



**HAL**  
open science

# Elaboration et mise en oeuvre de nanocomposites sous forme de couche mince à haute permittivité

Cédric Lapeyronie

► **To cite this version:**

Cédric Lapeyronie. Elaboration et mise en oeuvre de nanocomposites sous forme de couche mince à haute permittivité. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALT039 . tel-04210875

**HAL Id: tel-04210875**

**<https://theses.hal.science/tel-04210875>**

Submitted on 19 Sep 2023

**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

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

École doctorale : EEATS - Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)

Spécialité : Nano électronique et Nano technologies

Unité de recherche : Laboratoire des Technologies de la Microélectronique

**Elaboration et mise en oeuvre de nanocomposites sous forme de couche mince à haute permittivité**

**Developpement and implementation of nanocomposites as high permittivity thin films**

Présentée par :

**Cédric LAPEYRONIE**

Direction de thèse :

**Jean-Hervé TORTAI**

CHARGE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

**Bernard VIALA**

CEA

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

**Olivier SOPPERA**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALSACE

**Philippe POULIN**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION AQUITAINE

Thèse soutenue publiquement le **14 juin 2023**, devant le jury composé de :

**Jean-Hervé TORTAI**

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS DELEGATION ALPES

Directeur de thèse

**Olivier SOPPERA**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALSACE

Rapporteur

**Philippe POULIN**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION AQUITAINE

Rapporteur

**Alain SYLVESTRE**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Président

**Sébastien CUEFF**

CHARGE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION RHONE AUVERGNE

Examineur

Invités :

**Bernard VIALA**

Directeur de Recherche CEA, CEA





*A mon amour,  
A mes parents,  
A ma grand-mère,  
A mon grand-père.*



## Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Jean-Hervé TORTAI pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce projet de thèse au sein du LTM, après un an et demi de refus de la part d'autres laboratoires. Je tiens aussi à remercier Bernard VIALA (CEA) qui a été là avec Jean-Hervé pour m'épauler tout au long de notre étude. Nos avis ont divergé à plusieurs reprises mais cela conduisait toujours à des conversations et des échanges enrichissants.

Je remercie toute l'équipe technique du LTM pour leur réactivité, leur disponibilité et pour les bonnes conditions de travail en commun lors de notre gestion partagée de la salle blanche. Ô toi capricieuse salle du 40.06, puisses-tu à l'avenir arrêter de jouer au yoyo avec la température, la pression et l'hygrométrie. Je remercie donc Sébastien CAVALAGLIO, Sébastien LABAU, Marie PANABIERE, Jeremy MOEYAERT et David FUARD.

Je remercie toute l'équipe administrative du LTM, Marielle CLOT et Sylvaine CETRA, pour leur fabuleux travail durant ces trois années malgré leur sous-effectif. Vous êtes les meilleures !

Je remercie Marco Salvatore ALFONSO pour avoir mis en place les bases du projet de thèse et pour sa présence quotidienne avec moi tout au long de ce projet.

Je remercie l'ensemble des thésards pour m'avoir accordé leur confiance et m'avoir placé au Conseil du Laboratoire. Merci pour ce travail en plus les gars et les filles ! Je les remercie aussi, avec les post-doctorant pour la vie qu'ils ont apporté et les liens inter-équipe que nous avons tenté de créer. Je remercie plus particulièrement Paul DIGRACI pour nos débats endiablés et pour avoir survécu à notre cohabitation dans le même bureau.

Je veux remercier Adam...pardon...le DOCTEUR Adam BERTRAND pour nos échanges durant nos thèses respectives. Mais je lui en veux quand même d'avoir soutenu avant moi.

Enfin, je veux remercier et surtout féliciter Guillemette, mon amour, pour avoir réussi à me supporter, notamment lors de la rédaction de ce manuscrit de thèse.

## Résumé

Le projet de thèse porte sur l'évaluation des performances de condensateurs couche minces à haute permittivité. Ceux-ci ont été fabriqués sous forme de Composite à Matrice Organique (CMO) percolatif dont les inclusions étaient des nanoparticules de métal enrobées carbone. La matrice utilisée est la résine commerciale de lithographie du nom de SU8™. La permittivité de la matrice diélectrique a été augmentée par ajout d'inclusions de nanoparticules commerciales de Ni@C, Cu@C et Co@C. Ces nanoparticules permettent théoriquement un accroissement important de la polarisabilité du matériau tout en permettant de réaliser une fonctionnalisation de surface, facilitant la dispersion des inclusions. Les formulations ont donc été produites par ultrasonication ou par cisaillement à haute vitesse, dans le but de minimiser la formation d'agglomérats. Les films nanocomposites ont ensuite été mis en forme par spin-coating sur wafer de Si p-dopé au bore, puis les propriétés diélectriques ont été déterminées par spectroscopie diélectrique et impédancemétrie isochrone. Les propriétés physico-chimiques ont quant à elles été établies par spectroscopie Raman et spectroscopie MEB-EDS. Il a été possible d'obtenir des matériaux présentant un fort comportement capacitif avec une permittivité supérieure à 100 tout en conservant des pertes  $\tan \delta$  inférieures à 1. A partir de cela il a pu être défini une estimation du seuil de percolation  $\varphi_c$  pour chaque famille de nanocomposites. Malgré cela, les performances hautes tensions sont trop faibles pour s'adapter au contexte industriel. Cette faible tenue sous champ électrique externe est attribuée à la forme des agglomérats facilitant le transfert de charges d'une électrode à l'autre. Afin de pouvoir adresser de plus hautes tensions il est alors nécessaire d'obtenir un meilleur contrôle de la dispersion des nanoparticules dans la résine.

Mots clefs : Condensateur / Percolation / Nanocomposite / Procédé

## Abstract

The thesis project deals with the evaluation of the performance of thin film capacitors with high permittivity. These were fabricated as a percolating Metal Polymer Composites (MPC) whose inclusions were carbon-coated metal nanoparticles. The matrix used was the commercial lithography resin SU8™. The permittivity of the dielectric matrix was increased by adding inclusions of commercial Ni@C, Cu@C and Co@C nanoparticles. These nanoparticles theoretically allow for a significant increase in the polarizability of the material while allowing for surface functionalization, facilitating the dispersion of the inclusions. The formulations were therefore produced by ultrasonication or by high shear mixing, with the aim of minimizing the formation of agglomerates. The nanocomposite films were then spin-coated on boron-doped Si wafers and the dielectric properties were determined by dielectric spectroscopy and isochronous impedancemetry. The physico-chemical properties were established by Raman spectroscopy and SEM-EDS spectroscopy. It was possible to obtain materials with a strong capacitive behavior with a permittivity higher than 100 while keeping  $\tan \delta$  losses lower than 1. From this it was possible to define an estimate of the percolation threshold  $\varphi_c$  for each family of nanocomposites. Despite this, the high voltage performances are too low to be adapted to the industrial context. This poor performance under external electric field is attributed to the shape of the agglomerates facilitating the transfer of charges from one electrode to the other. In order to be able to address higher voltages, it is then necessary to obtain a better control of the dispersion of the nanoparticles in the resin.

Keywords: Capacitor / Percolation / Nanocomposites / Process



## Liste des publications

Enhanced dielectric properties of epoxy-based photoresist nanocomposites using carbon-coated nickel nanoparticles for high voltage integrated capacitors, M.S. Alfonso, C. Lapeyronie, M. Goubet, B. Viala, J.H. Tortai, Composites Science and Technology, 216 (2021), 109063 (<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109063>)

Superior dielectric properties of epoxy-based photoresist thin film nanocomposites with carbon-coated Cu@C nanoparticles, