCs à  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$

En comparaison du PVDF les températures de fusion et de cristallisation varient peu. La figure 53 compile les valeurs extraites des thermogrammes. Il est ainsi possible de mettre en évidence, jusqu'à un taux de charge assez important de 6,8% volumique en nano chaînes de nickel, l'absence d'évolution significative des températures associées à ces événements thermiques.

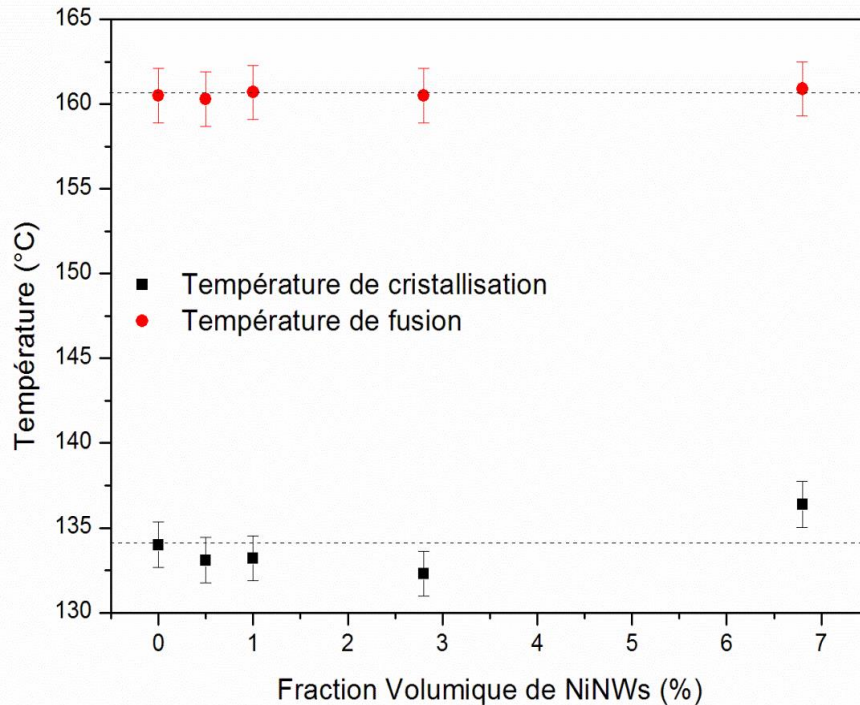


Figure 53 Evolution des températures de fusion et de cristallisation en fonction de la fraction volumique en nano chaînes de nickel

Pour des fractions volumiques inférieures à 7%, les NiNCs n'exercent pas d'influence sur les propriétés de la phase cristalline du PVDF.

### 1.1.2 Phase amorphe

La faible valeur du saut de capacité calorifique lors de la descente en température ne permet pas une mesure reproductible de la température de transition vitreuse des composites. Afin de pourvoir pallier à cette difficulté un vieillissement physique est provoqué par un recuit à  $-80^{\circ}\text{C}$  marquant de façon plus nette l'évènement thermique. La figure 54 montre la variation de la valeur de la transition vitreuse en fonction de la fraction volumique en nanochaines de nickel. La valeur moyenne mesurée de  $T_g$  est de  $-47^{\circ}\text{C}$ . Cette valeur reste dans l'ordre de grandeur de la valeur reportée dans la littérature d'environ  $-41^{\circ}\text{C}$ . Compte tenu de la difficulté expérimentale, les valeurs sont cohérentes.

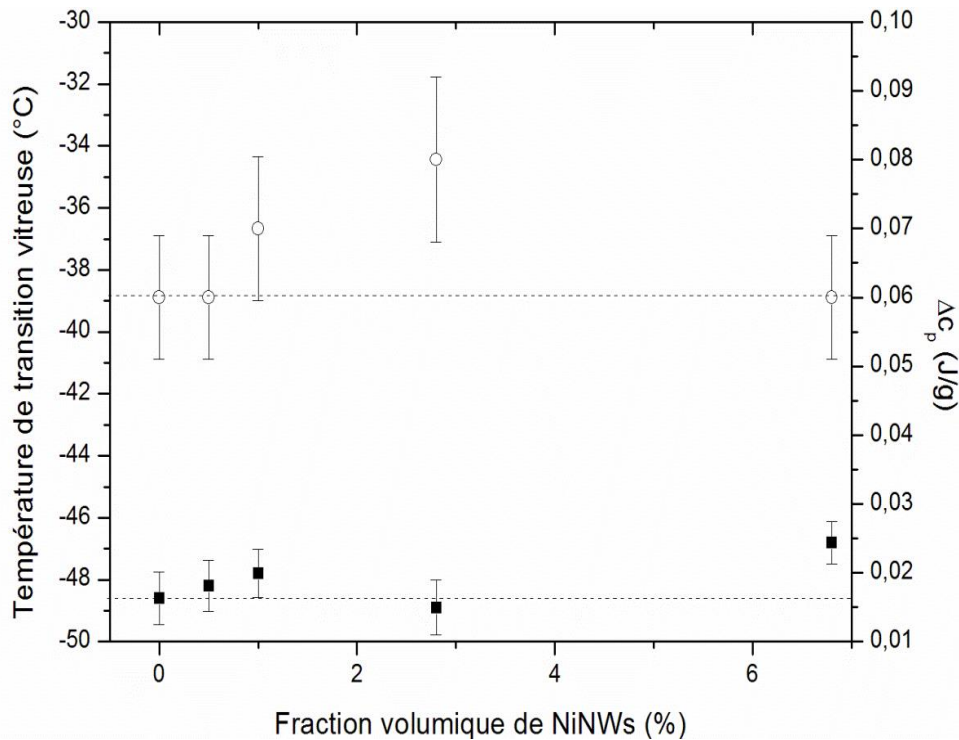


Figure 54 Evolution de la température de transition vitreuse (symboles pleins) et du  $\Delta C_p$  (symboles évidés) en fonction du taux volumique de nanochaines de nickel

La fraction volumique en NNCs a une faible influence sur les températures de transition vitreuse et la valeur du saut de  $C_p$ . Les propriétés de la phase amorphe sont maintenues.

## 1.2 Composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub>

### 1.2.1 Phase cristalline

Les figures 55 et 56 représentent les thermogrammes ACD des composites respectivement PVDF / NaNbO<sub>3</sub> NWs et PVDF / NaNbO<sub>3</sub> NPs à différents taux de charges.

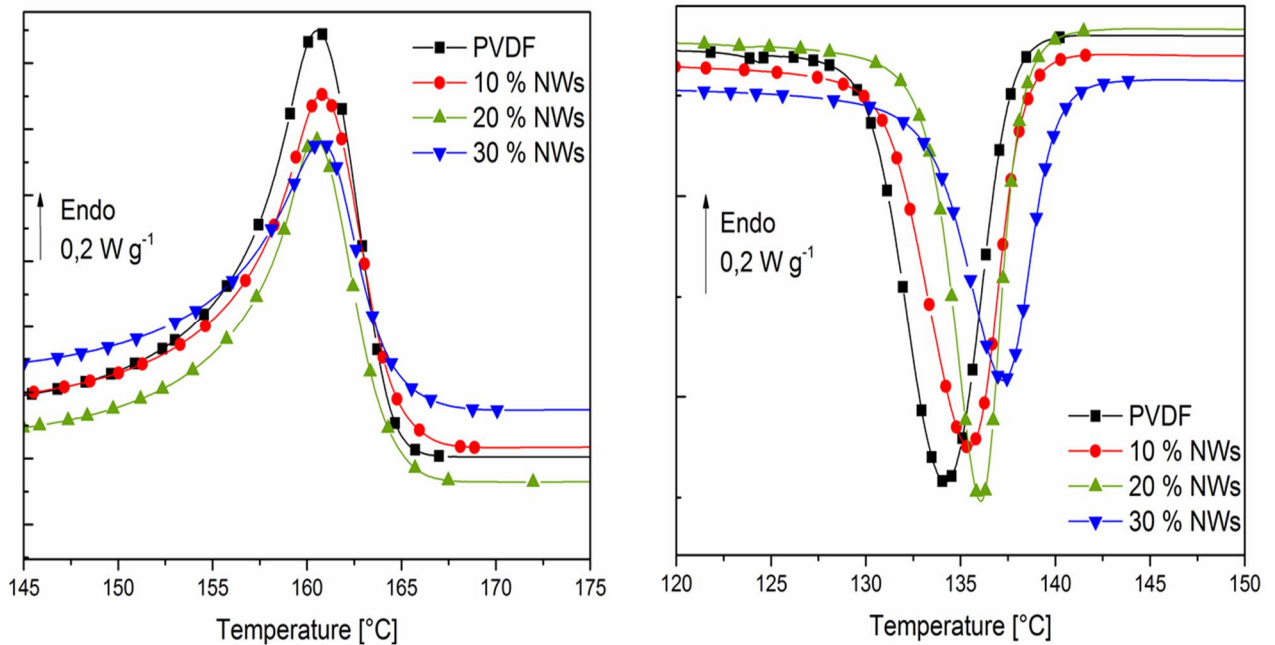


Figure 55 Thermogrammes ACD des composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub> NWs

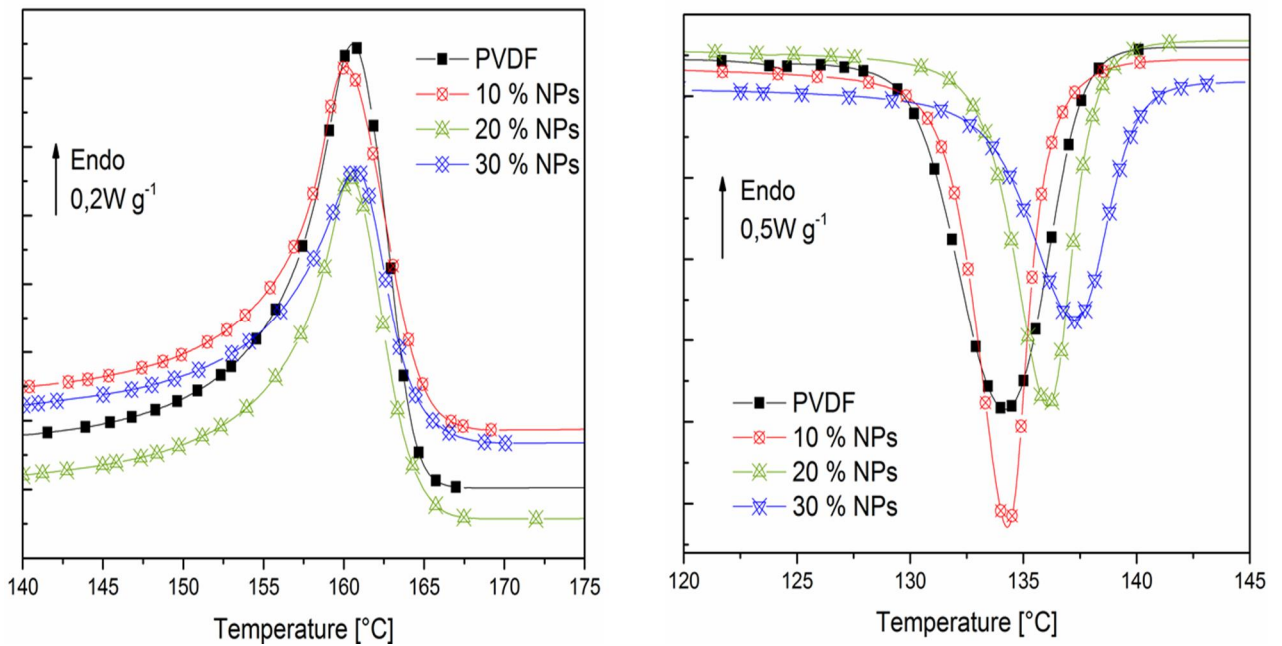


Figure 56 Thermogrammes ACD des composites PVDF/ NaNbO<sub>3</sub> NPs



La figure 57 rapporte les températures de fusion et de cristallisation des composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$  pour les particules cubiques ainsi que pour les nanofils.

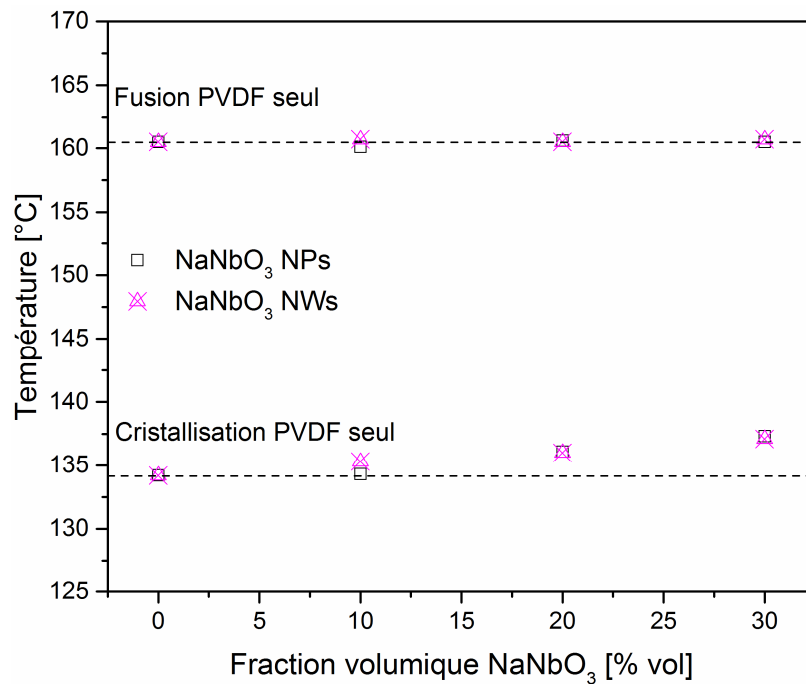


Figure 57 Evolution de la température de fusion et de cristallisation en fonction de la fraction volumique en  $\text{NaNbO}_3$

Nous notons un maintien de la température de fusion autour de la valeur du PVDF, même pour des fractions volumiques très importantes. Des observations similaires ont été réalisées pour des composites PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ [101]. L'écart en température des deux types de composites est également ténu, la morphologie des particules  $\text{NaNbO}_3$  exerce peu d'influence sur la phase cristalline du PVDF.

Une augmentation de la température de cristallisation est observée pour les fractions volumiques en  $\text{NaNbO}_3$  les plus importantes. Un effet de nucléation des particules céramiques peut jouer sur la phase cristalline du polymère.

### 1.2.2 Phase amorphe

La figure 58 représente l'évolution de la température de transition vitreuse dans les composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ .

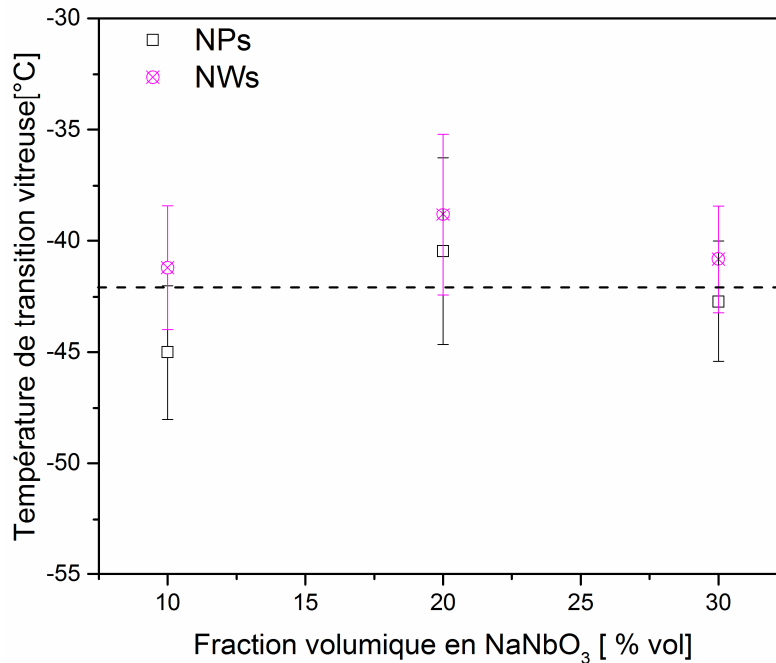


Figure 58 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction volumique en  $\text{NaNbO}_3$  des composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ .

La transition vitreuse est peu marquée dans les composites ce qui explique l'importante incertitude sur les mesures de  $T_g$ . Les mesures montrent néanmoins une température cohérente avec celle de la matrice PVDF (en pointillés). Considérant la faible valeur du saut et l'ordre de grandeur des températures mesurées, l'influence des particules semble négligeable.

### 1.3 Composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Ni

L'analyse des composites à trois phases permet de connaître la structure cristalline dans les composites présentant un couplage ME. Cette partie a pour objectif d'étudier l'influence de la présence des NNCs dans le composite PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Ni. La fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$  est fixée à 20% en NPs.

#### 1.3.1 Phase cristalline

La figure 59 présente les thermogrammes des pics de fusion et de cristallisation des composites à trois phases.

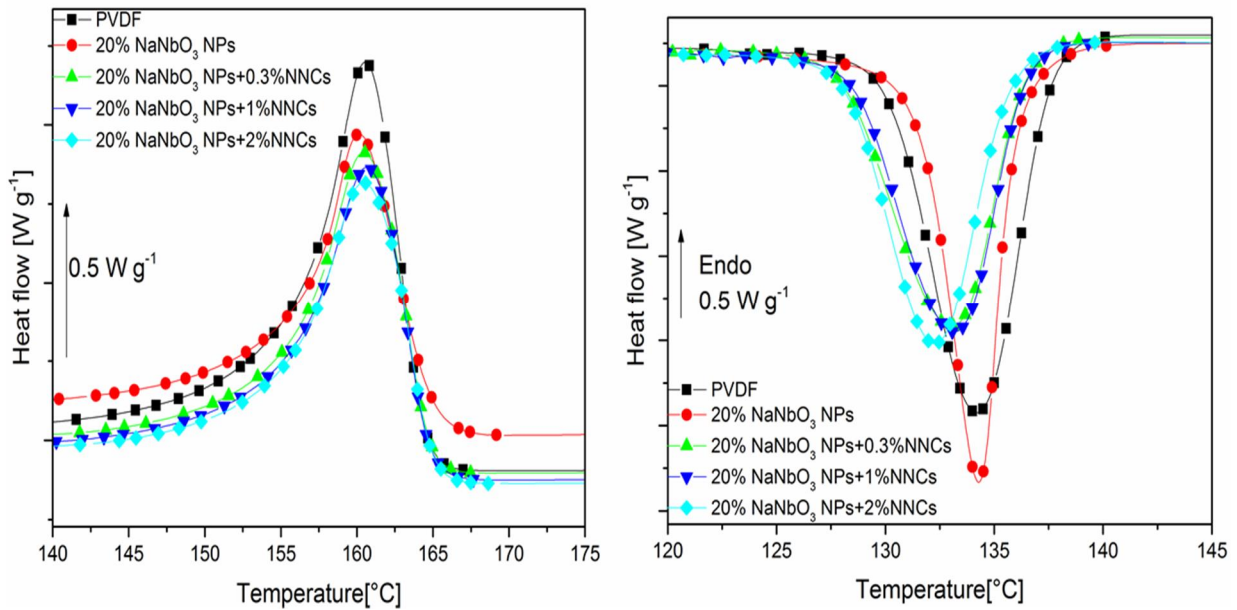


Figure 59 Thermogrammes ACD des composites PVDF/20%NPsNaNbO<sub>3</sub>/NNCs

Indépendamment de leur fraction volumique en nickel, les thermogrammes évoluent peu. Les températures de fusion et de cristallisation sont reportées sur la figure 60

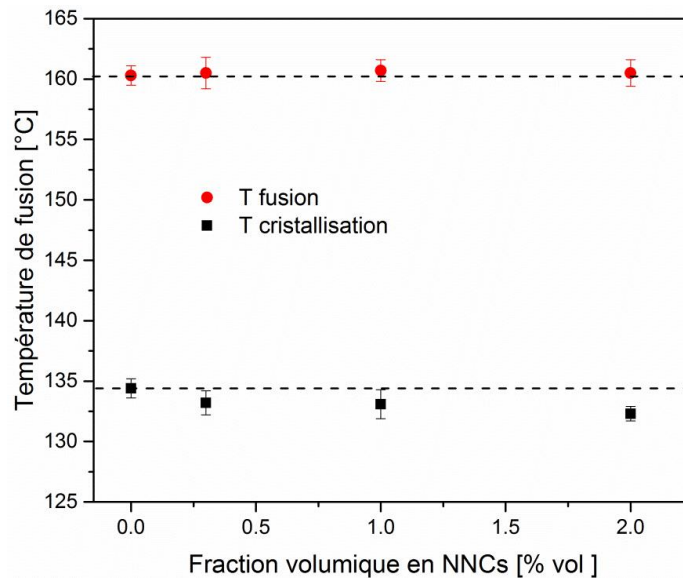


Figure 60 Evolution de la température de fusion et de cristallisation des composites PVF/NaNbO<sub>3</sub>/NNCs en fonction de la fraction volumique en NNCs

La fraction de nickel restant faible devant la quantité de NaNbO<sub>3</sub>, la valeur de la température de fusion du composite n'est pas modifiée. Une légère diminution de la température de cristallisation est visible pour la fraction la plus importante de NNCs, probablement associée à une gêne induite par leur présence diminuant la mobilité des chaînes.

### 1.3.2 Phase amorphe

La figure 61 montre l'évolution de la température de transition vitreuse dans les composites à trois phases.

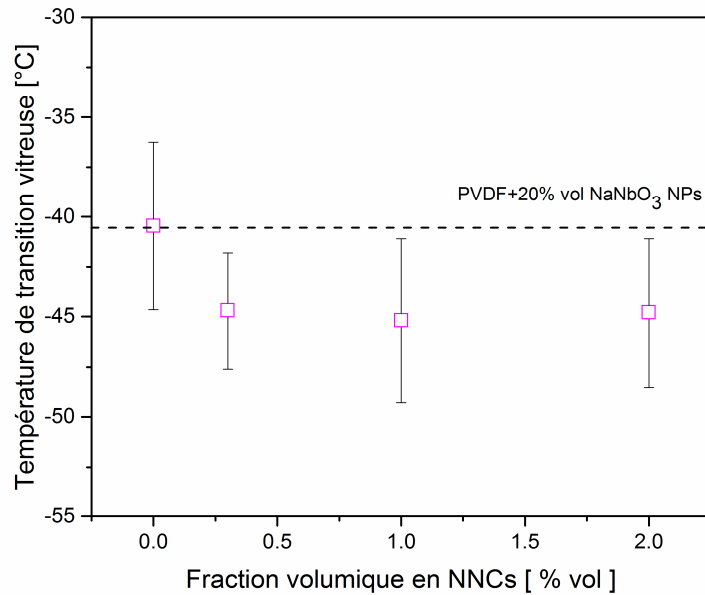


Figure 61 Evolution de la température de transition vitreuse pour les composites PVDF/20% vol NaNbO<sub>3</sub> NPs/NNCs

La détermination de  $T_g$  pour les différentes fractions volumiques en NNCs donne des résultats similaires à celle obtenue pour un composite PVDF/NaNbO<sub>3</sub> 20%vol NPs. La modification induite par les NNCs est négligeable compte tenu de la faible quantité de nickel apportée en comparaison du NaNbO<sub>3</sub>.

### 1.3.3 Discussion

#### 1.3.3.a Influence des nanochaînes de nickel sur la phase cristalline

La figure 62 montre l'évolution du taux de cristallinité du PVDF en fonction de la fraction volumique en NNCs. Le taux de cristallinité est obtenu grâce à l'équation (19).

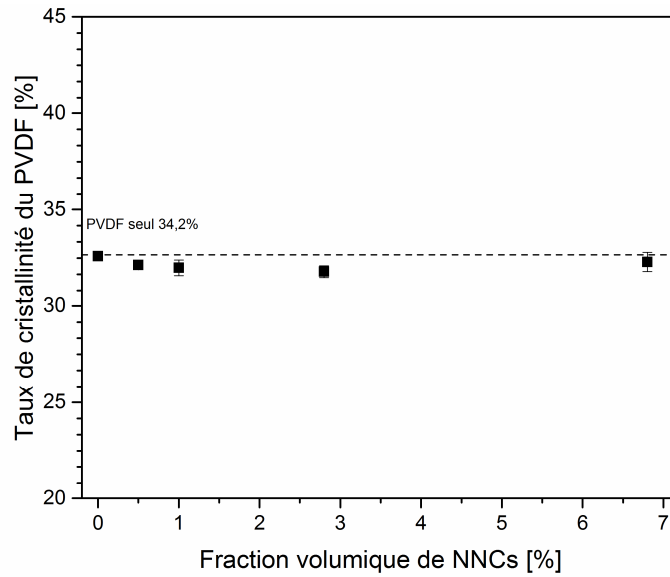


Figure 62 Evolution du taux de cristallinité du PVDF dans les composites PVDF/NNCs en fonction de la fraction volumique en NNCs

La variation du taux de cristallinité est minime par rapport à la matrice PVDF. Les NNCs n'ont pas d'influence sur la phase cristalline du PVDF. Les NNCs sont présentes dans la phase amorphe et qu'elles ne gênent pas la mobilité du PVDF lors de la cristallisation. La littérature reporte une baisse importante de la cristallinité pour des ajouts à des taux similaires de ferrites nanométriques[49]. La taille relativement importante des NNCs préserve la cristallinité du PVDF.

### 1.3.3.b Influence des particules de $\text{NaNbO}_3$ sur la phase cristalline

En ce qui concerne les propriétés thermiques, la figure 63 montre une similarité entre les composites  $\text{NaNbO}_3$  NPs et  $\text{NaNbO}_3$  NWs. La figure 63 reporte les taux de cristallinité en fonction de la fraction volumique en  $\text{NaNbO}_3$  pour les deux types de morphologies.

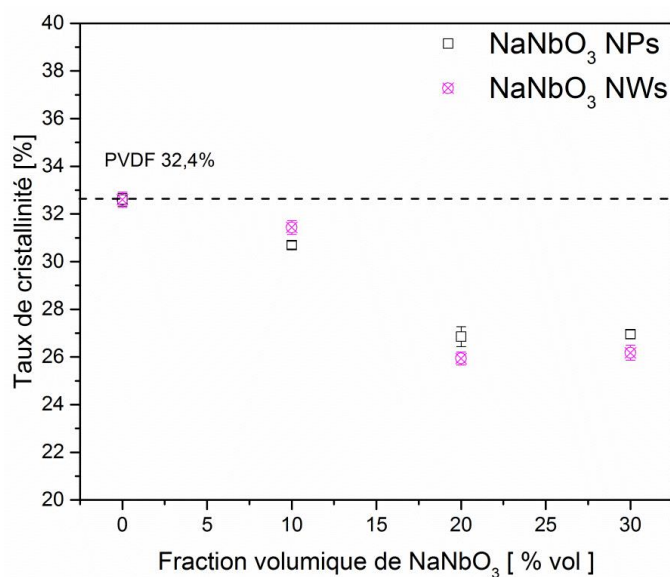


Figure 63 Evolution du taux de cristallinité des composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$  en fonction de la fraction volumique en niobate de sodium

L'introduction de  $\text{NaNbO}_3$  pour des fractions volumiques importantes conduit à une diminution de la cristallinité du PVDF. La forte concentration en céramique génère une diminution de la mobilité des chaînes. L'effet est plus marqué pour les nanofils ce qui s'explique par leur facteur de forme qui introduit plus de gêne stérique et qui créent plus d'enchevêtrements. Cet effet a déjà été constaté avec des particules d'or, une importante fraction volumique conduit à une diminution de la cristallinité[5].

### 1.3.3.c Influence du taux de charge en nickel dans les composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Ni

Les composites à trois phases ont une fraction volumique fixée à 20% de  $\text{NaNbO}_3$  sous forme de particules cubiques. Dans ce cas, c'est le composite PVDF /  $\text{NaNbO}_3$  NPs 20% vol qui fait office de référence. La figure 64 montre le taux de cristallinité du composite en fonction de la fraction volumique en NNCs.

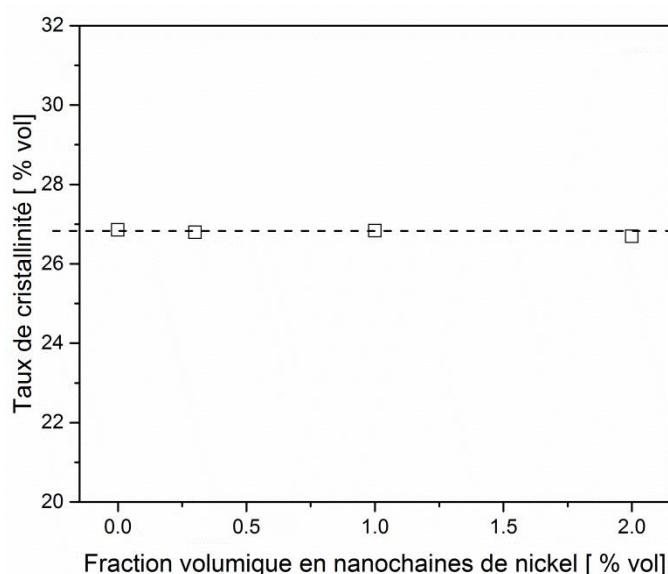


Figure 64 Evolution du taux de cristallinité des composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$  NPs 20% vol/ NNCs

Le taux de cristallinité pour une fraction volumique de 20% en nanoparticules de  $\text{NaNbO}_3$  est de 26,9%. L'ajout de nano chaînes de nickel n'entraîne aucune autre modification de la phase cristalline. Cela peut s'expliquer par la faible quantité de nickel présente au regard de la quantité de  $\text{NaNbO}_3$ . En ce qui concerne la phase cristalline du PVDF le taux de nickel peut être négligé devant le  $\text{NaNbO}_3$ .

L'étude des propriétés thermiques montre que l'ajout de nano chaînes de nickel n'influe pas sur la transition vitreuse ; i.e. la phase amorphe n'est pas influencée. L'ajout de niobate de sodium induit une diminution du taux de cristallinité du PVDF. L'augmentation de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$  accentue d'autant plus le phénomène et abaisse la cristallinité à 26%. En revanche la morphologie des particules de niobate de sodium n'influe pas sur la structure physique de la matrice. Les mesures effectuées sur les composites PVDF/20% $\text{NaNbO}_3$ NPs/NNCs montre que l'ajout de NNCs ne modifie pas le taux de cristallinité pour des taux de NNCs entre 0 et 2% volumique en comparaison d'un composite PVDF/20 %  $\text{NaNbO}_3$  NPs.

## 2 Propriétés électriques

### 2.1 Composites PVDF/Nickel

#### 2.1.1 Détermination du seuil de percolation des nanochaines de nickel (NNCs)

L'introduction de particules conductrices dans un milieu isolant engendre pour une fraction volumique donnée l'établissement d'un chemin percolant dans le matériau. La Figure 65 représente ainsi la valeur de la conductivité électrique dite statique  $\sigma_{DC}$  en fonction du taux volumique de NNCs. La valeur du seuil de percolation  $p_C$  est déduite de cette courbe : i.e. la fraction volumique nécessaire au transport des électrons dans l'amas percolant infini<sup>4</sup>. Elle s'illustre macroscopiquement par le passage d'un comportement isolant à un comportement conducteur.

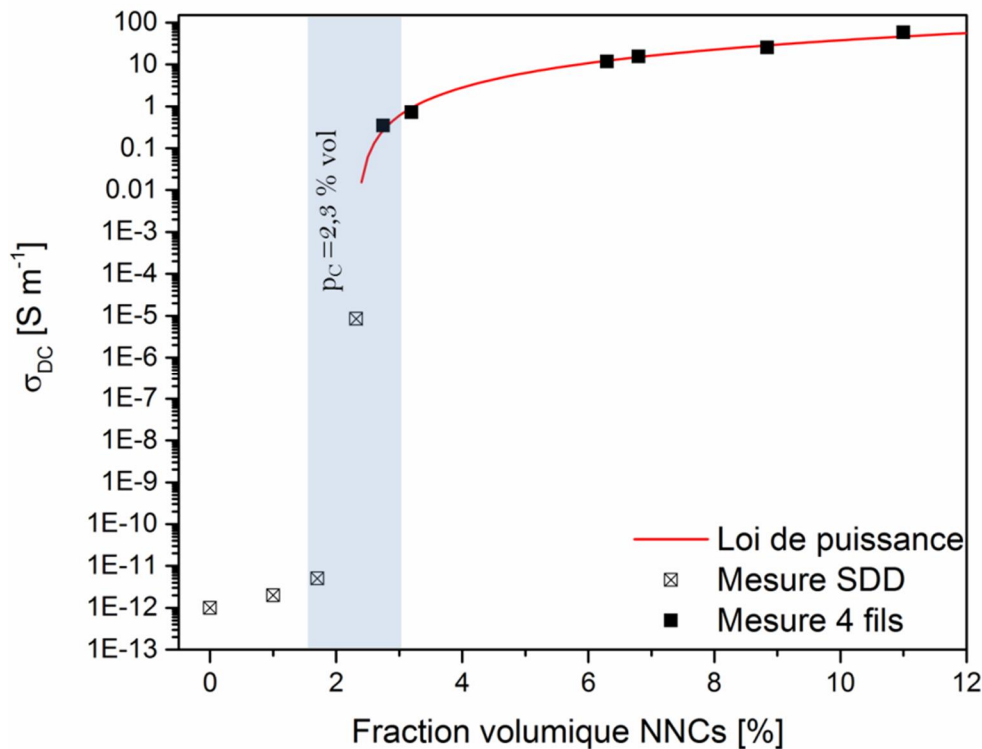


Figure 65 Evolution de la conductivité transverse  $\sigma_{DC}$  pour les composites PVDF/NNCs à température ambiante

Pour des fractions volumiques supérieures à 2,3% la conductivité augmente de 11 décades. Cette transition brutale correspond à la création du chemin percolant. La valeur au-dessus du seuil atteint  $80 S m^{-1}$  ce qui correspond à l'ordre de grandeur obtenu pour des composites PVDF/NiNWs[2]. La valeur de conductivité est inférieure à celle obtenue avec des nanofils d'or ou d'argent en raison de la passivation en surface du nickel.

La Figure 66 montre l'ajustement analytique des points expérimentaux avec la loi de Stauffer[7].

$$\sigma_{DC} \propto (p - p_C)^t \quad (52)$$

<sup>4</sup> Infini en comparaison de la dimension des particules constitutives de l'amas

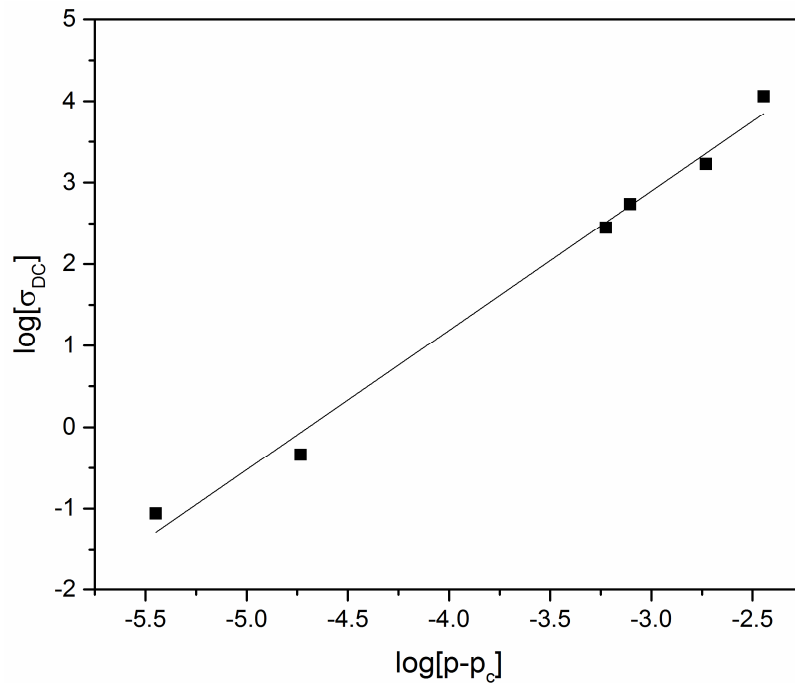


Figure 66 Ajustement analytique de  $\sigma_{DC}$  par la loi de Stauffer

La détermination des valeurs de  $\sigma_0$  et  $t$  est réalisée par l'ajustement analytique des points expérimentaux. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

- $\sigma_0 = 3 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
- $t = 1,71$

La valeur de  $\sigma_0$  correspond à la conductivité d'un « composite théorique » constitué de 100% de NNCs ; cette extrapolation mathématique effectuée sur la base de composites faiblement chargés explique l'écart important avec la conductivité du nickel massif.

L'exposant critique  $t$  rend compte de l'état de dispersion des fils dans la matrice. La valeur obtenue est de 1,7. La littérature reporte des valeurs entre  $1,6 \leq t \leq 2,0$  pour des dispersions en trois dimensions. Cette valeur est cohérente avec les observations MEB effectuées précédemment qui ont montré une dispersion homogène des NNCs dans la matrice.

Le seuil de percolation  $p_c$  est également inférieur à celui obtenu dans des travaux précédents utilisant des particules sphériques [102,103]. L'utilisation de particules sphériques conduit à des seuils de percolation d'au moins 10% volumique. La diminution du seuil de percolation est directement liée à la valeur du facteur de forme des NNCs ; i.e.  $\xi = 100$ . Les fils obtenus par électrodéposition [2] présentent un seuil plus bas car ils ont un facteur de forme  $\xi = 250$  bien supérieur à celui des NNCs.

Le caractère « critique » du seuil de percolation provient de la morphologie des particules ; il est associé à la distribution relativement étroite en taille des particules.



La valeur limite de la fraction volumique en NNCs pour laquelle une polarisation du composite sera possible, est définie pour  $p_{\text{NNCs}} < 2,3\%$  vol. Afin de s'assurer de rester sous le seuil de percolation, la fraction volumique en NNCs est donc fixée à  $2\%$ vol.

Il est à noter que le caractère semi-cristallin du PVDF est favorable à la dispersion des NNCs ; la cristallinité des composites n'étant pas modifiée par l'ajout des NNCs, les fils sont concentrés dans la phase amorphe la formation de l'amant percolant est facilitée.

Les modèles théoriques de Balberg[104] et de Philipse[105] permettent d'évaluer le seuil de percolation ou le facteur de forme, à savoir :

$$\xi \cdot p_c \approx 0,7 \quad (53)$$

pour la relation de Balberg

$$\xi \cdot p_c \approx 0,7\sqrt{n} \quad (54)$$

pour la relation de Philipse

avec  $p_c$  la fraction volumique au seuil de percolation,  $\xi$  le facteur de forme « apparent » et  $n$  le nombre de fils inclus dans l'agrégat.

En appliquant le modèle de Balberg, la valeur du facteur de forme des NNCs dans les composites est de 35 or le facteur de forme  $\xi$  dans les composites a été évalué à environ 80 par analyse des clichés de cryofractures. Il devient alors judicieux d'utiliser le modèle de Phillipse pour accéder à la valeur de  $n$ . Ainsi en utilisant  $\xi = 80$  et  $p_c 2,3\%$ , la valeur de  $n$  obtenue est d'environ 7. Il existe donc de petits agrégats au sein du matériau d'environ 7 fils. Ces agrégats restent néanmoins petits et peu nombreux puisque peu d'entre eux ont été vu sur les clichés MEB.

## 2.2 Propriétés électriques en dessous du seuil de percolation

### 2.2.1.a Permittivité diélectrique conservative

La permittivité des composites est mesurée en dessous du seuil de percolation afin d'étudier l'influence des NNCs sur la permittivité et les relaxations diélectriques des composites. La Figure 67 représente la partie réelle de la permittivité des composites PVDF / NNCs à température ambiante en fonction de la fréquence pour différents taux de charges.

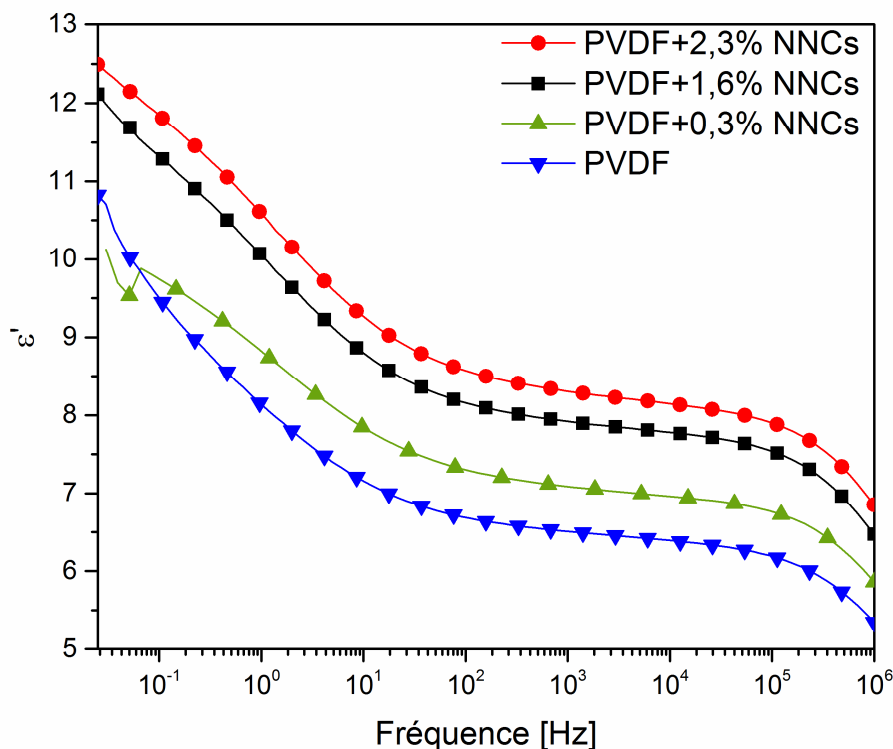


Figure 67 Partie réelle de la permittivité  $\epsilon'$  en fonction de la fréquence à température ambiante pour les composites PVDF/NNCs

La dispersion de NNCs entraîne un accroissement de la permittivité du composite même pour les faibles taux volumiques. Les valeurs de  $\epsilon'$  sont prises à 1kHz qui sera la fréquence du champ alternatif  $H_{AC}$  lors de l'analyse ME (cf chapitre 5). Ainsi la valeur de  $\epsilon'$  augmente de 6,5 pour le PVDF à 8,3 pour le composite PVDF / NNCs 2,3%vol.

Cette augmentation de  $\epsilon'$  préfigure la percolation électrique. L'introduction de NNCs crée des amas conducteurs isolés au sein de la matrice PVDF diélectrique. L'augmentation du taux volumique en NNCs correspond à une augmentation du nombre de ces amas. Le phénomène de percolation correspond à la fraction volumique pour laquelle cet amas devient infini. L'accroissement du nombre d'amas est responsable de l'augmentation de  $\epsilon'$  aux basses fréquences.

### 2.2.1.b Permittivité diélectrique dissipative

La Figure 68 représente la cartographie en 3 dimensions des pertes diélectriques pour un composite chargé à 2% vol en NNCs.

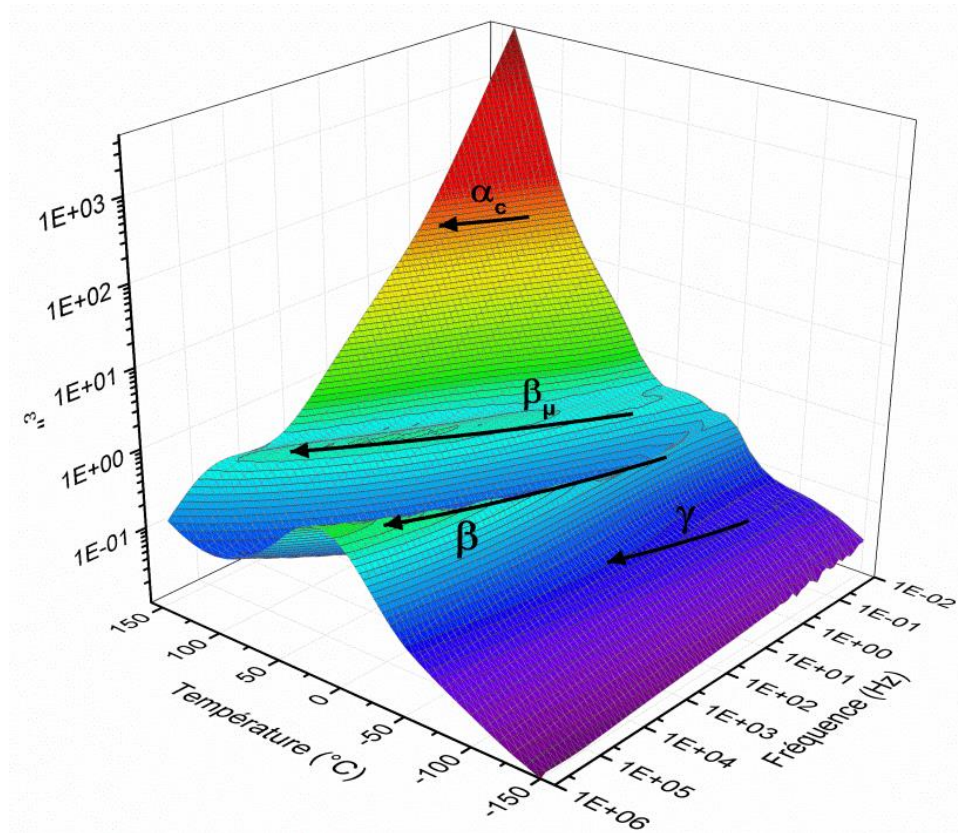


Figure 68 Surface des pertes diélectriques  $\varepsilon''$  d'un composite PVDF/NNCs 2 %vol

La cartographie permet d'identifier 4 modes de relaxation  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\beta_\mu$  et  $\alpha_c$  par ordre croissant de température. Les échantillons présentés ici montrent un front de conductivité à haute température et basse fréquence. Ceci est imputable à la présence des NNCs qui augmentent la conductivité des composites masquant ainsi les pics de relaxation mais également à l'apparition d'une polarisation de type MWS.

Les différents modes de relaxation de la matrice des composites sont modélisés grâce à l'équation d'Havriliak-Negami (équation 25). Un temps de relaxation  $\tau_{HN}$  a ainsi pu être déterminé pour chaque relaxation. La dépendance en température de  $\tau_{HN}$  est reportée sur la Figure 69.

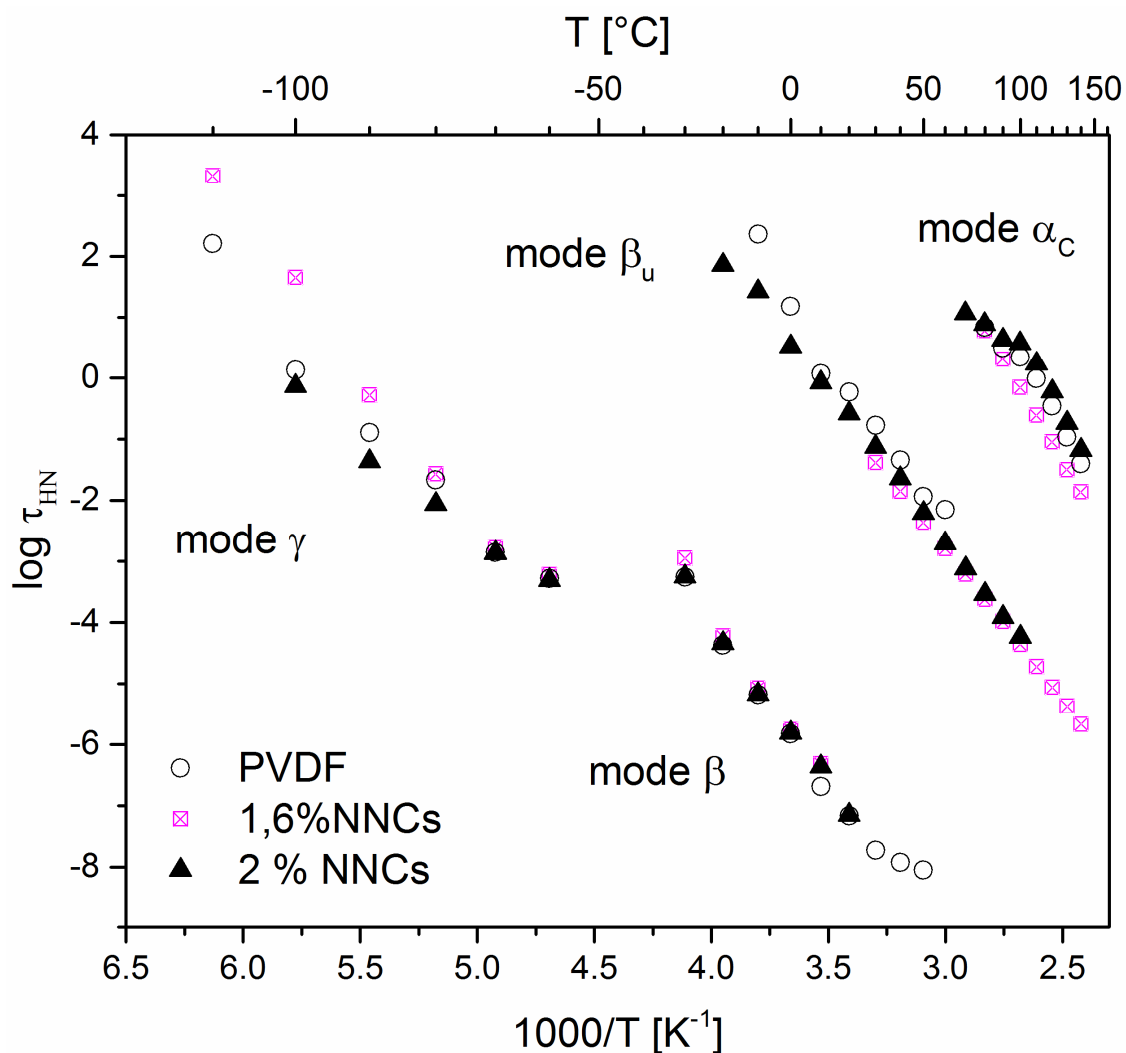


Figure 69 Dépendance en température des temps de relaxation des différents composites PVDF/NNCs

Suivant le domaine en fréquence et en température, les relaxations observées suivent une loi d'Arrhenius ou VTF. Les paramètres analytiques d'ajustement des différents modes de relaxation sont reportés dans le tableau suivant.

Mode $\beta$				
	$\tau_0$ [s]	$\alpha_f$	$T_\infty$ [°C]	D
PVDF	$5,15 \cdot 10^{-12}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	-79,15	4,9
1,6%vol	$1,95 \cdot 10^{-11}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	-75,15	4,8
2,3%vol	$7,35 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-4}$	-94	18,6

Mode $\gamma$			Mode $\beta_u$		
	$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\tau_0$ [s]		$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\tau_0$ [s]
PVDF	48,8	$2,90e^{-15}$	PVDF	95,2	$1,15 e^{-18}$
1,6 % vol	57,2	$6,17 e^{-16}$	1,6 % vol	69,0	$3,06 e^{-16}$
2,3 % vol	56,6	$1,58 e^{-16}$	2,3 % vol	80,1	$8,30 e^{-16}$

Mode $\alpha_c$		
	$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\tau_0$ [s]
PVDF	62,7	5,0 e <sup>-15</sup>
1,6 % vol	125,4	3,2 e <sup>-18</sup>
2,3 % vol	85,3	8,9 e <sup>-14</sup>

Tableau 11 Paramètres d'ajustement Arrhenius ou Vogel-Fulcher-Tamman des différents modes de relaxation

### **Relaxation $\gamma$**

Le mode de relaxation  $\gamma$  se situe dans le domaine sous-vitreux. Il correspond à la mobilité locale de petites entités relaxantes dont la dépendance en température est de type Arrhenius. Sa résolution est faible dans les spectres diélectriques. Les valeurs d'énergie d'activation et de temps de relaxation sont cohérentes avec les valeurs de la littérature [106,107].

### **Relaxation $\beta$**

Le mode de relaxation  $\beta$  correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse et a une dépendance en température de type Vogel-Tamman-Fulcher. Une diminution de la valeur de  $\alpha_f$  est observée pour le composite avec la plus forte fraction volumique en NNCs. Le coefficient  $\alpha_f$  traduit la dilatation du volume libre. Les valeurs de  $T_\infty$  présentent une évolution similaire. Cela confirme que la présence des NNCs limite la mobilité des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe libre.

Le paramètre D défini par Angell[108] traduit la fragilité d'un verre. Il est défini ainsi

$$D = \frac{D_0}{D_0 D_0 D_0}$$

La valeur de D augmente avec la fraction volumique en NNCs. Cet effet des particules métalliques à haut facteur de forme a déjà été observé dans des composites PVDF/Au[109].

### **Relaxation $\beta_u$**

La relaxation  $\beta_u$  correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse dans la phase amorphe contrainte. Contrairement à celle de la phase amorphe « libre », elle suit une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de ce mode de relaxation semble modifiée par la présence des NNCs toutefois l'origine de cette variation est difficile à interpréter.

### **Relaxation $\alpha_c$**

La relaxation  $\alpha_c$  correspond à la mobilité de chaînes PVDF en périphérie des cristallites. Sa dépendance en température suit également une loi d'Arrhenius. Le front de conductivité observé tant dans le PVDF que dans les composites rend l'observation de ce mode  $\alpha_c$  ainsi que son analyse très complexe. Nous notons que l'énergie d'activation de ce mode augmente

avec la fraction volumique en NNCs. Cette augmentation de l'énergie d'activation correspond à une diminution de la mobilité des chaînes de PVDF.

## 2.3 Composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$

### 2.3.1 Influence du facteur de forme des particules

La partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence des composites PVDF /  $\text{NaNbO}_3$  est présentée sur la Figure 70. Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

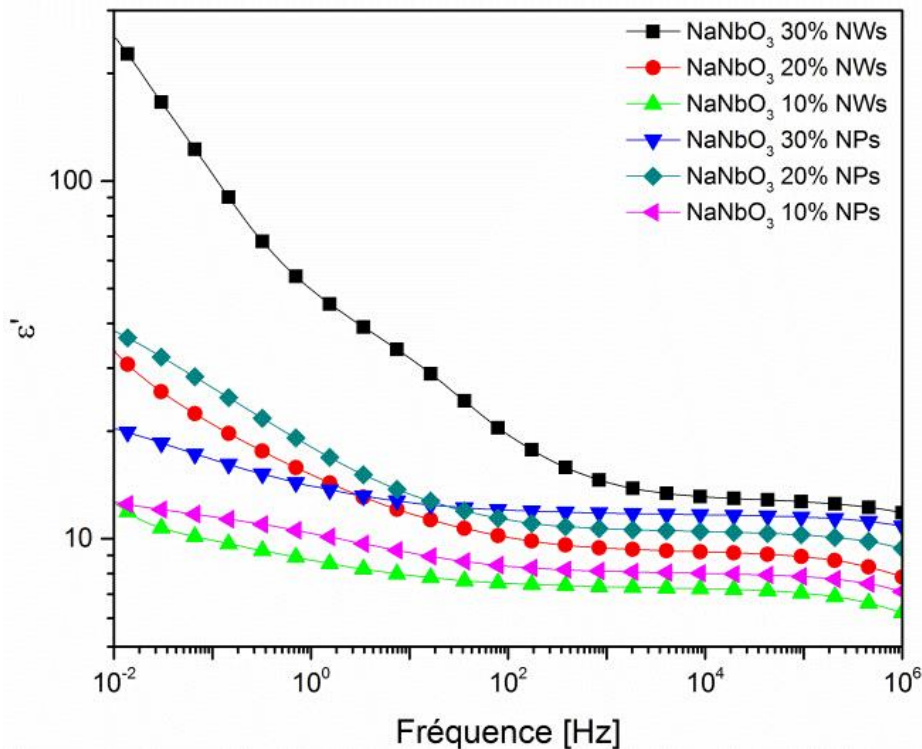


Figure 70 Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique dans les composites PVDF /  $\text{NaNbO}_3$  à différentes fractions volumiques pour les nanoparticules cubiques (NPs) et les nanofils (NWs)

L'augmentation de la fraction volumique en  $\text{NaNbO}_3$  conduit à une augmentation de la partie réelle de la permittivité indépendamment de la morphologie. Toutefois, l'augmentation apparaît bien plus importante pour les nanofils notamment aux basses fréquences. Une contribution diélectrique de type Maxwell-Wagner-Sillars explique cette importante augmentation. Un comportement similaire a déjà été observé dans des composites PVDF /  $\text{BaTiO}_3$ [110] à des taux de charges équivalents. Une autre étude a également montré une augmentation de la permittivité dans des composites PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  pour une augmentation du facteur de forme des particules[111].

### 2.3.2 Influence de la polarisation

L'obtention d'un composite magnétoélectrique nécessite que le composite présente un caractère piézoélectrique macroscopique. Pour cela, une étape de polarisation par application d'un champ électrique unidirectionnel est réalisée. La Figure 71 et la Figure 72 montrent

l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence avant et après le processus de polarisation.

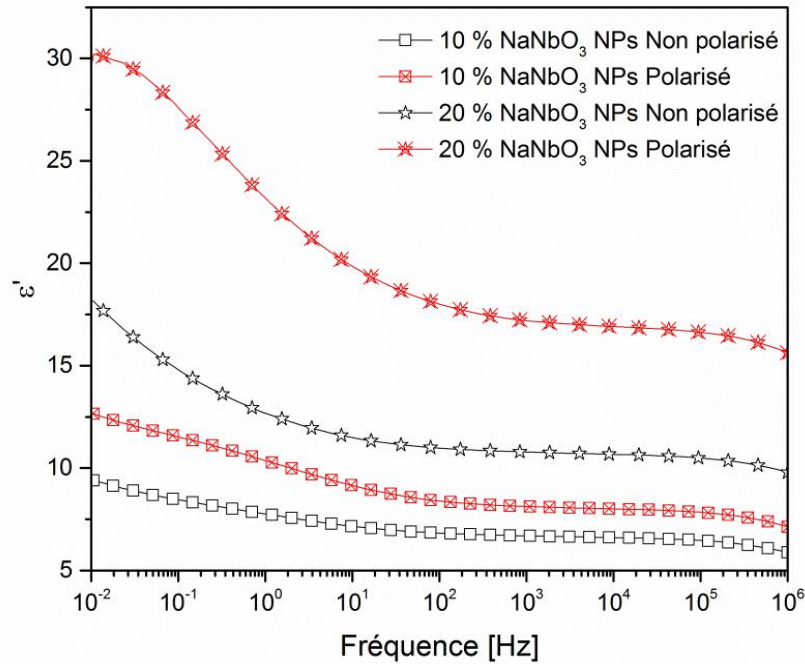


Figure 71 Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique pour les composites PVDF/ NaNbO<sub>3</sub> NPs avant et après l'étape de polarisation

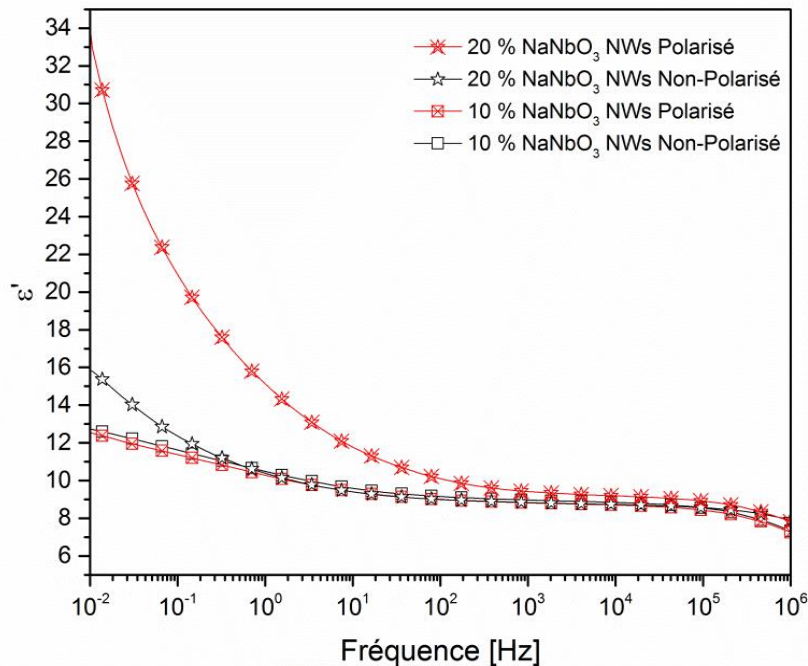


Figure 72 Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique pour les composites PVDF/ NaNbO<sub>3</sub> NWs avant et après l'étape de polarisation

Les composites présentant une fraction volumique de 30% n'ont pas pu être polarisés en raison de leur trop grande fragilité. Seuls les résultats pour des fractions volumiques de 10% et 20% volumiques sont présentés. La polarisation des composites induit une augmentation importante de la permittivité aux basses fréquences. Cette augmentation a été rapportée

dans des composites PDMS / BaTiO<sub>3</sub>[112]. L'application d'un champ électrique génère des charges électriques qui restent piégées aux interfaces PVDF / NaNbO<sub>3</sub>. Cette accumulation de charge engendre une augmentation de  $\epsilon'$  aux basses fréquences qui correspondent à une polarisation de type Maxwell-Wagner-Sillars. L'augmentation de la permittivité réelle aux plus hautes fréquences vient quant à elle de la présence des particules de NaNbO<sub>3</sub> dont la permittivité est plus élevée que celle du PVDF. Cela a pour conséquence d'augmenter la valeur globale de la permittivité sur toute la plage de fréquence.

La polarisation des composites a pour effet d'augmenter la permittivité de l'échantillon sur toute la gamme de fréquence en particulier pour les composites PVDF/NPs. Cette augmentation est due à la polarisation des interfaces entre les deux diélectriques : c'est l'effet Maxwell-Wagner-Sillars.

### 2.4 Composites PVDF/NaNbO<sub>3</sub>/Nickel

Cette partie se focalise sur les propriétés diélectriques des composites ME à trois phases. La fraction volumique en NaNbO<sub>3</sub> est fixée à 20% sous forme de NPs. Le nickel est sous forme de NNCs. Le but de cette partie est d'étudier l'influence du nickel sur les propriétés diélectriques dans le composite à trois phases.

#### 2.4.1 Partie réelle de la permittivité

La Figure 73 représente l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique pour les composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub> / NNCs en fonction de la fréquence à température ambiante.

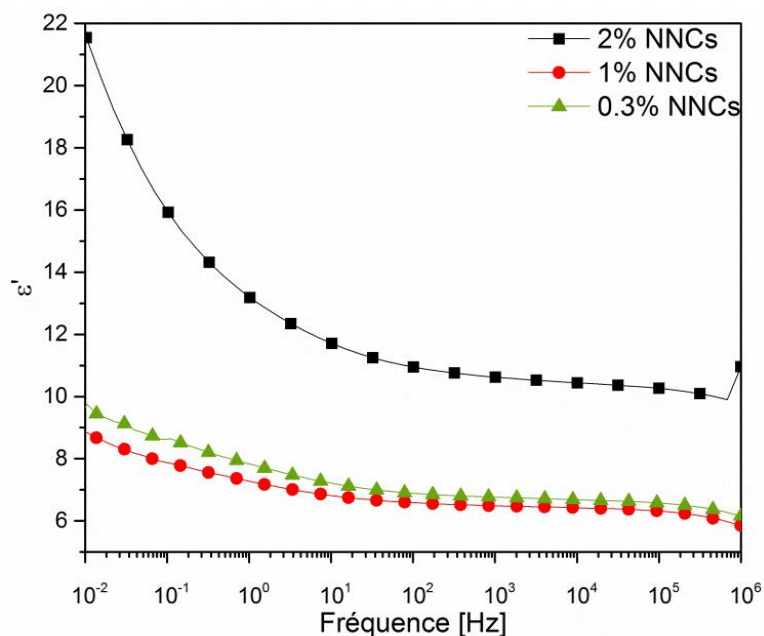


Figure 73 Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique des composites PVDF/NaNbO<sub>3</sub> 20%/ NNCs pour différentes fraction volumiques de NNCs

La permittivité diélectrique reste équivalente pour de faibles fractions volumiques de nickel. Dans cette situation, les NNCs sont en trop faible quantité au regard du NaNbO<sub>3</sub> (20% volumique) pour exercer une influence sur le composite. Par contre, lorsque la fraction



volumique de NNCs est proche du seuil de percolation une augmentation importante de la permittivité est observée. Cette augmentation est associée à de la polarisation de type Maxwell – Wagner – Sillars de charges piégées aux interfaces polymère / nickel. Ce comportement a été observé précédemment dans des composites polyamide / PZT / nanotubes de carbone[113].

### 2.4.2 Partie imaginaire de la permittivité

Lors de ces travaux, une attention particulière a été portée sur les propriétés diélectriques des composites contenant des nano chaînes de nickel. Des cartographies de relaxation diélectrique ont été ainsi analysées pour des composites PVDF /  $\text{NaNbO}_3$  20% NPs / NNCs pour trois fractions volumiques à savoir 0,3%, 1% et 2%. Les temps de relaxations ont été analysés et ajustés grâce à l'équation d'Havriliak - Negami. Les temps de relaxation  $\tau_{\text{HN}}$  obtenus sont reportés en fonction de la température sur la Figure 74.

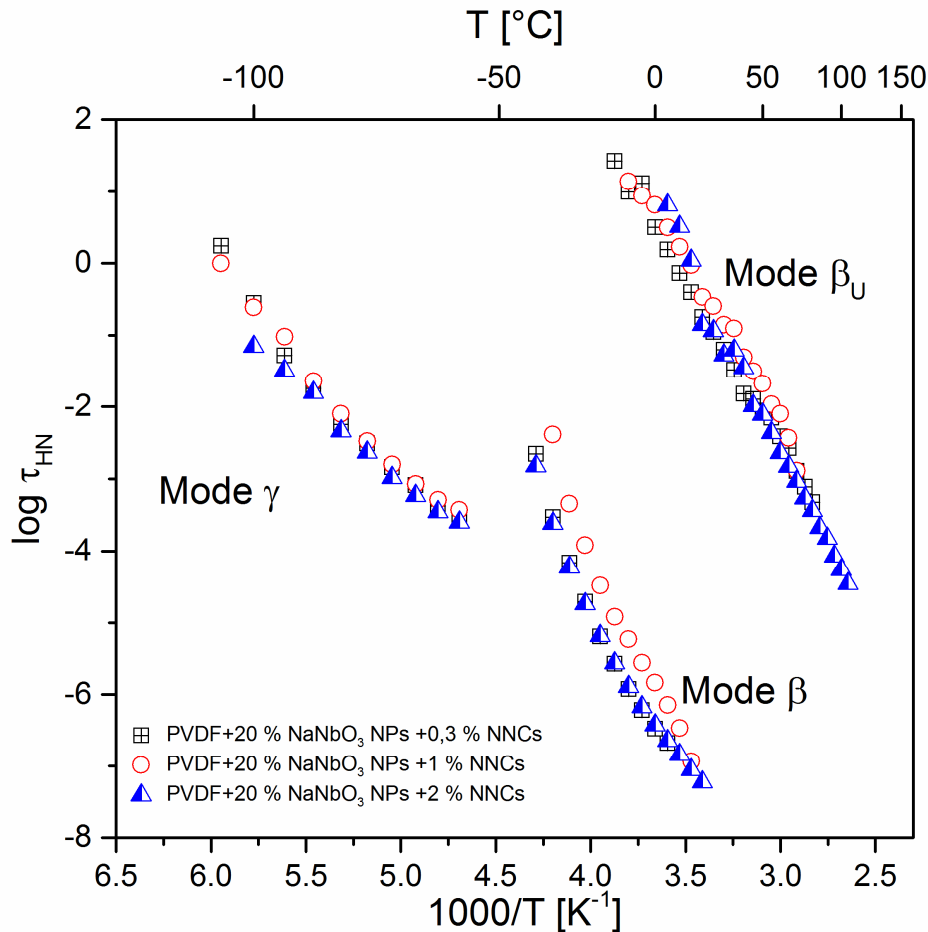


Figure 74 Dépendance en température de  $\tau_{\text{HN}}$  pour les composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ .NPs/NNCs

La forte fraction volumique en céramique importante couplée à la présence de particules conductrices génère une perturbation significative du signal diélectrique aux hautes températures et basses fréquences. Dans ces composites le mode de relaxation  $\alpha_C$  observé précédemment n'a pas pu être résolu en dépit de l'utilisation du traitement analytique de Kramers – Krönig permettant de calculer  $\epsilon''_{\text{HN}}$  à partir de la valeur expérimentale de  $\epsilon''$ . Le

tableau 12 présente les valeurs extraites des différents ajustements de type Arrhenius ou VTF.

Mode $\beta$				
	$\tau_0$ [s]	$\alpha_f$	$T_\infty$ [°C]	D
PVDF/20%NaNbO <sub>3</sub> NPs/0,3%NNCs	4,75 10 <sup>-11</sup>	1,38 10 <sup>-3</sup>	-81,3	3,9
PVDF/20%NaNbO <sub>3</sub> NPs/1%NNCs	2,27 10 <sup>-10</sup>	1,71 10 <sup>-3</sup>	-69,29	2,9
PVDF/20%NaNbO <sub>3</sub> NPs/2%NNCs	3,05 10 <sup>-11</sup>	1,24 10 <sup>-3</sup>	-86,4	4,3

	Mode $\gamma$		Mode $\beta_u$	
	$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\tau_0$ [s]	$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\tau_0$ [s]
0,3%NNCs	34,6	1,11 10 <sup>-16</sup>	50,7	8,11 10 <sup>-17</sup>
1% NNCs	33,4	1,84 10 <sup>-19</sup>	49,5	3,71 10 <sup>-16</sup>
2% NNCs	28,3	8,30 10 <sup>-15</sup>	59,3	3,35 10 <sup>-19</sup>

Tableau 12 Paramètres extraits des ajustements de type Arrhenius ou Vogel-Fulcher-Tamman des composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub> 20% NPs / NNCs

### *Relaxation $\gamma$*

Les valeurs d'énergie d'activation sont inférieures à celle du PVDF. Cette diminution a également été observée dans les composites PVDF / BaTiO<sub>3</sub>[114]. En revanche, l'introduction de NNCs n'entraîne pas de modification sur la dynamique de relaxation associée. Les temps de relaxation sont cohérents avec les valeurs obtenues précédemment.

### *Relaxation $\beta$*

Les valeurs de  $\alpha_f$  et de  $T_\infty$  (ainsi que celle de D) restent stables indépendamment de la fraction volumique en NNCs. La présence des NNCs a peu d'influence sur le volume libre, ce qui s'explique par la faible proportion de NNCs dans la matrice au regard du NaNbO<sub>3</sub>.

### *Relaxation $\beta_u$*

L'énergie d'activation de ce mode de relaxation est abaissée par la présence du NaNbO<sub>3</sub>. Toutefois l'ajout de NNCs n'influe pas de manière conséquente sur cette énergie. Les temps de relaxation ne sont pas non plus modifiés par la présence de NNCs.

## **3 Propriétés magnétiques des nanocomposites PVDF/Ni**

Afin de mesurer l'aimantation des particules dans une matrice polymère et de pouvoir comparer les résultats, des composites PVDF / nickel ont été analysés. Tous les échantillons étudiés présentent la même fraction volumique, à savoir 2%. L'aimantation des composites a été mesurée à différents isothermes à 2K, 100K, 300K et 400K. Les cycles d'aimantation sont obtenus entre -5 et 5T.

### 3.1 Composite PVDF / Ag@Ni NWs

Les premières mesures d'aimantation sont réalisées sur les composites PVDF/ Ag@Ni NWs dans le sens longitudinal (symboles rouges) et le sens transversal (symboles noirs) à température ambiante. Les cycles d'aimantation sont reportés sur la Figure 75.

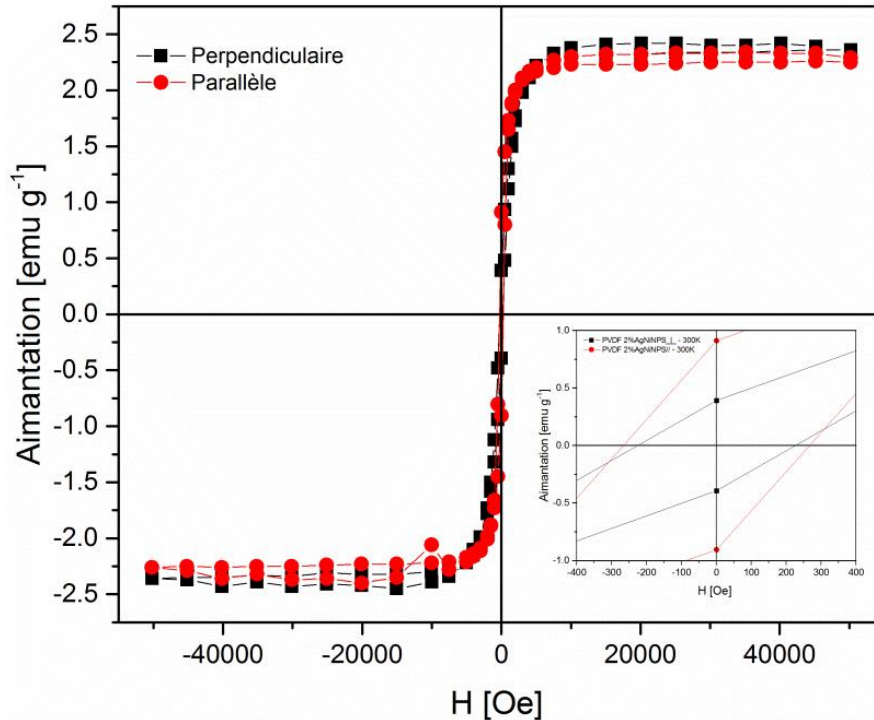


Figure 75 Cycles d'aimantation à 300K pour un composite PVDF/ Ag@Ni NWs 2 % vol

L'aimantation de l'échantillon décrit un cycle d'hystérésis en fonction du champ magnétique appliqué. Il apparaît une différence de propriétés magnétiques selon la direction de mesure. Dans le sens transverse,  $H_c = 225\text{Oe}$ ,  $M_r$  est de  $0,4\text{ emu.g}^{-1}$  et  $M_s$  atteint  $2,5\text{ emu.g}^{-1}$ . En revanche, dans le sens longitudinal,  $H_c$  est de  $170\text{ Oe}$ ,  $M_r = 0,24\text{ emu.g}^{-1}$  et  $M_s = 2,3\text{ emu.g}^{-1}$ . Cette différence peut être attribuée à l'existence d'une orientation préférentielle des Ag@Ni NWs selon le plan du film. Le facteur de forme augmente clairement l'anisotropie des propriétés à champ nul. Cet effet est renforcé par l'orientation préférentielle des Ag@NiNWs selon le plan du film.

### 3.2 Composite PVDF/Nickel

#### 3.2.1 Composite PVDF/NiNPs

Le cycle d'aimantation d'un composite PVDF / NiNPs est tracé en fonction du champ magnétique. La Figure 76 montre les cycles d'hystérésis à 300K d'un composite PVDF / NiNPs dans la direction du film (symboles rouges) et dans la direction transversale du film (symboles noirs).

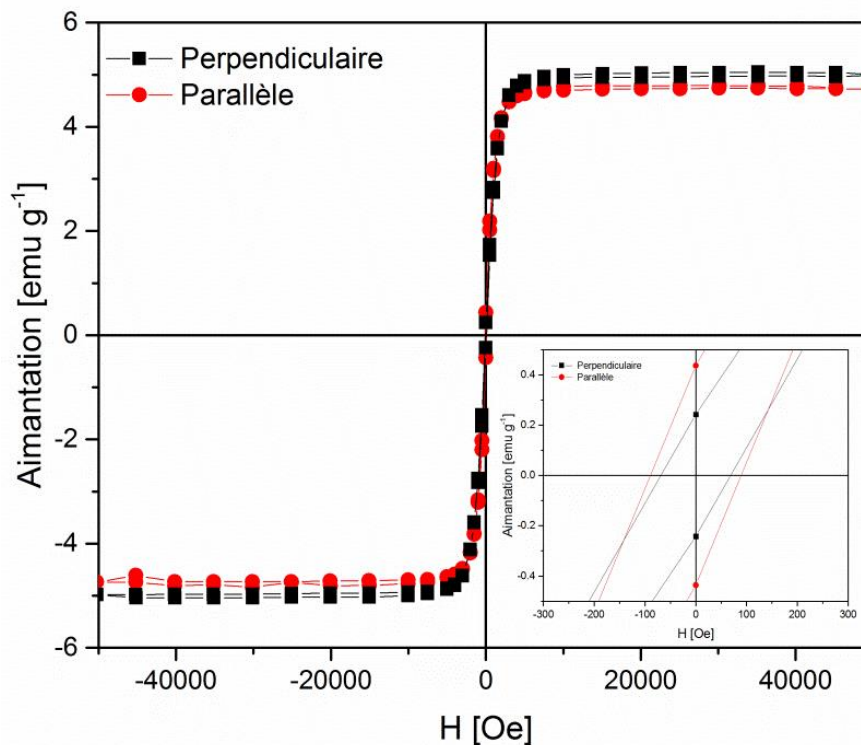


Figure 76 Cycles d'aimantation à 300K pour un composite PVDF / NiNPs 2 % vol

L'aimantation de l'échantillon décrit un cycle d'hystérésis dans les deux directions de mesure. Malgré une faible fraction volumique en nickel, le composite présente une aimantation rémanente dans les deux directions de mesure caractéristique d'un matériau ferromagnétique.

La mesure du champ coercitif du composite est de 90 Oe dans le sens longitudinal du film contre 70 Oe dans le sens transversal. La proximité entre ces valeurs est liée au caractère isotrope des particules de nickel. Ce caractère est confirmé par des valeurs similaires de l'aimantation rémanente qui est de 0,45 emu.g<sup>-1</sup> dans le sens longitudinal contre 0,30 emu.g<sup>-1</sup> dans le sens transversal.

L'aimantation à saturation est quant à elle de 5 emu.g<sup>-1</sup> dans les deux directions de mesure. Cette valeur est très inférieure à celle du nickel. Cet écart s'explique par la nature paramagnétique du PVDF et sa prédominance dans la masse totale du composite.

### 3.2.2 Composite PVDF/Nanochaines de nickel

La Figure 77 montre l'évolution de l'aimantation d'un composite PVDF / NNCs 2% vol en fonction du champ magnétique appliqué à une température de 300K. Les symboles noirs correspondent à la mesure transversale tandis que les points rouges correspondent à la mesure longitudinale.

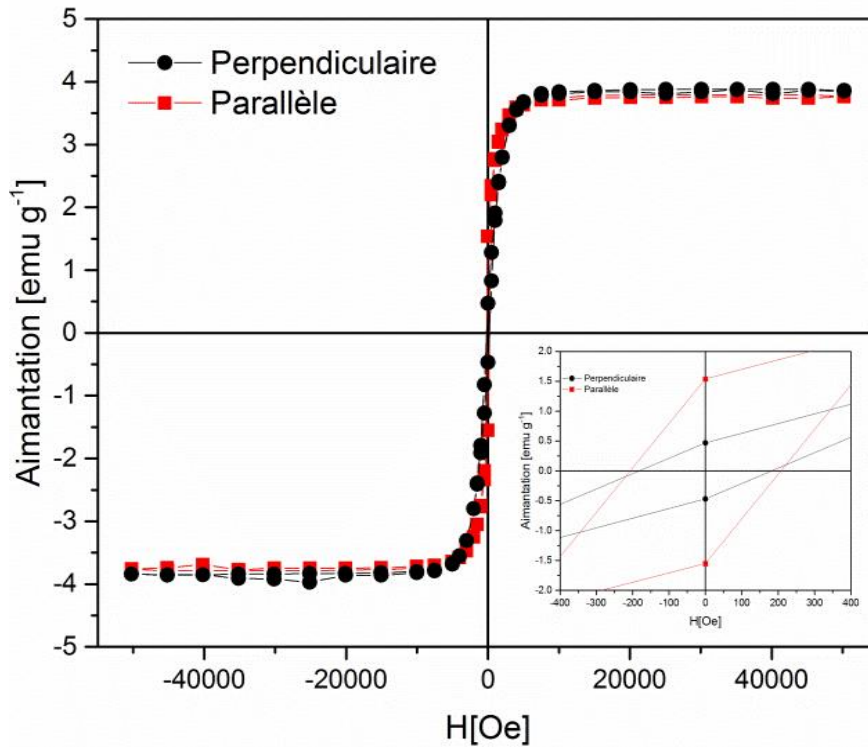


Figure 77 Cycles d'aimantation à 300K pour un composite PVDF / NNCs 2 % vol

Comme pour les composites précédents, les mesures montrent encore une fois que l'aimantation décrit un cycle d'hystérésis qui confirme le caractère ferromagnétique du composite. La différence entre les propriétés magnétiques apparaît ici plus marquée selon le sens de mesure que pour l'échantillon précédent avec une nette augmentation dans le sens longitudinal.

La mesure du champ coercitif du composite est de 210 Oe dans le sens du film et 180 Oe dans le sens transverse. Dans la direction du film l'aimantation rémanente est de 1,48  $\text{emu.g}^{-1}$  et de 0,46  $\text{emu.g}^{-1}$  dans le sens transverse. L'aimantation à saturation montre toutefois une valeur similaire entre les deux directions.  $M_S$  est de 4,5 et 5  $\text{emu.g}^{-1}$  respectivement perpendiculairement et parallèlement à la surface du film.

Les valeurs de  $H_C$  sont supérieures à celles obtenues avec les NiNPs. Cette amélioration est surtout sensible dans le sens longitudinal. Elle est due à l'anisotropie de forme des NNCs qui permet la création d'un axe de facile aimantation. Ainsi l'alignement des moments dans le matériau est plus favorable énergétiquement et donc nécessite un champ appliqué plus important afin de retourner les moments.

La valeur de l'aimantation rémanente est différente selon la direction de mesure. Les valeurs de  $M_r //$  et de  $M_r \perp$  présentent un écart de près de 1  $\text{emu.g}^{-1}$  ce qui est considérable en comparaison des valeurs de  $M_r$  mesurées. L'origine est similaire à celle décrite précédemment, i.e. une aimantation plus aisée dans la direction de croissance de la particule. Dans le sens transversal, les nanochaines apparaissent équivalentes aux NiNPs en raison d'un diamètre similaire. La valeur de  $M_S$  est similaire dans les deux directions de mesure puisqu'elle ne dépend que de la quantité totale de nickel dans l'échantillon. Cette valeur est

donc quasiment la même dans les deux échantillons. Les particules anisotropes engendrent donc une anisotropie des propriétés magnétiques. La valeur du champ coercitif du composite augmente tout en améliorant les propriétés d'aimantation. Ces effets sont renforcés par l'alignement préférentiel des NNCs selon le plan du film.

### 3.3 Effet de la température

La Figure 78 présente l'évolution du rapport  $M_r / M_s$  en fonction de la température pour les différents composites.

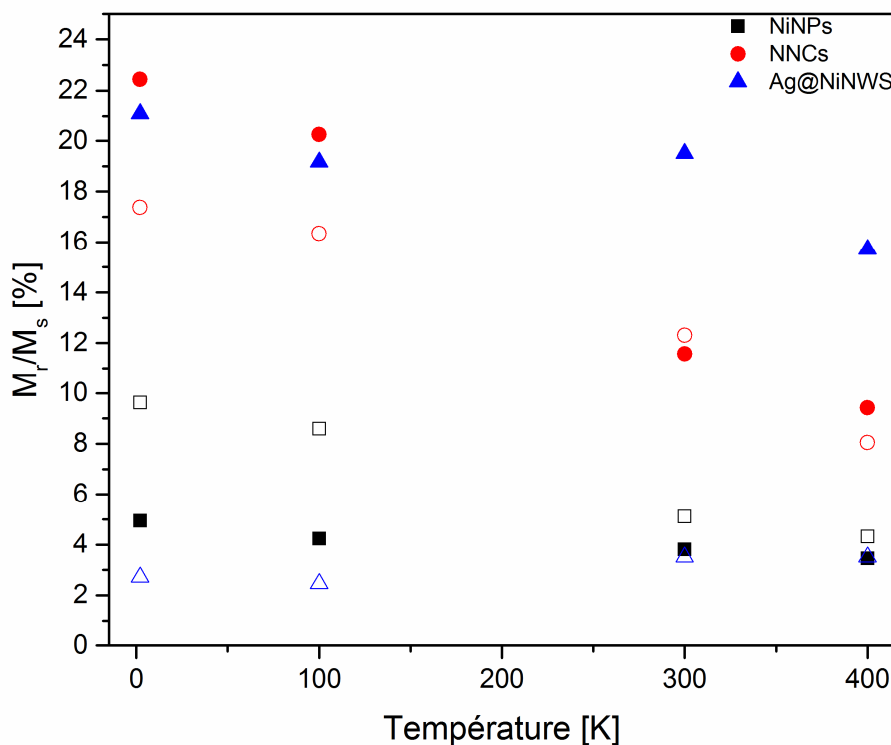


Figure 78 Evolution du ratio  $M_r / M_s$  des composites PVDF / Ni en fonction de la température dans le sens transversal (symboles pleins) et dans le sens longitudinal (symboles creux)

Une tendance globale est relevée ; i.e. le rapport  $M_r / M_s$  décroît avec la température indépendamment de la nature de la charge employée. L'augmentation de la température engendre une vibration croissante au niveau des moments magnétiques qui empêche leur alignement selon le champ et donc diminue l'aimantation rémanente  $M_r$ . Plus la température augmente et plus il devient difficile de maintenir les moments dans la direction du champ. Ce désordre finit par niveler le ratio  $M_r / M_s$  des composites jusqu'à obtenir des valeurs proches à 400K.

Pour le composite PVDF / NiNPs, le rapport  $M_r / M_s$  est plus faible que pour les autres composites. Les moments sont plus facilement désordonnés en l'absence des effets de forme, ce qui est cohérent avec un champ coercitif plus faible que pour les autres échantillons.

Le composite PVDF / NNCs présente une anisotropie associée au facteur de forme des NNCs. Les valeurs de  $M_r / M_s$  sont bien supérieures à celles des autres composites, notamment dans le sens perpendiculaire.

Il est intéressant de noter que malgré une aimantation plus faible que celle des autres composites, l'échantillon PVDF-Ag@Ni NWs est celui dont le rapport  $M_r/M_s$  varie le moins avec la température. Cette observation se confirme dans les deux sens de mesure. Dans ces composites le caractère ferromagnétique provient d'une couche en surface déposée sur les fils d'argent. Cette couche présente une forte anisotropie de forme et bénéficie du haut facteur de forme de son support. Or cette anisotropie ne dépend que de la forme ce qui explique les forts  $H_C$  observés pour les particules seules (Chapitre 3) et l'importante stabilité des propriétés magnétiques en température.

### 4 Discussion

#### 4.1 Structure physique des composites

Les analyses de calorimétrie diatherme menées sur les composites PVDF/NNCs ont montré la faible influence des NNCs sur la structure physique de la matrice PVDF. Le taux de cristallinité reste stable autour de la valeur du PVDF seul jusqu'à des fractions volumiques de 6,8% en NNCs. Des constats similaires ont été effectués avec des fils d'or dans le PVDF [109] ou encore des fils de nickel dans le P(VDF-TrFE) [18]. La réalisation de composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$  a montré des résultats quelque peu différents. Le taux de cristallinité du PVDF décroît de 34 à 26% pour une fraction volumique de 30% de céramique indépendamment de la morphologie du  $\text{NaNbO}_3$  (NPs ou NWs). Pour les fractions volumiques inférieures une diminution est également observée bien qu'elle soit moindre. Les composites à trois phases PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Ni montrent des valeurs très similaires à celles des composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ . Cela s'explique d'une part par la faible influence des NNCs sur la structure physique de la matrice et d'autre part par la faible fraction volumique de NNCs en rapport à celle de  $\text{NaNbO}_3$ . Ainsi pour des fractions volumiques en  $\text{NaNbO}_3$  inférieures à 30% la structure physique du PVDF est préservée.

#### 4.2 Propriétés électriques des composites

L'étude de la conductivité des composites PVDF/NNCs en fonction de la fraction volumique a permis la détermination du seuil de percolation électrique du composite. Celle-ci se produit pour une fraction volumique de 2,3%. L'analyse des cryofractures de composites montre que le facteur de forme des NNCs est préservé avec une valeur d'environ 80. Le modèle de Phillipse permet alors de définir la taille moyenne des amas à environ 7 fils. Cette valeur vient confirmer la qualité de la dispersion et l'homogénéité des composites obtenues. Le  $\xi$  des NNCs est inférieur aux fils obtenus par électrodéposition mais l'effet positif est qu'il est possible de mettre en œuvre des composites avec une plus forte fraction volumique en nickel tout en gardant l'échantillon polarisable. L'analyse des propriétés électriques sous le seuil de percolation sur les composites PVDF/Ni a montré qu'aux fractions volumiques étudiées la présence des NNCs ne modifie pas les modes de relaxations. Le mode  $\beta$  qui correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse n'est pas influencé ce qui montre que la matrice conserve ses propriétés malgré la présence des NNCs.

### 4.3 Propriétés magnétiques des composites

L'analyse des propriétés magnétique des composites a montré l'existence de cycles d'hystérésis pour chaque type d'échantillon malgré la faible fraction volumique en nickel. Les Ag@Ni NWs ont montré un important champ coercitif mais une faible aimantation rémanente en raison de la présence de l'argent. Les composites PVDF/Ni NPs ont montré une bonne isotropie dans leurs différentes propriétés. Les valeurs de  $H_C$  et  $M_r$  mesurées sont en accord avec les valeurs obtenues dans la littérature [115]. L'utilisation des NNCs a montré son efficacité dans l'amélioration des propriétés magnétiques.  $M_r$  a été multiplié par 3 en comparaison des composites PVDF/NiNPs. De telles valeurs ont déjà rapportées dans la littérature dans des composites basées sur des ferrites mais pour des fractions volumiques en particules magnétiques bien plus importantes [116,117]. Cela permet de préserver les propriétés de souplesse et de résilience du composite tout en conservant de bonnes propriétés magnétiques. Cette amélioration s'explique par l'apparition d'un effet collectif au sein des NNCs qui favorise l'alignement des moments magnétiques au sein du matériau. Ces effets sont les conséquences directes de l'existence d'un facteur de forme dans les NNCs. Ce facteur de forme engendre l'existence d'une anisotropie de forme qui vient se coupler aux autres anisotropies déjà présentes. Cela montre l'intérêt du facteur de forme pour l'amélioration des propriétés magnétiques des matériaux. Cette amélioration anisotrope est d'autant plus importante lorsque la sollicitation magnétique est parallèle à l'orientation de l'aimantation.



# Chapitre 5 : Propriétés de couplages

---

## Chapitre V. Propriétés de couplages électromécanique et magnétoélectrique

Ce chapitre présente les différentes propriétés de couplages pour les échantillons à matrice électro active ainsi qu'à matrice neutre. Les propriétés piézoélectriques sont présentées montrant l'influence de la quantité de nickel sur le coefficient piézoélectrique. Les propriétés de couplage magnétoélectrique sont présentées ensuite avec des mesures en champ statique  $H_{DC}$  et alternatif  $H_{AC}$ .

### 1 Couplage électro-mécanique

#### 1.1 Composites à matrice PVDF-TrFE

L'obtention d'une polarisation macroscopique dans le P(VDF-TrFE) nécessite l'application d'un fort champ électrique afin d'orienter les dipôles. Cette étape impose d'avoir des échantillons isolants. Il est donc impératif de mettre en œuvre des échantillons pour lesquels la fraction volumique en particules métalliques demeure inférieure au seuil de percolation.

##### 1.1.1 Protocole de polarisation

Les échantillons se présentent sous la forme de films d'environ 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le protocole est le suivant : l'échantillon est placé entre deux électrodes puis immergé dans l'huile de Ricin. Cette huile présente une permittivité diélectrique et un caractère isolant qui limitent le claquage ou d'éventuelles bulles d'air piégées entre les électrodes et le matériau.

Deux paramètres régissent la polarisation d'un matériau : la valeur du champ appliqué et la température de polarisation. Pour les matériaux polymères, il a été montré que l'orientation des dipôles était facilitée au-delà de la transition vitreuse [51,54]. Cela est dû la plus grande mobilité moléculaire de la phase amorphe au-delà de  $T_g$ . Dans le cas du PVDF-TrFE, la  $T_g$  est à  $-30^\circ\text{C}$ , la polarisation est donc réalisée à température ambiante.

Tous les échantillons ont été soumis au même champ macroscopique de  $60 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Dans plusieurs études [118–121] les champs de polarisation sont supérieurs à  $80 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Toutefois l'ajout de particules métalliques augmente les pertes diélectriques et induit plus facilement des claquages dans les échantillons. Dans cette étude, nous n'avons pas dépassé  $60 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Au-delà de cette valeur, les échantillons ont systématiquement claqué rendant impossible l'analyse ME.

##### 1.1.2 Coefficients piézoélectriques

Les premières analyses ont été effectuées sur trois échantillons avec une même fraction volumique de nickel mais différentes morphologies de particules (et/ou facteur de forme). Les échantillons ont été polarisés dans les mêmes conditions ( $E_{\text{pol}}$ ,  $t_{\text{pol}}$ ,  $T_{\text{pol}}$ ) conformément à celles décrites précédemment.

La Figure 79 présente la valeur absolue des coefficients piézoélectriques  $d_{33}$ , de quatre échantillons multiferroïques mesurés à l'aide d'un piézomètre à une fréquence de 110 Hz pour une force de 0,25 N. Ces échantillons présentent une fraction volumique de 0,3% en particules métalliques dans une matrice polymère P(VDF-TrFE).

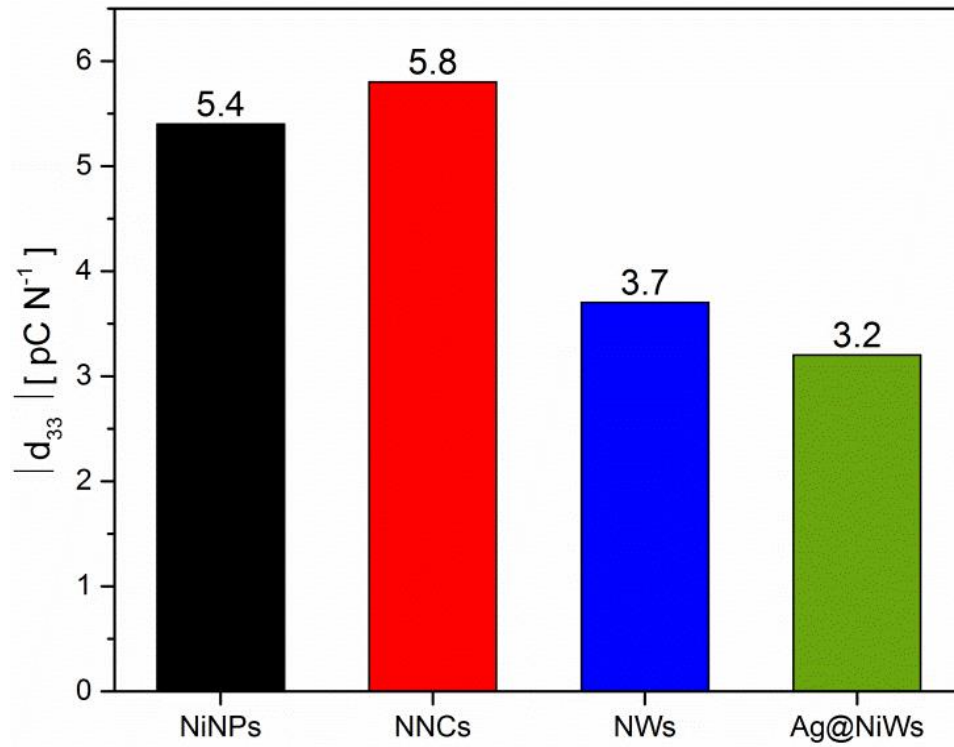


Figure 79 Coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  des différents composites P(VDF-TrFE)/ Ni

Les quatre composites possèdent une réponse électromécanique en dépit du champ de polarisation inférieur à celui rapporté dans la littérature. Les échantillons contenant les NiNPs et les NNCs montrent respectivement des valeurs de coefficients  $|d_{33}|$  très proches 5,4 pC.N<sup>-1</sup> et 5,6 pC.N<sup>-1</sup>. En revanche, le  $d_{33}$  décroît de façon importante, 3,4 pC.N<sup>-1</sup> pour le composite P(VDF-TrFE)/ NiNWs. La valeur est similaire pour le composite P(VDF-TrFE)/Ag@NiNWs.

La diminution importante du  $d_{33}$  par rapport à la valeur théorique du P(VDF-TrFE) s'explique par la présence des particules conductrices. Cet effet a déjà été rapporté dans des travaux précédents[52]. Ces particules conductrices génèrent des pertes diélectriques qui abaissent le champ apparent appliqué au composite. En comparaison avec des particules sphériques, le facteur de forme élevé de ces particules conductrices accentue les pertes diélectriques du fait de la proximité du seuil de percolation [4]. Un autre effet s'ajoute au précédent : la rigidification engendrée par le haut facteur de forme[122]. Le matériau se déforme moins générant moins de charge pour une contrainte donnée. Ces effets expliquent la forte décroissance du  $d_{33}$  pour les composites contenant les NiNWs et les Ag@NiNWs. Les valeurs de  $d_{33}$  sont proches car la fraction volumique ainsi que le facteur de forme de ces fils sont comparables.

## 1.2 Composites à matrice non électro-active

L'utilisation d'une matrice polymère piézoélectrique présente certains inconvénients comme une température de Curie basse et surtout un champ de polarisation élevé. Les composites hybrides PVDF $\alpha$  / NaNbO<sub>3</sub> constituent une alternative intéressante. En effet, le NaNbO<sub>3</sub> a l'avantage d'une T<sub>C</sub> élevée de 280°C et d'un faible champ coercitif de 3kV.mm<sup>-1</sup>.

### 1.2.1 Influence de la fraction volumique en NaNbO<sub>3</sub>

Les composites ont été mis en œuvre sous forme de films fins. Les échantillons sont polarisés sous un champ de 10 kV.mm<sup>-1</sup>. Le temps de polarisation des composites NaNbO<sub>3</sub> a été étudié dans des travaux précédents [22], il a ainsi été fixé à 25 minutes. La Figure 80 présente les coefficients d<sub>33</sub> des composites pour différentes fractions volumiques de NaNbO<sub>3</sub> pour les particules cubiques ainsi que pour les nano bâtonnets.

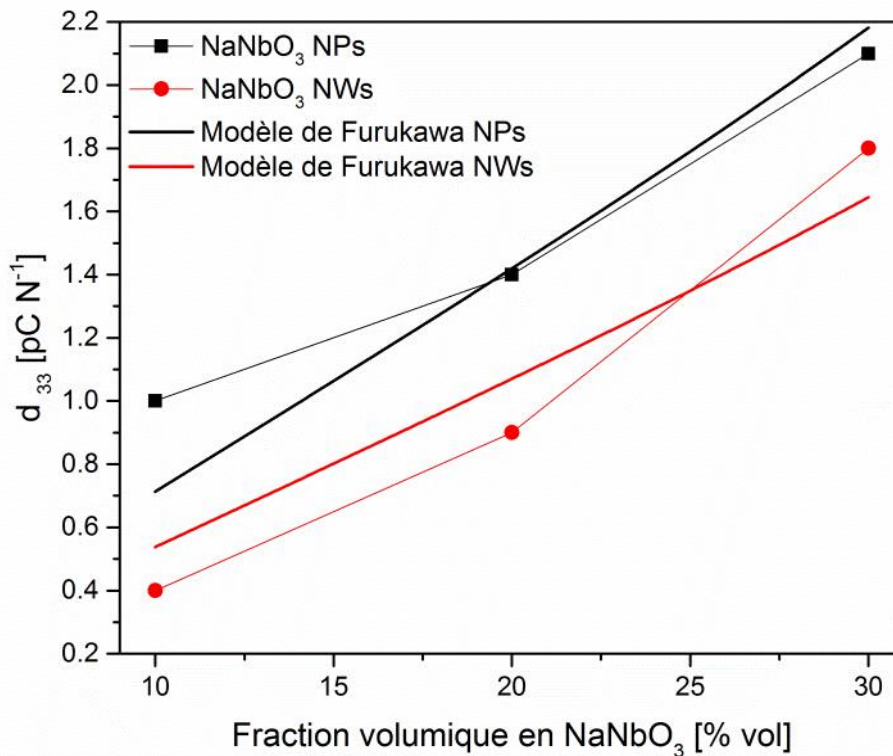


Figure 80 Coefficient piézoélectrique positifs des composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub> en fonction de la fraction volumique en NaNbO<sub>3</sub>

La réponse piézoélectrique des composites augmente avec la fraction volumique en particules ferroélectriques. Le modèle de Furukawa [123] prévoit l'évolution du d<sub>33</sub> pour un composite polymère/ céramique piézoélectrique en fonction de la fraction volumique en céramique, pour des morphologies sphériques. Cette évolution est décrite par l'équation 55

$$d_{33\text{ composite}} = \frac{15\phi}{(2 + 3\phi)(1 - \phi)} \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} d_{33\text{ NaNbO}_3} \quad (55)$$

Avec d<sub>33composite</sub> le coefficient piézoélectrique du composite,  $\phi$  la fraction volumique en NaNbO<sub>3</sub>,  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  les permittivités respectivement de la matrice  $\alpha$ -PVDF et du NaNbO<sub>3</sub> et d<sub>33 NaNbO<sub>3</sub></sub> le d<sub>33</sub> du NaNbO<sub>3</sub>.

Le résultat est représenté en lignes continues sur la figure 80. Pour les échantillons contenant des NPs le modèle décrit les points expérimentaux pour les taux de charges les plus importants tandis qu'il diverge à 10% vol. Dans le cas des NWs les valeurs expérimentales s'écartent du modèle.

Un ajustement paramétrique effectué à l'aide de l'équation 55 permet de calculer la valeur théorique du  $d_{33}$  des particules de  $\text{NaNbO}_3$ . Les particules cubiques présentent un  $d_{33}$  calculé de  $23 \pm 2$  pC  $\text{N}^{-1}$  tandis que les NWs présentent un  $d_{33}$  de  $18 \pm 2$  pC  $\text{N}^{-1}$ . Ces valeurs sont bien en dessous de celles rapportées dans la littérature qui oscillent entre 28 et 41 pour le  $\text{NaNbO}_3$  massif [56]. Notons d'abord que le faible nombre de points influe sur la valeur et induit une erreur sur l'ajustement du modèle. De plus, les composites n'ont pas été polarisés au maximum : le champ de polarisation appliqué n'était pas assez fort pour orienter tous les dipôles des particules de  $\text{NaNbO}_3$ . D'un point de vue expérimental, il n'a pas été possible d'aller au-delà du champ appliqué ( $5 \text{ kV m}^{-1}$ ) lors de cette étude en particulier avec les composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$  NWs. Ils ont en effet tendance à claquer plus facilement que les composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$  NPs.

Ces résultats nous conduisent à exclure les NWs comme phase piézoélectrique pour la réalisation des composites : ils présentent un  $d_{33}$  plus faible et favorisent le claquage. Les  $\text{NaNbO}_3$  NPs ont donc été choisies pour les composites à trois phases.

### 1.2.2 Influence des particules de nickel

L'introduction des particules de nickel permet la réalisation de composites multiferroïques. Les échantillons analysés dans cette partie présentent une fraction volumique en  $\text{NaNbO}_3$  de 20%. Pour les composites PVDF / Ni /  $\text{NaNbO}_3$  30% vol, la trop forte fraction volumique en céramique rend l'échantillon cassant et difficile à manipuler. Pour obtenir un couplage ME, il est nécessaire de polariser l'échantillon. De ce fait, la fraction volumique en nickel doit donc rester inférieure au seuil de percolation des NNCs (cf chapitre 4).

La Figure 81 présente l'évolution du coefficient  $d_{33}$  en fonction de la fraction volumique en nickel dans un composite de PVDF /  $\text{NaNbO}_3$  NPs à 20% vol.

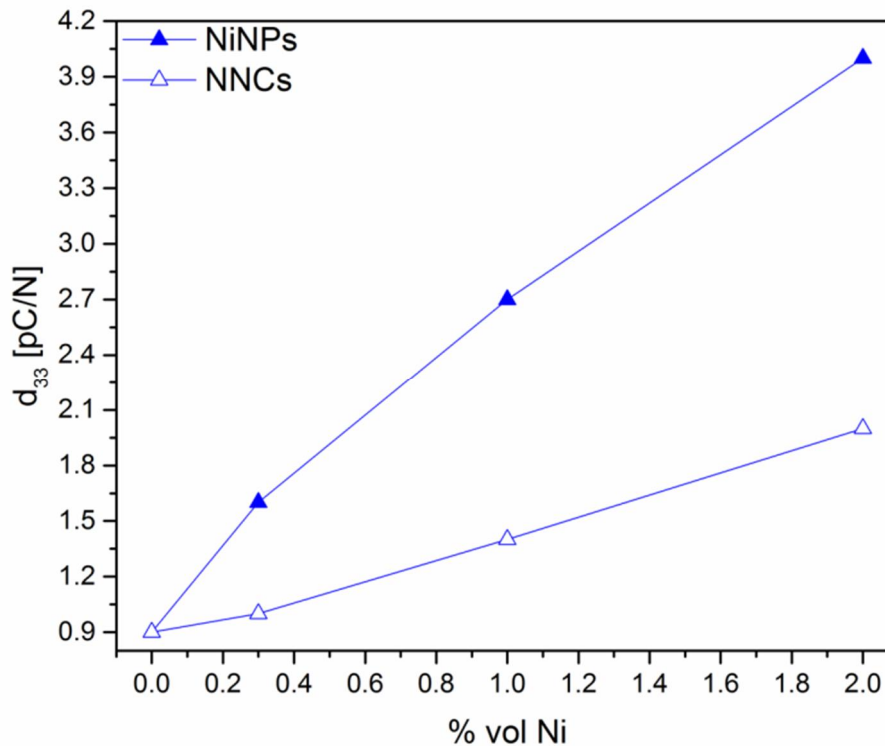


Figure 81 Coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  d'un composite PVDF / NaNbO<sub>3</sub> 20% vol Ni en fonction de la fraction volumique de nickel

L'introduction de nickel tant sous forme de particules sphériques que de nano chaînes a pour effet d'augmenter le coefficient  $d_{33}$ . L'effet est particulièrement significatif avec les particules sphériques qui permettent d'atteindre un  $d_{33}$  de 4,2 pC.N<sup>-1</sup> contre 1,9 pC.N<sup>-1</sup> avec la même fraction de NNCs. Dans les deux cas, cette augmentation est attribuée à l'augmentation du champ apparent appliqué des particules. La présence des particules conductrices augmente la permittivité du composite. Le champ électrique apparent  $E_C$  est défini comme suit

$$E_C = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_0 \varepsilon_{NaNbO_3}} E_0 \quad (56)$$

Avec  $\varepsilon$  la permittivité du composite,  $\varepsilon_{NaNbO_3}$  la permittivité de la céramique et  $E_0$  le champ électrique appliqué.

L'augmentation de la permittivité crée un champ électrique apparent pour les particules de NaNbO<sub>3</sub> plus fort d'où un  $d_{33}$  plus important pour un même champ de polarisation  $E_0$ . Cette augmentation du  $d_{33}$  inhérente aux particules conductrices a déjà été observée dans des composites PA / PZT / NTC[113]. C'est cet effet qui est responsable de la très forte augmentation du  $d_{33}$  dans les composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub> / NiNPs.

Dans les composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub> / NNCs, l'augmentation du  $d_{33}$  est produite par le même phénomène mais avec une augmentation moindre. L'inconvénient des NNCs est qu'elles rigidifient la matrice de façon plus marquée que les particules cubiques. Le composite est moins déformable ce qui, pour une contrainte équivalente, engendre une création de charge plus faible.

### 2 Couplage magnéto-électrique

#### 2.1 Protocole de mesure

Le dispositif a été décrit au chapitre 2. Les échantillons dont nous mesurons les propriétés magnétoélectriques sont ceux dont nous avons étudié les propriétés piézoélectriques précédemment.

L'appareil de mesure a nécessité une optimisation du rapport signal / bruit afin d'obtenir des mesures ME significatives. Les courants ME sont faibles : les bruits électriques peuvent suffire à les masquer. Dans les conditions de mesures représentatives, le bruit de fond (nommé ici « ligne de base ») a été déterminé grâce à un échantillon PVDF métallisé<sup>5</sup>.

Deux « lignes de base » ont été ainsi réalisées dépendant du paramètre étudié. L'une dépendant du champ magnétique continu ( $H_{DC}$ ) et la seconde de l'intensité du champ magnétique alternatif ( $H_{AC}$ ). Ces signaux de référence seront ensuite soustraits des signaux de mesure pour déterminer la composante magnétoélectrique.

#### 2.2 Composite P(VDF-TrFE)/Ag@NiNWs

Les composites P(VDF-TrFE)/Ag@Ni NWs sont élaborés selon le protocole décrit dans le chapitre 3. La fraction volumique en Ag@NiNWs est fixée à 0,3% i.e. en dessous du seuil de percolation électrique pour permettre leur polarisation. Cette partie présente les propriétés de couplage ME de ce type de composite.

##### 2.2.1 Influence du champ statique $H_{DC}$

Les premières analyses concernent l'influence du champ continu sur la réponse magnétoélectrique. Ces analyses sont menées pour une intensité de champ alternatif fixe de 8,5 Oe à une fréquence de 1kHz. L'intensité ME est mesurée en fonction de l'intensité du champ  $H_{DC}$ . Les résultats sont présentés sur la Figure 82.

---

<sup>5</sup> L'introduction d'une couche métallique dans un champ magnétique génère un courant potentiellement perturbateur.

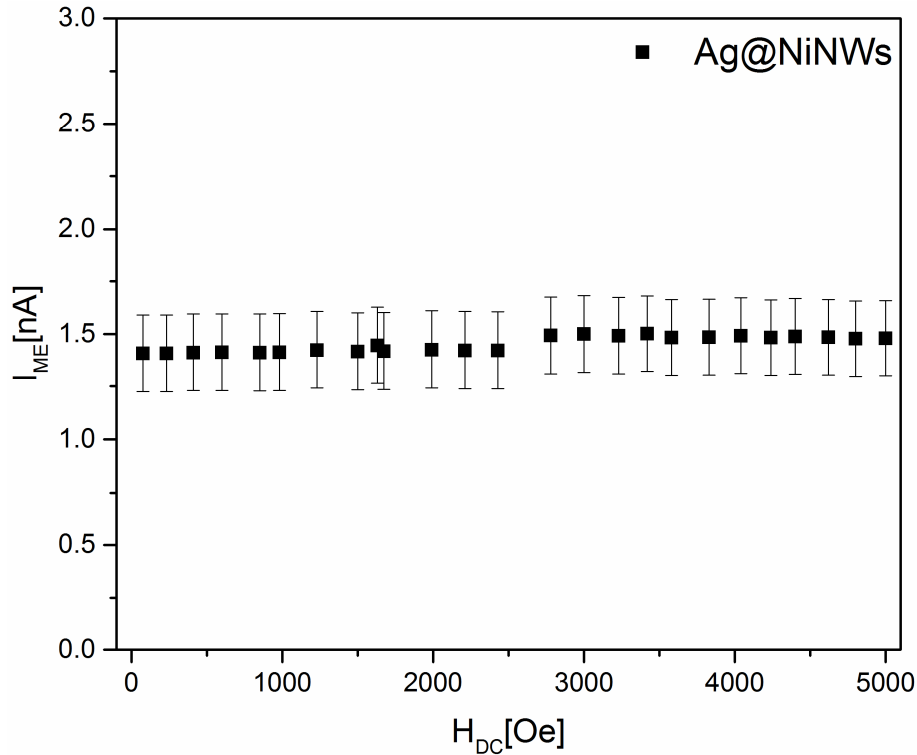


Figure 82 Evolution de la réponse  $I_{ME}$  des composites P(VDF-TrFE)/Ag@Ni 0,3% vol en fonction du champ continu  $H_{DC}$

L'intensité ME ne présente pas d'évolution significative en fonction de l'intensité du champ  $H_{DC}$ . En effet les mesures ont été effectuées pour  $H_{DC}$  supérieur au champ coercitif des composites ce qui a pour effet de permettre d'aligner au maximum les moments. Une fois les moments alignés, la valeur de  $I_{ME}$  ne dépend plus que de  $H_{AC}$  d'où l'absence d'évolution de  $I_{ME}$ .

### 2.2.2 Mesures en fonction de $H_{AC}$

L'évolution de la réponse  $I_{ME}$  des échantillons en fonction du champ  $H_{AC}$  permet de remonter au coefficient de couplage magnétoélectrique  $\alpha_{ME}$ . Les mesures représentées sur la Figure 83 montrent l'évolution de la réponse ME en fonction de l'intensité du champ magnétique  $H_{AC}$  pour l'échantillon P(VDF-TrFE)/0,3% Ag@NiNWs.

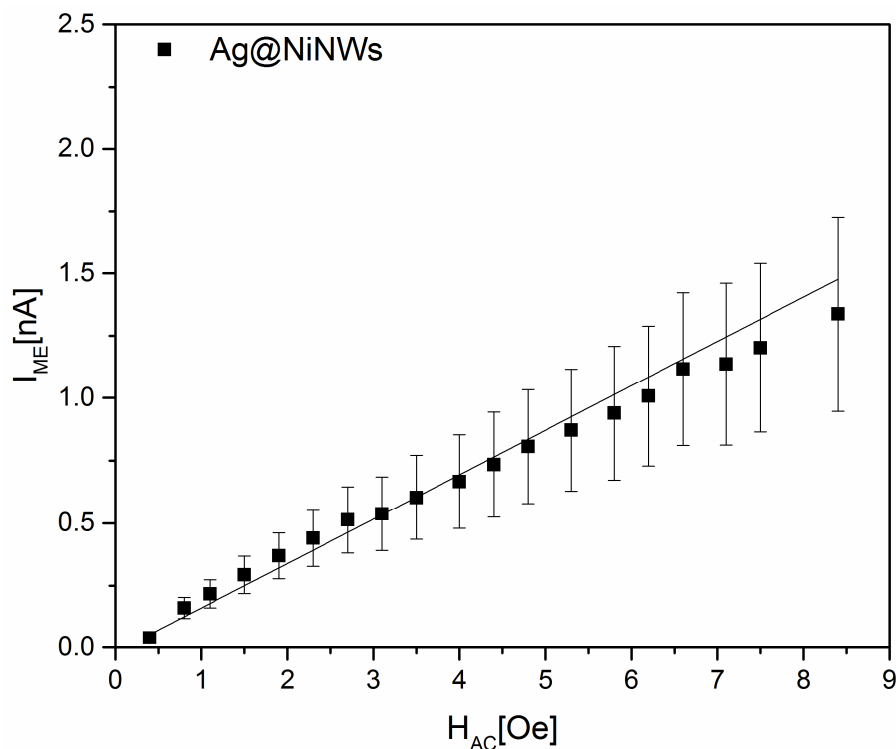


Figure 83 Intensité magnétoélectrique du composite PVDF-TrFE / Ag@NiNWs 0,3% volumique en fonction de l'intensité du champ  $H_{AC}$

L'évolution de  $I_{ME}$  montre une croissance linéaire avec l'intensité du champ alternatif  $H_{AC}$ . En d'autres termes, le coefficient quadratique  $\beta$  de l'équation 42 peut être négligé. Les valeurs de  $\alpha_p$  sont alors obtenues par régression linéaire comme montré dans l'équation 47. De là, sont calculés les valeurs de  $\alpha_{ME}$  par l'équation 48.

La valeur de  $\alpha_{ME}$  obtenue pour le composite P(VDF-TrFE)/0,3%Ag@Ni NWs est de  $1,8 \text{ V m}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ . Cette valeur est de l'ordre de grandeur des valeurs rapportées dans la littérature pour ce type de matériau[38] mais avec une plus faible fraction volumique en particules magnétiques

## 2.3 Composites P(VDF-TrFE) / Nickel

Les premiers composites que nous avons étudiés sont les composites P(VDF-TrFE) chargés en nickel. Ces mesures ont pour but d'obtenir une première approche sur l'influence du facteur de forme sur le couplage magnétoélectrique tout en ayant des éléments de comparaison avec la littérature.

### 2.3.1 Influence du champ statique $H_{DC}$

Le premier paramètre analysé est le champ statique  $H_{DC}$ . Ici le courant magnétoélectrique ( $I_{ME}$ ) est mesuré en fonction de l'intensité du champ statique. Le champ alternatif  $H_{AC}$  est fixé à 8,5 Oe et la fréquence à 1kHz. Cette fréquence est choisie pour éviter les perturbations électriques liées à l'alimentation électrique.



La Figure 84 présente l'évolution de la réponse magnétoélectrique pour les composites P(VDF-TrFE)/0,3% Ni avec les différentes morphologies de particules.

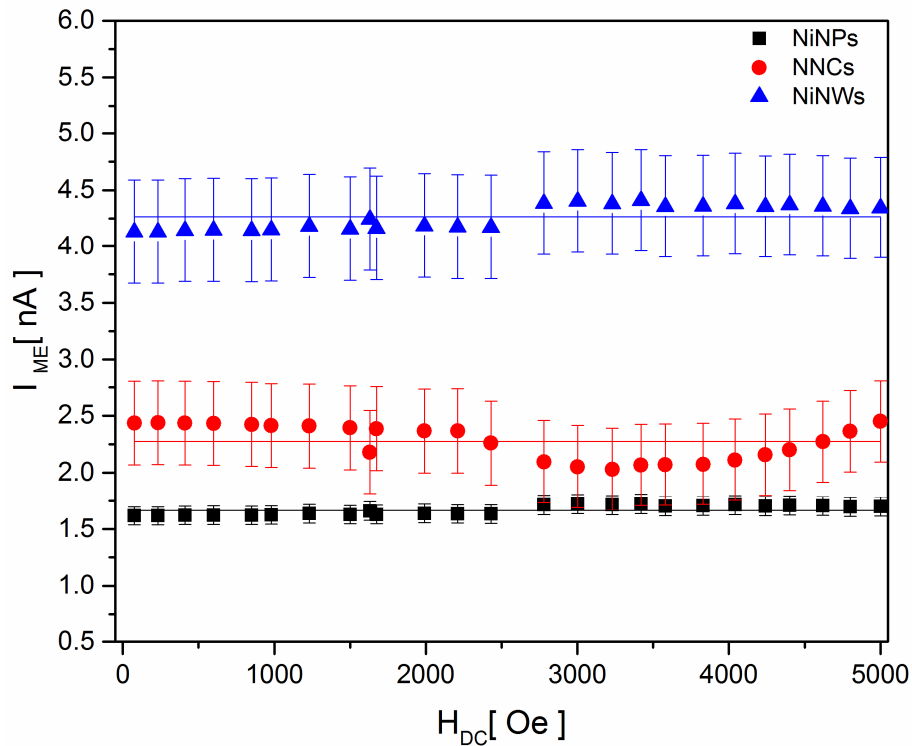


Figure 84 Evolution de la réponse  $I_{ME}$  des composites P(VDF-TrFE)/ Ni 0,3% vol en fonction du champ continu  $H_{DC}$

La Figure 84 montre un courant ME ne variant pas en fonction du champ  $H_{DC}$ . En effet le champ  $H_{DC}$  a pour effet d'orienter les moments selon une direction. Il est nécessaire que  $H_{DC}$  soit supérieur à  $H_C$ . Les mesures suivantes sont effectuées à un champ de 4000 Oe.

### 2.3.2 Mesures en fonction de $H_{AC}$

#### 2.3.2.a Influence de la fraction volumique

La Figure 85 représente l'évolution de la réponse magnétoélectrique pour les composites PVDF-TrFE chargés à 0,3 %vol, 1 %vol et 2%vol en NiNPs.

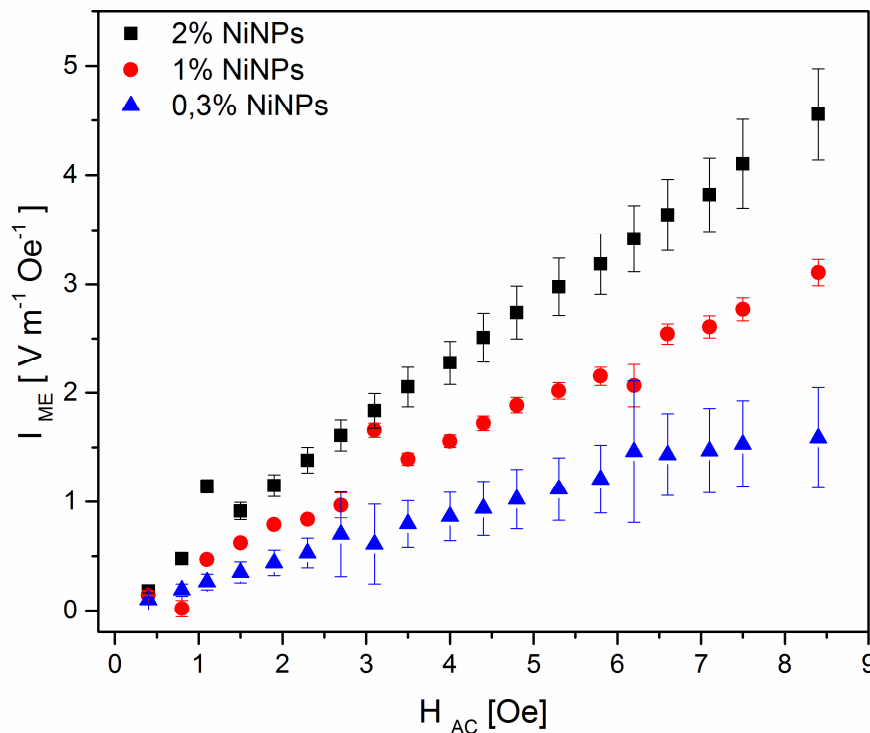


Figure 85 Intensité magnétoélectrique des composites PVDF-TrFE / NiNPs pour différentes fractions volumiques en fonction de l'intensité du champ  $H_{AC}$

Les mesures du courant ME montrent une augmentation linéaire avec le champ  $H_{AC}$ . L'augmentation de la fraction volumique de nickel entraîne une augmentation de la réponse maximale de 1,6 nA pour 0,3 % vol à 4,6 nA pour 2% vol. Ce résultat s'explique par des contraintes plus importantes dans la matrice lorsque celle-ci contient une plus grande quantité d'élément magnétique. La Figure 85 montre une augmentation linéaire de la réponse ME avec l'intensité du champ alternatif  $H_{AC}$ . Tous les échantillons analysés présentent une réponse ME malgré la faible fraction volumique de phase magnétique. L'ajustement linéaire des points de mesure montre une bonne cohérence pour les différentes fractions volumiques. Cette évolution reflète bien le caractère magnétoélectrique des échantillons. Les coefficients ainsi obtenus sont transcrits sous forme d'histogrammes et présentés dans la Figure 86.

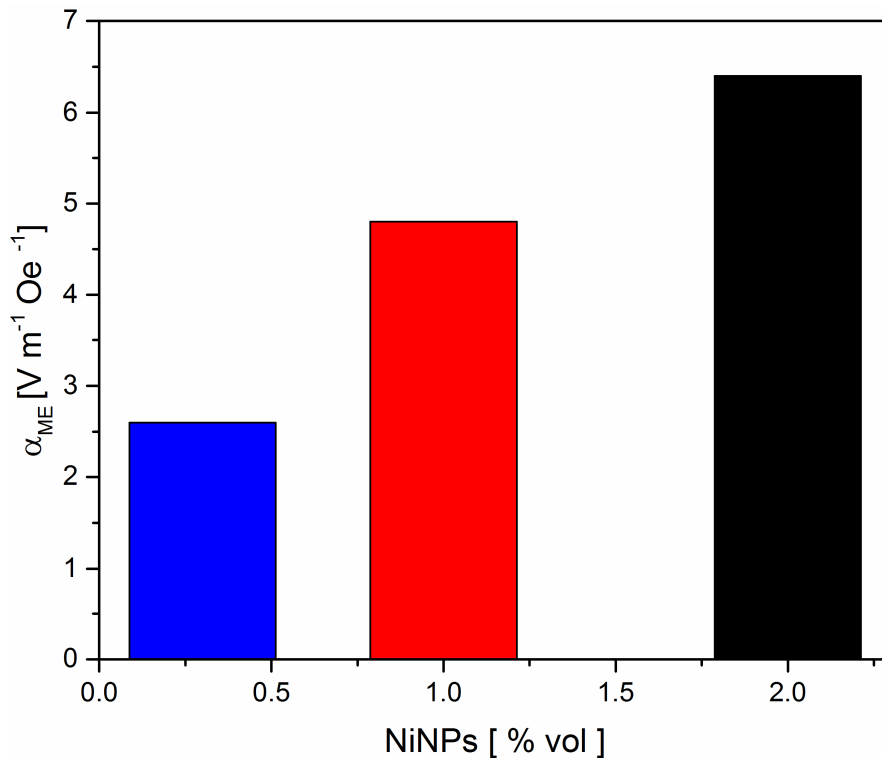


Figure 86 Coefficients ME des composites P(VDF-TrFE)/NiNPs à différentes fractions volumiques de nickel

Les valeurs de  $\alpha_{ME}$  obtenues confirment ce qui a été observé sur les courbes d'intensité. L'augmentation de la fraction volumique en nickel conduit bien à une augmentation de l'efficacité du couplage magnétoélectrique.

Cette augmentation de la réponse ME avec la proportion de phase magnétique a été reportée dans la littérature pour des composites à matrice électroactive chargés en ferrite. [124]. Les performances magnétiques des ferrites étant inférieures à celles du nickel, des performances des composites analogues sont atteintes mais pour des charges plus élevées.

### 2.3.2.b Influence du facteur de forme

La mesure de  $I_{ME} = f(H_{AC})$  nous permet d'obtenir la valeur de  $\alpha_P$  et donc de  $\alpha_{ME}$ . Ces mesures sont effectuées sur les composites chargés à 0,3%. La Figure 87 montre l'évolution d' $I_{ME}$  pour les composites chargés à 0,3% vol en fonction du facteur de forme. Les réponses mesurées pour tous les composites présentent toutes une augmentation linéaire avec l'intensité du champ  $H_{AC}$ . Cette linéarité permet d'appliquer l'équation 47 pour remonter à  $\alpha_P$ .

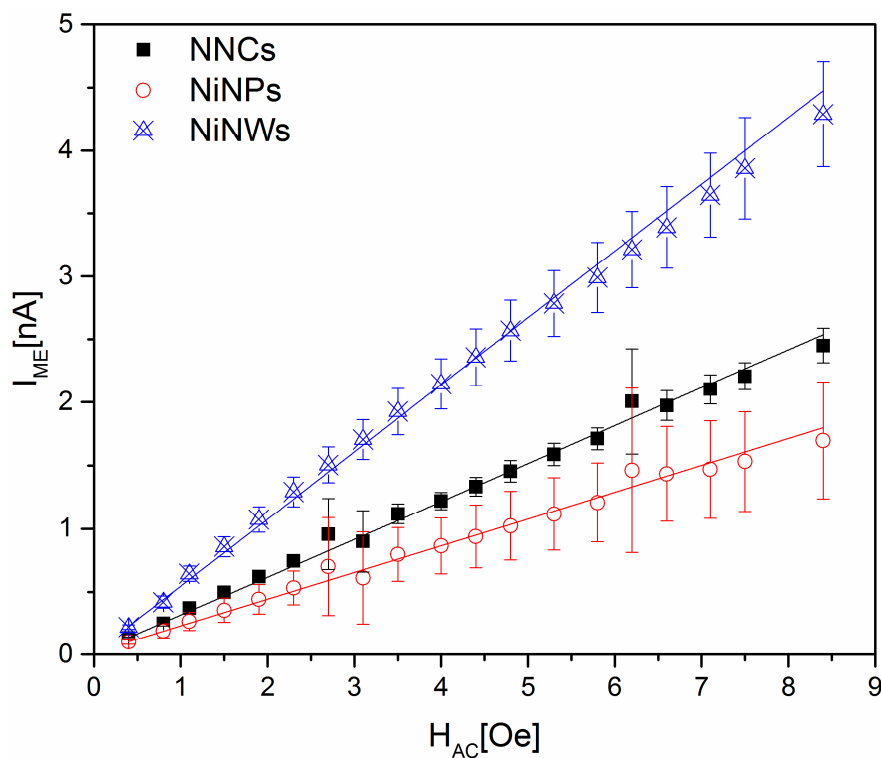


Figure 87 Intensité magnétoélectrique des composites P(VDF-TrFE) / Ni à 0,3% vol en fonction du champ alternatif  $H_{AC}$

Les coefficients  $\alpha_{ME}$  sont calculés comme précédemment et sont reportés sous forme d'histogramme sur la Figure 88

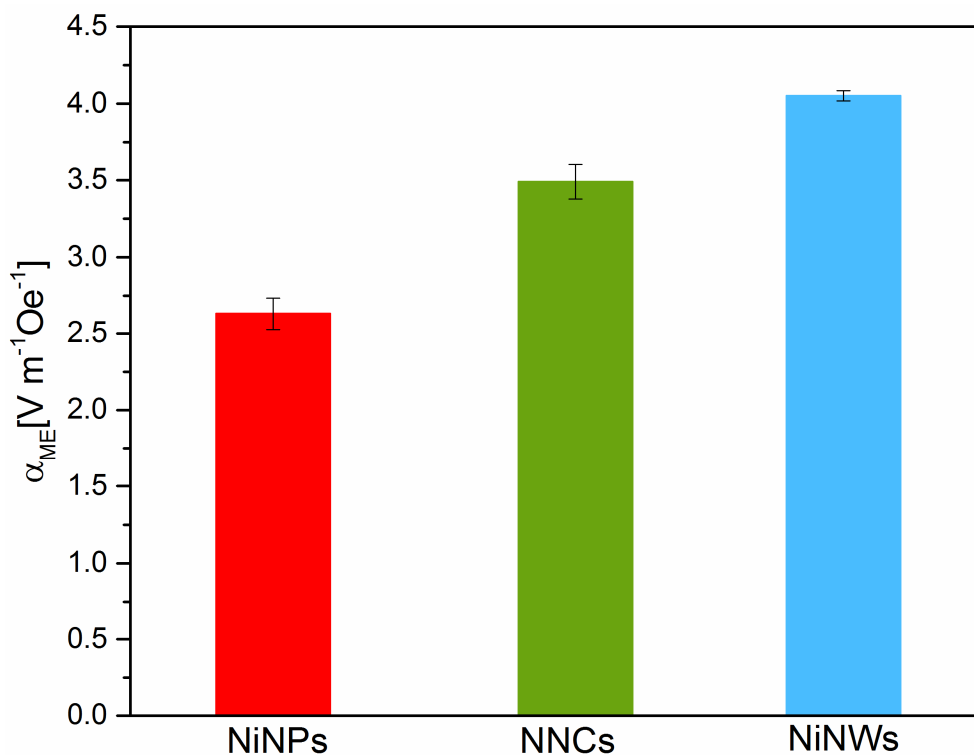


Figure 88 Coefficients  $\alpha_{ME}$  des composites P(VDF-TrFE)/ Ni à 0,3 vol en fonction du facteur de forme

Les valeurs rapportées sur la Figure 88 montrent une augmentation de la réponse ME avec l'augmentation du facteur de forme des particules de nickel pour atteindre  $4,1 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  avec les NiNWs. La valeur est alors du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature pour des composites hybrides à plus forte proportion en phase magnétique [38,48]. L'augmentation de la valeur de couplage avec le facteur de forme s'explique par l'amélioration des propriétés magnétiques inhérente au facteur de forme. Les NNCs permettent ainsi d'obtenir une aimantation trois fois supérieure à celle observée avec les NiNPs ( $1,5$  contre  $0,45 \text{ emu.g}^{-1}$ ) pour un coefficient  $d_{33}$  quasiment identique. Il est important de souligner que les fractions volumiques sont inférieures à celles de la littérature sur les composites hybrides, montrant ainsi qu'un facteur de forme plus important permet d'améliorer le couplage magnétoélectrique dans ces composites.

## 2.4 Composites PVDF / $\text{NaNbO}_3$ / Ni

### 2.4.1 Mesures en fonction du champ constant $H_{DC}$

Les échantillons étudiés dans cette partie sont les mêmes que ceux présentés dans la partie 2.2.2. Ces échantillons sont analysés après l'étape de polarisation.

Le courant magnétoélectrique ( $I_{ME}$ ) est mesuré en fonction de l'intensité du champ statique pour les composites à trois phases PVDF /  $\text{NaNbO}_3$  NPs 20% vol / Ni 0,3%.vol. Les deux morphologies NiNPs et NNCs sont analysées. Le champ alternatif  $H_{AC}$  est fixé à  $8,5 \text{ Oe}$  et la fréquence à  $1 \text{ kHz}$ . Cette fréquence est choisie pour éviter les perturbations électriques liées à l'alimentation électrique. La Figure 89 présente l'évolution de la réponse ME en fonction du champ magnétique statique.

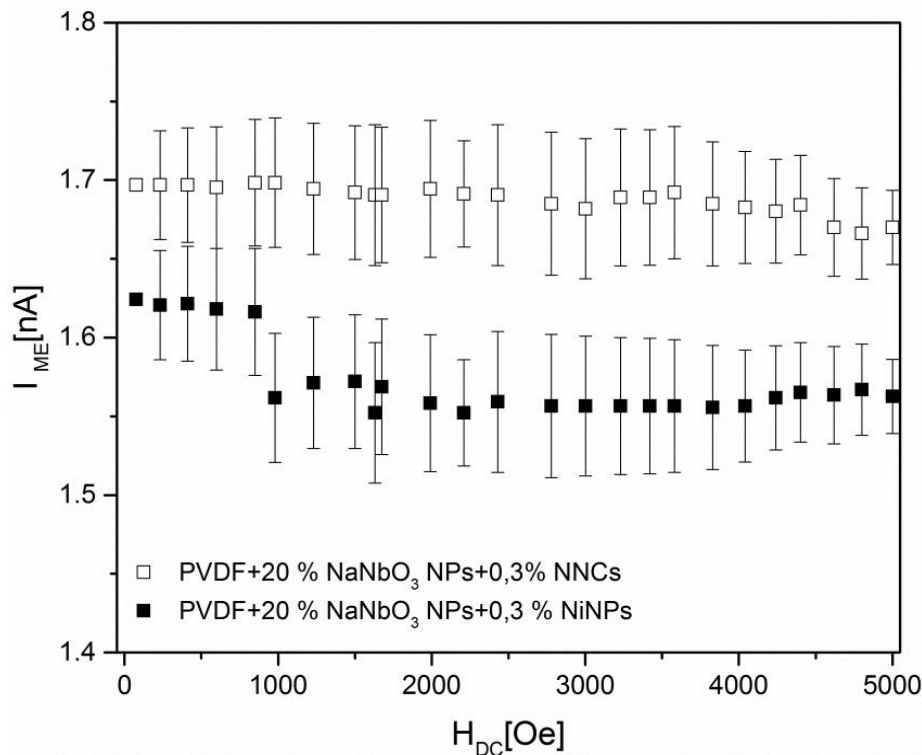


Figure 89 Evolution de la réponse ME des composites à trois phases PVDF /  $\text{NaNbO}_3$  NPs 20% / Ni 0,3%

De même que lors de l'analyse des composites P(VDF-TrFE), la réponse ME des composites ne varie pas de façon significative en fonction du champ  $H_{DC}$ . Afin de nous placer dans les mêmes conditions de  $H_{DC}$  que pour les composites à matrice électro-active,  $H_{DC}$  est également fixé à 4 kOe pour les échantillons à trois phases lors des mesures de la réponse ME en fonction du champ alternatif  $H_{AC}$ .

### 2.4.2 Mesures en fonction du champ constant $H_{AC}$

La Figure 90 présente l'évolution du courant ME des échantillons en fonction de l'intensité du champ alternatif  $H_{AC}$ .

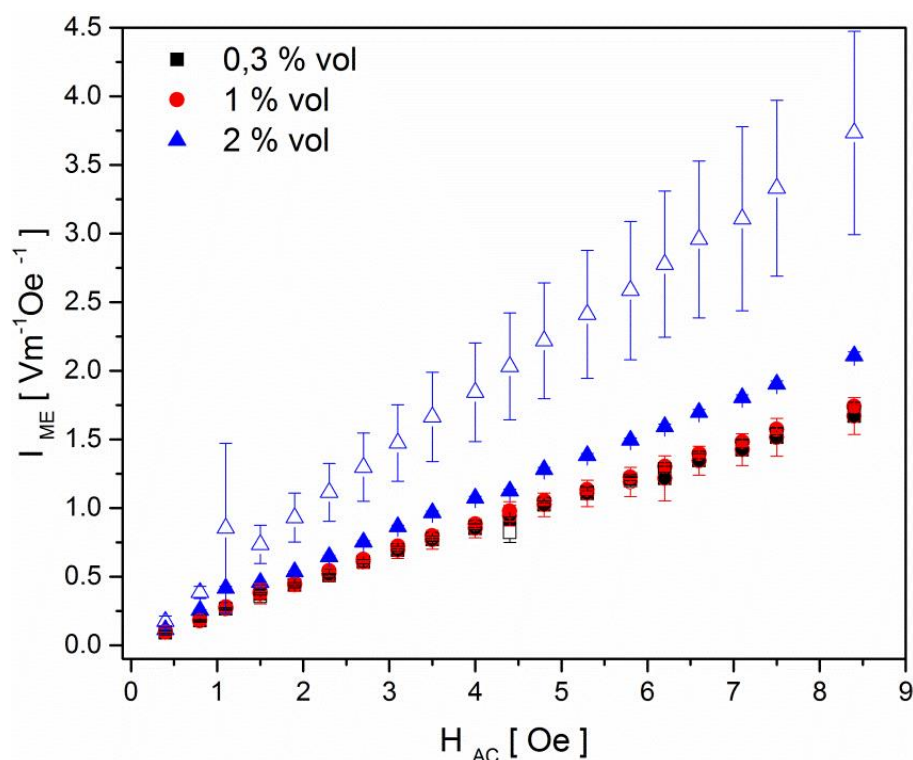


Figure 90 Evolution de l'intensité ME en fonction du champ alternatif pour les composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub> / NiNPs (symboles pleins) et PVDF / NaNbO<sub>3</sub> / NNCs (symboles creux)

La Figure 90 montre une évolution linéaire de la réponse magnétoélectrique pour les 6 échantillons. La valeur maximale est mesurée pour l'échantillon contenant 2% vol de NiNPS avec 3,6 nA tandis que le composite contenant 2% vol de NNCs n'atteint que 1,9 nA. Les réponses mesurées pour les autres composites présentent des valeurs très proches les unes des autres. Contrairement aux échantillons à matrice P(VDF-TrFE), le facteur de forme des NNCs n'améliore pas de façon significative les propriétés de couplage. Les courants  $I_{ME}$  mesurés sont dans l'ensemble plus bas que ceux obtenus avec les composites à matrice P(VDF-TrFE). L'évolution linéaire permet comme précédemment de calculer les coefficients magnétoélectriques  $\alpha_{ME}$  par l'équation 49.

La Figure 91 représente sous forme d'histogramme les valeurs des coefficients  $\alpha_{ME}$  des composites PVDF / NaNbO<sub>3</sub> / Ni.

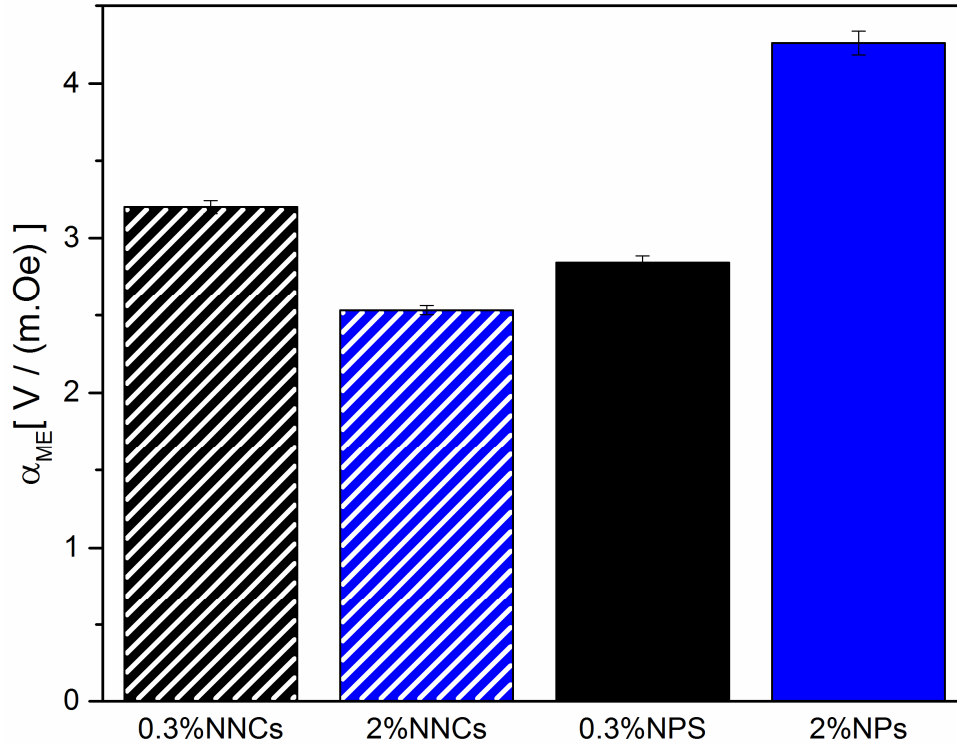


Figure 91 Coefficients magnétoélectriques  $\alpha_{ME}$  pour les composites PVDF /  $\text{NaNbO}_3$  / Ni

Les valeurs de  $\alpha_{ME}$  présentées sur la Figure 91 montrent que le coefficient de couplage le plus élevé est obtenu pour 2% vol de NiNPs avec  $4,3 \text{ Vm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ . Contrairement aux échantillons précédents, l'emploi de particules à facteur de forme plus important n'optimise pas le couplage ME. Lorsque la fraction volumique de NNCs augmente de 0,3 à 2% le coefficient  $\alpha_{ME}$  baisse de façon importante. A l'approche du seuil de percolation électrique, la permittivité électrique augmente ce qui induit la baisse du couplage.

Pour les NiNPs, le seuil de percolation est très supérieur à 2%. Donc la permittivité reste stable. Par contre,  $d_{33}$  augmente de façon significative permettant l'obtention d'une  $I_{ME}$  bien plus grande ce qui conduit à une augmentation de  $\alpha_{ME}$ . Ainsi, pour 2% de NiNPs, le coefficient magnétoélectrique atteint des valeurs analogues à celles obtenues avec les composites à deux phases.

### 3 Discussion

#### 3.1 Couplage électromécanique

Les analyses menées sur différents matériaux piézoélectriques ont montré des valeurs de coefficients piézoélectriques du même ordre de grandeur. Toutefois, les conditions de polarisation se sont avérées bien plus difficiles pour la matrice P(VDF-TrFE). Les composites à trois phases (PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Ni) ont pu être polarisés sous un champ moindre en raison d'un champ de polarisation bien inférieur. Cela permet de polariser des composites présentant des fractions volumiques bien plus importantes en particules magnétique sans qu'un claquage se produise. Cela représente un grand intérêt pour les applications des matériaux étudiés. De plus les températures de Curie des céramiques sont plus élevées que

celles du P(VDF-TrFE) ce qui élargie le champ des applications possible en plus d'ouvrir la possibilité d'obtenir un couplage électromécanique dans des matrices hautes performances.[125].

### 3.2 Couplage magnétoélectrique

Les premières analyses menées sur les composites P(VDF-TrFE)/Ag@Ni NWs ont montré l'existence d'un couplage ME significatif de  $1,8 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  malgré une faible fraction volumique en particules magnétique. A fractions volumiques identiques, les composites P(VDF-TrFE)/ Ni ont tous montré, indépendamment de la morphologie des particules, des valeurs de couplages supérieures allant de 2,6 à 4,1  $\text{V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ . Cet écart de valeur trouve sa cause dans la nature des particules. En effet, les Ag@NiNWs ne sont pas constitués exclusivement de nickel ce qui a pour effet de diminuer les propriétés d'aimantation de celles-ci. Les analyses SQUID ont montré une aimantation des particules ainsi que des composites bien plus faibles que pour les composites P(VDF-TrFE)/Ni.

Le coefficient de couplage maximal est atteint pour le composite PVDF / NaNbO<sub>3</sub> / 2% NiNCs avec un  $\alpha_{\text{ME}} = 4,3 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ ; la seconde valeur la plus élevée est obtenue pour l'échantillon contenant les NiNWs dans une matrice P(VDF-TrFE) avec  $\alpha_{\text{ME}} = \text{V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ . Notons toutefois que, pour les composites à matrice active, la fraction volumique en nickel est plus faible (0,3% contre 2%).

Cette meilleure efficacité a pour cause une meilleure homogénéité des composites à matrice P(VDF-TrFE). L'avantage est que les particules magnétiques génèrent une contrainte directement sur la phase piézoélectrique car celle-ci est la matrice. Dans le cas du composite à trois phase la contrainte générée de façon similaire mais elle est transmise par la matrice aux particules piézoélectriques de façon moins homogène.

Les composites à deux phases à matrice P(VDF-TrFE) permettent d'obtenir un signal ME plus important avec un minimum de charge pour des applications à température inférieure à la T<sub>C</sub> de la matrice. Les composites trois phases présentent l'avantage d'une plus large gamme d'utilisation en température. Dans ce cas, c'est la matrice qui est le facteur déterminant avec sa température de fusion comme limite.

La Figure 92 regroupe les différentes valeurs de  $\alpha_{\text{ME}}$  reportées de la littérature et les valeurs issues de cette étude. En hachures obliques sont représentés les matériaux à matrice polymère issus de la littérature, en couleur unie sont présentés nos mesures, en hachures horizontales les composites laminés et en hachures quadrillées est représenté un composite purement céramique.



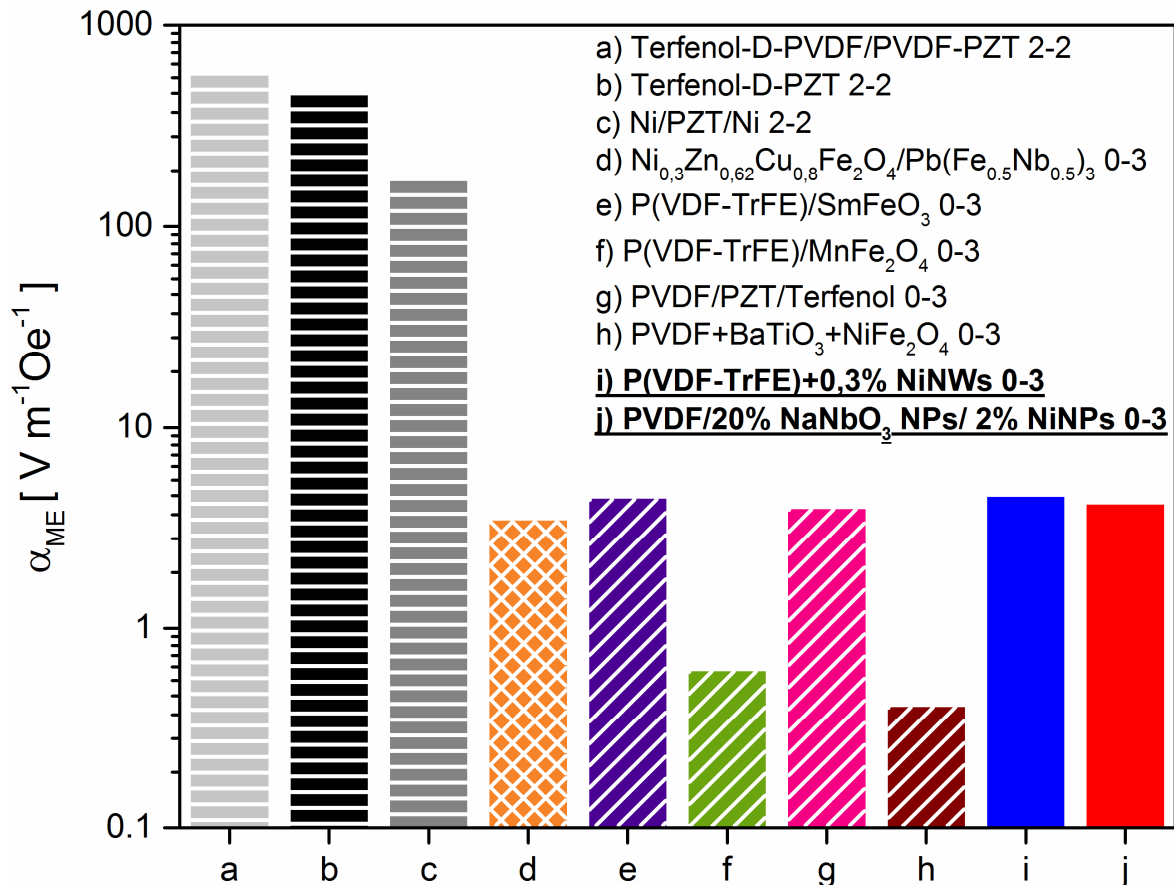


Figure 92 Coefficients magnétoélectriques de différents composites issues de la littérature [41,42,53,57-59,126] et de cette étude

De par la nature des constituants et leur géométrie, les **composites multicouches** possèdent des couplages importants avec des coefficients supérieurs à  $500 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  (a, b, c) [127]. Ils sont par contre difficiles à mettre en œuvre et fragiles.

Les composites à matrice polymère électroactive précédemment étudiés contenant différentes ferrites montrent des couplages bien plus faibles, de l'ordre de 100 fois inférieures. Les composites à matrice P(VDF-TrFE) présentent des couplages compris entre  $5$  et  $0,5 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  (e, f). Les échantillons étudiés ici se situent dans la partie haute de cette fourchette avec un coefficient de  $4,2 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  malgré la faible fraction volumique en nickel. Toutefois le facteur de forme des particules magnétiques permet d'accroître ce couplage et de compenser cette faible fraction volumique. Les propriétés de résilience et de souplesse apportées par la matrice sont ainsi préservées.

Les premiers composites à matrice non électroactive PVDF/ PZT/ Terfenol (g) réalisés par Nan et al [53] ont un coefficient de couplage de  $4,4 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ . Les formulations sans plomb et sans terre rare PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (h) présentent un couplage plus faible avec un  $\alpha_{ME}$  de  $0,41 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ .

Dans cette étude, nous avons obtenu un composite à trois phases à matrice  $\alpha$ -PVDF avec une phase piézoélectrique sans plomb et une phase magnétique sans terre rare présentant

## Chapitre 5 : Propriétés de couplages

---

une valeur de couplage similaire de  $4,2 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  (j). Nous avons réussi à produire un couplage similaire par une dispersion homogène des particules. La fraction volumique reste assez faible pour permettre de garder la souplesse et la résilience de la matrice.

La comparaison des valeurs de couplage obtenues dans ce travail avec celles de la littérature confirme les hypothèses émises plus haut. Les composites P(VDF-TrFE) permettent l'obtention d'un couplage significatif de façon relativement simple. Ils nécessitent toutefois un protocole de polarisation plus difficile et leur température d'utilisation est plus basse. Les composites à trois phases présentent des valeurs de couplages inférieures mais ils présentent l'avantage d'être facilement polarisables et de pouvoir être utilisés avec différentes matrices pour des applications à plus hautes températures.

# Conclusion Générale

---

Les **composites hybrides à matrice polymère** présentent plusieurs avantages en comparaison des composites inorganiques : ils sont plus faciles à mettre en œuvre, présentent une plus faible densité et une bien meilleure résilience. L'objectif de cette étude est de proposer des composites hybrides avec un couplage magnétoélectrique significatif à température ambiante. Deux concepts ont été analysés :

Des composites à « deux phases » : matrice piézoélectrique (PVDF-TrFE 70-30) et nanoparticules ferromagnétiques.

Des composites à « trois phases » : matrice non électroactive (PVDF- $\alpha$ ), nanoparticules ferroélectriques ( $\text{NaNbO}_3$ ) et nanoparticules ferromagnétiques.  $\text{NaNbO}_3$  a été choisi parmi les céramiques sans plomb pour sa haute température de Curie. Le nickel a été sélectionné comme phase ferromagnétique ; il a l'avantage de permettre la réalisation de nanoparticules de différents facteurs de forme (sphères NNPs, nanochaînes NNCs, nano fils).

Les **particules de nickel** ont été obtenues par réduction polyol. Le système de réduction a montré une grande robustesse permettant le recouvrement de nanofils d'argent ou bien la croissance de particules de nickel à partir de germes cristallins de ruthénium. Le recouvrement des fils d'argent conduit à la formation d'une couche de 50 nm de nickel de structure cubique. Ce protocole a permis d'obtenir des particules magnétiques à haut facteur de forme (250). Pour le nickel seul, le système de réduction montre un excellent rendement. Pour obtenir un **facteur de forme important (100)** il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique continu qui permet la croissance préférentielle dans une direction. Les nanochaînes NNCs ainsi élaborées présentent un caractère polycristallin.

Les propriétés magnétiques des différentes particules ont été mesurées avec un magnétomètre SQUID. Le facteur de forme a un effet positif sur ces propriétés avec une augmentation du champ coercitif et de l'aimantation rémanente qui atteignent respectivement 163 Oe et 10,8 emu  $\text{g}^{-1}$  pour les nano chaînes.

Les **particules céramiques de  $\text{NaNbO}_3$**  ont été obtenues par synthèse hydrothermale. Cette méthode permet l'obtention de particules de morphologies contrôlées selon les paramètres de cristallo-génèse. Du pentoxide de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) est introduit dans un autoclave dans de la soude concentré à 182°C. Après 2h de réaction, des nanofils ont été obtenus avec une longueur moyenne de 2,8 $\mu\text{m}$  et un diamètre moyen de 220nm. Après 8h de réaction les particules de  $\text{NaNbO}_3$  obtenues présentent une géométrie cubique et une taille moyenne d'un micron. Ce sont ces dernières qui ont été retenues pour la mise en œuvre des composites ME à trois phases.

La **structure physique** de la matrice PVDF reste inchangée indépendamment de la fraction volumique en NNCs jusqu'à 8% vol. Le taux de cristallinité de la matrice reste stable autour de 34 %. Par contre, l'introduction de  $\text{NaNbO}_3$  va provoquer une décroissance de la cristallinité pour les taux volumiques supérieurs à 10%. Le seuil de percolation électrique des nanochaînes dans le PVDF se produit pour une fraction volumique de 2,23% et le facteur de

## Conclusion générale

---

forme apparent est d'environ 80. Cette valeur est en accord avec celle déduite de l'analyse des images de microscopie électronique.

**L'analyse des modes de relaxation** de la matrice PVDF pour des composites PVDF/Ni sous le seuil de percolation a montré que les nano chaînes n'induisent pas de modification importante sur les modes de relaxation. Des mesures similaires ont été menées sur les composites PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Ni et n'ont pas montré d'influence de la fraction volumique en nickel sur les relaxations diélectriques.

Les **propriétés magnétiques** des composites avec une fraction volumique de 2% en particules ferromagnétiques ont été analysées. L'aimantation décrit une boucle d'hystérésis démontrant ainsi le caractère ferromagnétique des composites. L'effet du facteur de forme a été mis en évidence avec une augmentation de l'aimantation rémanente et du champ des échantillons contenant les nanochaines et les nanofils de Ag@Ni. Ces valeurs atteignent respectivement  $1,48 \text{ emu g}^{-1}$  et  $210 \text{ Oe}$  dans le sens transversal pour les composites PVDF/nanochaines de nickel.

Les **propriétés piézoélectriques** ont été mesurées sur piézomètre ; elles sont caractérisées par le coefficient de couplage électromécanique  $d_{33}$ . Les composites contenant des nanoparticules  $\text{NaNbO}_3$  cubiques ont montré un coefficient maximal pour une fraction volumique de 30% avec un coefficient de couplage de  $2,3 \text{ pC N}^{-1}$ . Pour la même fraction volumique, les composites contenant des bâtonnets de  $\text{NaNbO}_3$  ont un coefficient de  $1,6 \text{ pC N}^{-1}$ . Ces mesures ont orienté le choix de la morphologie vers les **particules cubiques de  $\text{NaNbO}_3$**  pour leur plus haut  $d_{33}$ . L'introduction de nickel dans un composite PVDF/ $\text{NaNbO}_3$  20% a pour effet d'augmenter les valeurs du coefficient  $d_{33}$  avec la fraction volumique de nickel. Le coefficient maximum ( $4,6 \text{ pC N}^{-1}$ ) est atteint pour une fraction volumique de 2% avec NiNPs alors que ce coefficient reste plus faible ( $1,8 \text{ pC N}^{-1}$ ) pour les NNCs.

Le **coefficient magnétoélectrique** a été mesuré dans chacun des échantillons avec un banc de mesure mis au point au cours du travail de thèse. **les échantillons à deux phases / matrice P(VDF-TrFE)** ont été étudiés avec une fraction volumique de 0,3% en particules ferromagnétiques. Ces différentes particules présentaient différents facteurs de forme. Les analyses montrent qu'un facteur de forme élevé favorise le couplage ME avec important coefficient de couplage  $\alpha_{\text{ME}}$  atteignant  $4,2 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ . Les valeurs rapportées dans la littérature sont du même ordre de grandeur mais pour des fractions volumiques supérieures de particules magnétiques. Ces résultats confortent l'intérêt d'utiliser des particules à haut facteur de forme pour optimiser le couplage magnétoélectrique ;

Les études de magnétoélectricité effectuées sur les **composites à trois phases / matrice PVDF $\alpha$**  ont mis en évidence l'existence d'un tel couplage. Le facteur de forme a un effet positif pour des fractions volumiques en particules de nickel très inférieures au seuil de percolation (0,3% volumique). L'échantillon contenant les NNCs présente un  $\alpha_{\text{ME}}$  de  $3,2 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  tandis que celui contenant les NiNPs présente un  $\alpha_{\text{ME}}$  inférieur de  $2,8 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ . Cette amélioration est similaire à celle observée dans les composites à deux phases. Toutefois

pour des fractions volumiques proches du seuil de percolation, l'augmentation des pertes électriques liées au facteur de forme des NNCs devient trop importante conduisant à un affaiblissement des propriétés de couplage magnétoélectriques avec un  $\alpha_{ME}$   $2,5 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  pour l'échantillon à 2% volumique en NNCs. Dans le cas des NNPs, le seuil de percolation est très supérieur à 2% ; le module du composite reste faible et le coefficient  $d_{33}$  élevé. Ainsi, la valeur du coefficient de couplage  $\alpha_{ME}$  ( $4,1 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ ) est comparable à celle obtenue pour les composites à matrice électroactive.

Les résultats obtenus lors de cette étude ouvrent de nombreuses **perspectives de recherche**. Les travaux ont été réalisés sur une gamme relativement restreinte de compositions aussi serait-il pertinent d'étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés de couplage. Pour améliorer la compréhension du phénomène de couplage transduction/magnétostriction, il serait intéressant d'effectuer des analyses locales telles que la microscopie à force atomique (AFM) / microscopie à force piézoélectrique (PFM).

Avec les composites à trois phases, l'utilisation de nouvelles matrices polymères hautes performances est envisageable pour des applications dans le domaine aéronautique ou spatial où des dispositifs légers avec mémoire à quatre états logiques peuvent avoir un intérêt.

Du fait de leur résilience, ces composites hybrides à matrice polymère devraient permettre d'étendre la gamme des applications magnétoélectriques a des environnements plus sévères au niveau des contraintes mécaniques.



## Références Bibliographiques

---

- [1] Bedel V, Lonjon A, Dantras É and Bouquet M 2018 Influence of silver nanowires on thermal and electrical behaviors of a poly(epoxy) coating for aeronautical application: Influence of silver nanowires on thermal and electrical behaviors of a poly(epoxy) coating for aeronautical application *Journal of Applied Polymer Science* **135** 46829
- [2] Lonjon A, Laffont L, Demont P, Dantras E and Lacabanne C 2009 New Highly Conductive Nickel Nanowire-Filled P(VDF-TrFE) Copolymer Nanocomposites: Elaboration and Structural Study *The Journal of Physical Chemistry C* **113** 12002–6
- [3] Cortes L Q, Lonjon A, Dantras E and Lacabanne C 2014 High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties *Journal of Non-Crystalline Solids* **391** 106–11
- [4] Rivière L, Lonjon A, Dantras E, Lacabanne C, Olivier P and Gleizes N R 2016 Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites *European Polymer Journal* **85** 115–25
- [5] Lonjon A, Laffont L, Demont P, Dantras E and Lacabanne C 2010 Structural and electrical properties of gold nanowires/P(VDF-TrFE) nanocomposites *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** 345401
- [6] Kirkpatrick S 1973 Percolation and Conduction *Reviews of Modern Physics* **45** 574–88
- [7] D. Stauffer and Aharony A 1994 *Introduction to Percolation Theory* vol Vol. 9
- [8] Balberg I, Binenbaum N and Wagner N 1984 Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System *Physical Review Letters* **52** 1465–8
- [9] Ramachandran L, Lonjon A, Demont P, Dantras E and Lacabanne C 2016 Conduction mechanisms in P(VDF-TrFE)/gold nanowire composites: tunnelling and thermally-activated hopping process near the percolation threshold *Materials Research Express* **3** 085027
- [10] Mott N F 1967 Electrons in disordered structures *Advances in Physics* **16** 49–144
- [11] Baranovski S 2006 *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics* (Wiley)
- [12] Teyssedre G and Laurent C 2005 Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **12** 857–75
- [13] Couderchon G 1994 Alliages fer-nickel et fer-cobalt - Propriétés magnétiques 27
- [14] Hartemann P 1999 Effets et matériaux magnétostrictifs 20
- [15] Geoffroy O 2006 Physique des matériaux magnétiques 23
- [16] Saito T, Adachi H, Wada T and Adachi H 2005 Pulsed-Laser Deposition of Ferroelectric NaNbO<sub>3</sub> Thin Films *Japanese Journal of Applied Physics* **44** 6969–72
- [17] Yoneda Y, Aoyagi R and Fu D 2016 Local structure analysis of NaNbO<sub>3</sub> and AgNbO<sub>3</sub> modified by Li substitution *Japanese Journal of Applied Physics* **55** 10TC04

## Références Bibliographiques

---

- [18] Nguyen T H L 2014 *Elaboration de composites polymère ferroélectriques/fils submicroniques ferromagnétiques: analyse des propriétés magnétoélectriques* (Toulouse: Université Paul Sabatier)
- [19] Dubois J 2001 Propriétés diélectriques des plastiques
- [20] Acosta M, Novak N, Rojas V, Patel S, Vaish R, Koruza J, Rossetti G A and Rödel J 2017 BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives *Applied Physics Reviews* **4** 041305
- [21] Guiffard B 1999 *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré* (Lyon: INSA de Lyon)
- [22] Capsal J-F 2008 *Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques* (Toulouse Paul Sabatier)
- [23] Villafuerte-Castrejón M E, Morán E, Reyes-Montero A, Vivar-Ocampo R, Peña-Jiménez J-A, Rea-López S-O and Pardo L 2016 Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge *Materials* **9** 21
- [24] Cornogolub A 2016 *Nouvelles structures à polymères électroactifs* (INSA de Lyon)
- [25] Hernández N, González-González V A, Dzul-Bautista I B, Ornelas-Soto N, Barandiarán J M and Gutierrez J 2018 Electrospun poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) based flexible magnetoelectric nanofibers *European Polymer Journal* **109** 336–40
- [26] Nakamura K and Wada Y 1971 Piezoelectricity, pyroelectricity, and the electrostriction constant of poly(vinylidene fluoride) *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **9** 161–73
- [27] Martins P, Lopes A C and Lanceros-Mendez S 2014 Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications *Progress in Polymer Science* **39** 683–706
- [28] Guimaraes Neto J M, Oliveira Jr. O N and Faria R M 2000 Influence of phase transitions on the spontaneous voltage in P(VDF/TrFE) copolymers: *Applied Physics A Materials Science & Processing* **71** 267–70
- [29] Curie P 1894 Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **3** 393–415
- [30] Van Vleck J H 1927 On Dielectric Constants and Magnetic Susceptibilities in the new Quantum Mechanics Part I. A General Proof of the Langevin-Debye Formula *Physical Review* **29** 727–44
- [31] Astrov D N MAGNETOELECTRIC EFFECT IN CHROMIUM OXIDE 5
- [32] Folen V J, Rado G T and Stalder E W 1961 Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *Physical Review Letters* **6** 607–8



- [33] Brown W F, Hornreich R M and Shtrikman S 1968 Upper Bound on the Magnetolectric Susceptibility *Physical Review* **168** 574–7
- [34] Suryanarayana S V 1994 Magnetolectric interaction phenomena in materials *Bulletin of Materials Science* **17** 1259–70
- [35] Velleaud G and Mercier M MAGNETOELECTRIC EFFECTS IN LITHIUM FERRITE (FeLiO<sub>8</sub>) **44** 5
- [36] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T and Tokura Y 2003 Magnetic control of ferroelectric polarization *Nature* **426** 55–8
- [37] Bouree F, Baudour J L, Elbadraoui E, Musso J, Laurent C and Rousset A 1996 Crystal and magnetic structure of piezoelectric, ferrimagnetic and magnetolectric aluminium iron oxide FeAlO<sub>3</sub> from neutron powder diffraction *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **52** 217–22
- [38] Martins P and Lanceros-Méndez S 2013 Polymer-Based Magnetolectric Materials *Advanced Functional Materials* **23** 3371–85
- [39] Trivedi Harsh 2015 *Mapping Local Manifestations of the Strain Mediated Magnetolectric Effect in Composites* Thèse (Essen: Duisburg)
- [40] Guzdek P, Sikora M, Góra / and Kapusta Cz 2014 The Magnetolectric Effect of a Ni<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.62</sub>Cu<sub>0.08</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> Multilayer Composite *Archives of Metallurgy and Materials* **59** 1011–5
- [41] Guzdek P, Sikora M, Góra / and Kapusta Cz 2012 Magnetic and magnetolectric properties of nickel ferrite–lead iron niobate relaxor composites *Journal of the European Ceramic Society* **32** 2007–11
- [42] Ryu J, Priya S, Carazo A V, Uchino K and Kim H-E 2001 Effect of the Magnetostrictive Layer on Magnetolectric Properties in Lead Zirconate Titanate/Terfenol-D Laminate Composites *Journal of the American Ceramic Society* **84** 2905–8
- [43] Zhai J Y, Cai N, Liu L, Lin Y H and Nan C W 2003 Dielectric behavior and magnetolectric properties of lead zirconate titanate/Co-ferrite particulate composites *Materials Science and Engineering: B* **99** 329–31
- [44] Cai N, Zhai J, Nan C-W, Lin Y and Shi Z 2003 Dielectric, ferroelectric, magnetic, and magnetolectric properties of multiferroic laminated composites *Physical Review B* **68**
- [45] Zhang J X, Dai J Y, So L C, Sun C L, Lo C Y, Or S W and Chan H L W 2009 The effect of magnetic nanoparticles on the morphology, ferroelectric, and magnetolectric behaviors of CFO/P(VDF-TrFE) 0–3 nanocomposites *Journal of Applied Physics* **105** 054102
- [46] Belouadah R, Seveyrat L, Guyomar D, Guiffard B and Belhora F 2016 Magnetolectric coupling in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/P(VDF-TrFE) nanocomposites *Sensors and Actuators A: Physical* **247** 298–306

## Références Bibliographiques

---

- [47] Nan C W, Li M and Huang J H 2001 Calculations of giant magnetoelectric effects in ferroic composites of rare-earth–iron alloys and ferroelectric polymers *Physical Review B* **63**
- [48] Gonçalves R, Martins P, Correia D M, Sencadas V, Vilas J L, León L M, Botelho G and Lanceros-Méndez S 2015 Development of magnetoelectric  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  /poly(vinylidene fluoride) microspheres *RSC Advances* **5** 35852–7
- [49] Martins P, Costa C M and Lanceros-Mendez S 2011 Nucleation of electroactive  $\beta$ -phase poly(vinylidene fluoride) with  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanofillers: a new method for the preparation of multiferroic nanocomposites *Applied Physics A* **103** 233–7
- [50] Mandal B P, Vasundhara K, Abdelhamid E, Lawes G, Salunke H G and Tyagi A K 2014 Improvement of Magnetodielectric Coupling by Surface Functionalization of Nickel Nanoparticles in Ni and Polyvinylidene Fluoride Nanohybrids *The Journal of Physical Chemistry C* **118** 20819–25
- [51] Martins P, Moya X, Phillips L C, Kar-Narayan S, Mathur N D and Lanceros-Mendez S 2011 Linear anhysteretic direct magnetoelectric effect in  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  /poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 0-3 nanocomposites *Journal of Physics D: Applied Physics* **44** 482001
- [52] Nguyen T H L, Laffont L, Capsal J-F, Cottinet P-J, Lonjon A, Dantras E and Lacabanne C 2015 Magnetoelectric properties of nickel nanowires-P(VDF-TrFE) composites *Materials Chemistry and Physics* **153** 195–201
- [53] Nan C-W, Liu L, Cai N, Zhai J, Ye Y, Lin Y H, Dong L J and Xiong C X 2002 A three-phase magnetoelectric composite of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys, and polymer *Applied Physics Letters* **81** 3831–3
- [54] Carponcin D 2012 *Compoite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale* (Toulouse Paul Sabatier)
- [55] Kaleta J, Lewandowski D and D Student P 2012 Rafal Mech Identification of Magnetostrictive Composites at Low Frequencies of Magnetic Field Changes *FME Transactions* **40**
- [56] Bessaguet C *Composite hybride à matrice polymère PEKK / Niobate de sodium / graphène ou noir de carbone, pour un amortissement vibratoire passif par transduction- dissipation locale, à finalité aéronautique et spatiale*
- [57] Behera C, Choudhary R N P and Das P R 2017 Development of Ni-Ferrite-Based PVDF Nanomultiferroics *Journal of Electronic Materials* **46** 6009–22
- [58] Kumar A and Yadav K L 2016 Magnetic, local ferroelectricity and magnetodielectric properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  -poly (vinylidene-fluoride)- $\text{BaTiO}_3$  composite film *Materials Research Express* **3** 046401
- [59] Ahlawat A, Satapathy S, Shirolkar M M, Li J, Khan A A, Deshmukh P, Wang H, Choudhary R J and Karnal A K 2018 Tunable Magnetoelectric Nonvolatile Memory Devices Based on  $\text{SmFeO}_3$  /P(VDF-TrFE) Nanocomposite Films *ACS Applied Nano Materials* **1** 3196–203

- 
- [60] Chau K H, Wong Y W and Shin F G 2009 Magnetolectric effect of polymer electrolyte composites with Terfenol-D and lead zirconate titanate inclusions *Applied Physics Letters* **94** 202902
- [61] Gupta A and Chatterjee R 2009 Magnetic, dielectric, magnetolectric, and microstructural studies demonstrating improved magnetolectric sensitivity in three-phase BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-poly(vinylidene-fluoride) composite *Journal of Applied Physics* **106** 024110
- [62] Guyomar D, Guiffard B, Belouadah R and Petit L 2008 Two-phase magnetolectric nanopowder/polyurethane composites *Journal of Applied Physics* **104** 074902
- [63] Lin H, Gao Y, Wang X, Nan T, Liu M, Lou J, Yang G, Zhou Z, Yang X, Wu J, Li M, Hu Z and Sun N X 2016 Integrated Magnetics and Multiferroics for Compact and Power-Efficient Sensing, Memory, Power, RF, and Microwave Electronics *IEEE Transactions on Magnetics* **52** 1–8
- [64] Reis S, Castro N, Silva M P, Correia V, Rocha J G, Martins P and Lanceros-Mendez S 2017 Fabrication and Characterization of High-Performance Polymer-Based Magnetolectric DC Magnetic Field Sensors Devices *IEEE Transactions on Industrial Electronics* **64** 4928–34
- [65] Castro N, Reis S, Silva M P, Correia V, Lanceros-Mendez S and Martins P 2018 Development of a contactless DC current sensor with high linearity and sensitivity based on the magnetolectric effect *Smart Materials and Structures* **27** 065012
- [66] Bibes M and Barthélémy A 2008 Towards a magnetolectric memory: Multiferroics *Nature Materials* **7** 425–6
- [67] Gajek M, Bibes M, Fusil S, Bouzouane K, Fontcuberta J, Barthélémy A and Fert A 2007 Tunnel junctions with multiferroic barriers *Nature Materials* **6** 296–302
- [68] Brosseau C and Castel V 2012 Extrinsic Magnetolectricity in Barium Titanate/Nickel Nanocomposites: Effect of Compaction Pressure on Interfacial Anisotropy *Spectroscopy Letters* **45** 471–6
- [69] Castel V, Brosseau C and Ben Youssef J 2009 Magnetolectricity in Piezoelectric/Magnetostrictive Nanocomposites at Microwave Frequencies *IEEE Trans. Magn.* **45** 4321–4
- [70] Castel V, Brosseau C and Ben Youssef J 2009 Magnetolectric effect in BaTiO<sub>3</sub>/Ni particulate nanocomposites at microwave frequencies *Journal of Applied Physics* **106** 064312
- [71] Lou J, Reed D, Liu M and Sun N X 2009 Electrostatically tunable magnetolectric inductors with large inductance tunability *Applied Physics Letters* **94** 112508
- [72] Li P, Wen Y, Liu P, Li X and Jia C 2010 A magnetolectric energy harvester and management circuit for wireless sensor network *Sensors and Actuators A: Physical* **157** 100–6

- [73] Narita F and Fox M 2018 A Review on Piezoelectric, Magnetostrictive, and Magnetoelectric Materials and Device Technologies for Energy Harvesting Applications *Advanced Engineering Materials* **20**
- [74] Teyssedre G, Bernes A and Lacabanne C 1993 Influence of the crystalline phase on the molecular mobility of PVDF *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **31** 2027–34
- [75] Mead W T, Zachariades A E, Shimada T and Porter R S 1979 Solid State Extrusion of Poly(vinylidene fluoride). 1. Ram and Hydrostatic Extrusion *Macromolecules* **12** 473–8
- [76] Havriliak S and J. Negami S 2007 A complex plane analysis of  $\epsilon''$ -dispersions in some polymer systems *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **14** 99–117
- [77] Havriliak S and Negami S 1967 A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers *Polymer* **8** 161–210
- [78] Steeman P A M and van Turnhout J 1997 A numerical Kramers–Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses *Colloid and Polymer Science* **275** 106–15
- [79] Doolittle A K 1951 Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space *Journal of Applied Physics* **22** 1471–5
- [80] Jonscher A K 1977 The “Universal” dielectric response *Nature* **267** 673–9
- [81] Lenz J E 1990 A review of magnetic sensors *Proceedings of the IEEE* **78** 973–89
- [82] Kumar M M, Srinivas A, Kumar G S and Suryanarayana S V Investigation of the magnetoelectric effect in BiFeO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> solid solutions 10
- [83] Pousthomis M *De la synthèse chimique de nanoparticules aux matériaux magnétiques nanostructurés: une approche pour des aimants permanents sans terre rare*
- [84] Ung D, Viau G, Ricolleau C, Warmont F, Gredin P and Fiévet F 2005 CoNi Nanowires Synthesized by Heterogeneous Nucleation in Liquid Polyol *Advanced Materials* **17** 338–44
- [85] Ung D, Soumare Y, Chakroune N, Viau G, Vaulay M-J, Richard V and Fiévet F 2007 Growth of Magnetic Nanowires and Nanodumbbells in Liquid Polyol *Chemistry of Materials* **19** 2084–94
- [86] Zhang J, Qin X, Torre B, Zeng H and Xu X 2014 The Dependence of Magnetic Properties on Diameters of One-Dimensional Nickel Nanostructures *IEEE Transactions on Magnetics* **50** 1–4
- [87] Alagiri M, Muthamizhchelvan C and Ponnusamy S 2011 Structural and magnetic properties of iron, cobalt and nickel nanoparticles *Synthetic Metals* **161** 1776–80
- [88] Fiévet F, Ammar-Merah S, Brayner R, Chau F, Giraud M, Mammeri F, Peron J, Piquemal J-Y, Sicard L and Viau G 2018 The polyol process: a unique method for easy

- access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions *Chemical Society Reviews* **47** 5187–233
- [89] Lonjon A, Demont P, Dantras E and Lacabanne C 2012 Low filled conductive P(VDF-TrFE) composites: Influence of silver particles aspect ratio on percolation threshold from spheres to nanowires *Journal of Non-Crystalline Solids* **358** 3074–8
- [90] Ishijima M, Cuya Huaman J L, Yokoyama S, Shinoda K, Uchikoshi M, Miyamura H and Jeyadevan B 2018 In situ spectroscopic studies of the one-pot synthesis of composition-controlled Cu–Ni nanowires with enhanced catalytic activity *New J. Chem.* **42** 13044–53
- [91] Qin J, Nogués J, Mikhaylova M, Roig A, Muñoz J S and Muhammed M 2005 Differences in the Magnetic Properties of Co, Fe, and Ni 250–300 nm Wide Nanowires Electrodeposited in Amorphous Anodized Alumina Templates *Chem. Mater.* **17** 1829–34
- [92] Liao J Y, Li H, Liang J J, Feng Y F, Zhang X B, Yin Y Q and Tao H X 2013 Facile and large-scale fabrication of Ni nanochains by a chemical reduction method with the assistance of external magnetic field *Nano* **08** 1350005
- [93] Tang S, Vongehr S, Ren H and Meng X 2012 Diameter-controlled synthesis of polycrystalline nickel nanowires and their size dependent magnetic properties *CrystEngComm* **14** 7209
- [94] Wang H, Li M, Li X, Xie K and Liao L 2015 Preparation and thermal stability of nickel nanowires via self-assembly process under magnetic field *Bulletin of Materials Science* **38** 1285–9
- [95] Joseyphus R J, Matsumoto T, Takahashi H, Kodama D, Tohji K and Jeyadevan B 2007 Designed synthesis of cobalt and its alloys by polyol process *Journal of Solid State Chemistry* **180** 3008–18
- [96] Takahashi K, Yokoyama S, Matsumoto T, Cuya Huaman J L, Kaneko H, Piquemal J-Y, Miyamura H and Balachandran J 2016 Towards a designed synthesis of metallic nanoparticles in polyols – elucidation of the redox scheme in a cobalt–ethylene glycol system *New J. Chem.* **40** 8632–42
- [97] Wang J, Zhang L Y, Liu P, Lan T M, Zhang J, Wei L M, Zhang Y F and Jiang C H 2010 Preparation and growth mechanism of nickel nanowires under applied magnetic field *Nano-Micro Letters* **2**
- [98] Goh G K L, Lange F F, Haile S M and Levi C G 2003 Hydrothermal synthesis of  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{NaNbO}_3$  powders *J. Mater. Res.* **18** 338–45
- [99] Zhu H, Zheng Z, Gao X, Huang Y, Yan Z, Zou J, Yin H, Zou Q, Kable S H, Zhao J, Xi Y, Martens W N and Frost R L 2006 Structural Evolution in a Hydrothermal Reaction between  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and NaOH Solution: From  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Grains to Microporous  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$  Fibers and  $\text{NaNbO}_3$  Cubes *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2373–84

## Références Bibliographiques

---

- [100] David C, Capsal J-F, Laffont L, Dantras E and Lacabanne C 2012 Piezoelectric properties of polyamide 11/ $\text{NaNbO}_3$  nanowire composites *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 415305
- [101] Jiao Y Q, Deng L M, Yang S Y and Zhang P 2019 Cleaner preparation of poly(vinylidene fluoride)/barium titanate composites: Thermal, mechanical, and dielectric properties and relaxation dynamics: Cleaner preparation of poly(vinylidene fluoride)/barium titanate composites: Thermal, mechanical, and dielectric properties and relaxation dynamics *J. Appl. Polym. Sci.* **136** 47254
- [102] Mamunya Y P, Davydenko V V, Pissis P and Lebedev E V 2002 Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders *European Polymer Journal* **11**
- [103] Maaroufi A, Haboubi K, El Amarti A and Carmona F 2004 Electrical resistivity of polymeric matrix loaded with nickel and cobalt powders *Journal of Materials Science* **39** 265–70
- [104] Balberg I, Anderson C H, Alexander S and Wagner N 1984 Excluded volume and its relation to the onset of percolation *Physical Review B* **30** 3933–43
- [105] Philipse A P and Wierenga A M 1998 On the Density and Structure Formation in Gels and Clusters of Colloidal Rods and Fibers *Langmuir* **14** 49–54
- [106] Nguyen T H L, Quiroga Cortes L, Lonjon A, Dantras E and Lacabanne C 2014 High conductive Ag nanowire–polyimide composites: Charge transport mechanism in thermoplastic thermostable materials *Journal of Non-Crystalline Solids* **385** 34–9
- [107] Chisca S 2011 Dielectric behavior of some aromatic polyimide films *European Polymer Journal* **12**
- [108] Angell C A 1991 Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems *Journal of Non-Crystalline Solids* **131–133** 13–31
- [109] Ramachandran L 2017 *Comportement Électrique Large Bande des Composites Polymère - Fils Submicroniques d'Or: Corrélation avec la Structure et les Propriétés Mécaniques* (Université Toulouse III-Paul Sabatier)
- [110] Chanmal C V and Jog J P 2008 Dielectric relaxations in PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  nanocomposites *Express Polym. Lett.* **2** 294–301
- [111] Tang H, Zhou Z and Sodano H A 2014 Relationship between  $\text{BaTiO}_3$  Nanowire Aspect Ratio and the Dielectric Permittivity of Nanocomposites *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 5450–5
- [112] Nayak S, Chaki T K and Khastgir D 2014 Development of Flexible Piezoelectric Poly(dimethylsiloxane)– $\text{BaTiO}_3$  Nanocomposites for Electrical Energy Harvesting *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** 14982–92
- [113] Carponcin D, Dantras E, Dandurand J, Aridon G, Levallois F, Cadiergues L and Lacabanne C 2014 Electrical and Piezoelectric Behavior of Polyamide/PZT/CNT Multifunctional Nanocomposites *Advanced Engineering Materials* **16** 1018–25

- [114] Xiao Q, Li L, Qing Zhang B and Ming Chen X 2013 Polyvinylidene fluoride-modified BaTiO<sub>3</sub> composites with high dielectric constant and temperature stability *Ceramics International* **39** S3–7
- [115] Sirisathitkul C, Jantaratana P and Muensit N 2012 Dielectric and magnetic properties of polyvinylidene fluoride polymer composites highly loaded with nickel *Science and Engineering of Composite Materials* **19**
- [116] Denver H, Heiman T, Martin E, Gupta A and Borca-Tasciuc D-A 2009 Fabrication of polydimethylsiloxane composites with nickel nanoparticle and nanowire fillers and study of their mechanical and magnetic properties *Journal of Applied Physics* **106** 064909
- [117] Ranjan H, Mahto U K, Chandra K P, Kulkarni A R, Prasad A and Prasad K 2017 Electrical and magnetic properties of 0–3 Ba(Fe<sup>1/2</sup>Nb<sup>1/2</sup>)O<sub>3</sub> /PVDF composites *Journal of Advanced Dielectrics* **07** 1750036
- [118] Zhu G, Zhang J, Luo X and Yan X 2009 Microscopic characterization of polarization fatigue in ferroelectric vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer films *Organic Electronics* **10** 753–60
- [119] Zhu G, Luo X, Zhang J, Gu Y and Jiang Y 2010 Electrical fatigue in ferroelectric P(VDF-TrFE) copolymer films *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **17** 1172–7
- [120] Guy I L, Limbong A, Zheng Z and Das-Gupta D K 2000 Polarization fatigue in ferroelectric polymers *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **7** 489–92
- [121] Roggero A, Dantras E and Lacabanne C 2017 Poling influence on the mechanical properties and molecular mobility of highly piezoelectric P(VDF-TrFE) copolymer *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **55** 1414–22
- [122] Lonjon A, Demont P, Dantras E and Lacabanne C 2012 Mechanical improvement of P(VDF-TrFE) /nickel nanowires conductive nanocomposites: Influence of particles aspect ratio *Journal of Non-Crystalline Solids* **358** 236–40
- [123] Furukawa T, Ishida K and Fukada E 1979 Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics *Journal of Applied Physics* **50** 4904–12
- [124] Martins P, Kolen'ko Yu V, Rivas J and Lanceros-Mendez S 2015 Tailored Magnetic and Magnetoelectric Responses of Polymer-Based Composites *ACS Applied Materials & Interfaces* **7** 15017–22
- [125] Bessagnet C, Dantras E, Lacabanne C, Chevalier M and Michon G 2017 Piezoelectric and mechanical behavior of NaNbO<sub>3</sub>/PEKK lead-free nanocomposites *Journal of Non-Crystalline Solids* **459** 83–7
- [126] Lin Y, Cai N, Zhai J, Liu G and Nan C-W 2005 Giant magnetoelectric effect in multiferroic laminated composites *Phys. Rev. B* **72** 012405
- [127] Fiebig M 2005 Revival of the magnetoelectric effect *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123

AUTEUR : Baptiste MARTIN

TITRE : Concept de composites magnétoélectriques hybrides base polymère : piézoélectricité organique/inorganique et couplage magnétique

RESUME :

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration et l'analyse de composites hybrides magnétoélectriques à matrice polymère. Deux solutions sont étudiées : un système à deux phases avec une matrice électroactive (PVDF-TrFE) et des particules magnétiques (Ni) ; un système à trois phases avec une matrice neutre ( $\alpha$ -PVDF), des particules piézoélectriques ( $\text{NaNbO}_3$ ) et des particules magnétiques (Ni). Une analyse de l'influence du facteur de forme des particules Ni a été réalisée. Un procédé original d'élaboration de nanochaines de nickel (NNCs) en voie polyol avec croissance sous champ magnétique modéré a permis de compléter la gamme des facteurs de forme. Le seuil de percolation électrique des NNCs a été observé pour une fraction volumique de 2,3% volumique. Cette valeur détermine la zone où le composite peut être polarisé et donc piézoélectrique. Les mesures du coefficient  $d_{33}$  donnent des valeurs allant jusqu'à 5,8 pC N<sup>-1</sup> pour les composites P(VDF-TrFE)/Ni et jusqu'à 4,5 pC N<sup>-1</sup> pour les composites  $\alpha$ -PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Ni. Dans les deux cas, l'utilisation de particules à haut facteur de forme entraîne une diminution de la valeur du  $d_{33}$  à cause d'une rigidification importante du système. Les analyses des propriétés magnétiques montrent une amélioration de l'aimantation rémanente ainsi que du champ coercitif pour les NNCs en comparaison des particules sphériques. Cette amélioration est encore plus perceptible lors de la mise en œuvre des composites grâce à l'orientation des particules induites par la mise en œuvre. Les propriétés de couplage ME sont mesurées pour les deux types de composites qui présentent tous une réponse ME importante. Le couplage le plus important pour les échantillons à matrice P(VDF-TrFE) est obtenu avec des nanofils de nickel à haut facteur de forme (250). Pour cet échantillon  $\alpha_{\text{ME}} = 4,2 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ . Dans le cas des composites à 3 phases le coefficient  $\alpha_{\text{ME}} = 4,7 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ . Les meilleurs couplages sont obtenus avec les NiNPs car qui permettent une meilleure transduction. Les valeurs de couplage obtenues sont du même ordre de grandeur dans les deux types d'échantillon. La solution à trois phases peut être pertinente à de plus hautes températures.

---

TITLE: Concept of hybrids magnetolectric polymer-based composites: organic/inorganic piezoelectricity and magnetic coupling

ABSTRACT :

The aim of this research is the elaboration and analysis of hybrid magnetolectric polymer-based composite. Two different types of composites have been studied: Firstly, a two-phase system with an electroactive matrix (P(VDF-TrFE)) and magnetic particles (Ni); secondly, a system based on a nonelectroactive matrix ( $\alpha$ -PVDF), piezoelectric particles ( $\text{NaNbO}_3$ ) and magnetic particles (Ni). The influence of Ni particles aspect ratio has been carefully studied. An original process of mild polyol reduction under low static magnetic field has been proposed in order to generate magnetic growth of nickel nanochains (NNCs). Electrical percolation threshold has been determined at 2.3 vol % for the NNCs. This value allows us to determine the maximum fraction of nickel in composites in order to remain insulating. Thus, the composites may be polarized and then they can exhibit piezoelectric properties. Piezoelectric coefficient  $d_{33}$  shows significant values up to 5.8 pC N<sup>-1</sup> for the P(VDF-TrFE)/Ni composite and 4.5 pC N<sup>-1</sup> for the  $\alpha$ -PVDF/ $\text{NaNbO}_3$ /Ni composite. In both cases, high aspect ratio nickel particles leads to a decrease of  $d_{33}$  due the stiffening of the matrix. Magnetic properties such as remnant magnetization and coercive field are improved with particles aspect ratio as compared to spherical particles. This enhancement appears more clearly when composites are processed thanks to the particles orientation due to the fabrication process. Coupling ME properties have been measured for both types of composites which exhibit a strong ME response. In P(VDF-TrFE) based composite, the highest coupling ( $\alpha_{\text{ME}} = 4.2 \text{ V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ ) is obtained with high aspect ratio nickel nanowires (250). The  $\alpha_{\text{ME}}$  reaches up to 4.7  $\text{V m}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  in the three-phase composite and the best coupling is measured with NiNPs. The obtained values are of the same order of magnitude for both composites. The specific interest of the three-phase composite is to allow the use of higher temperatures.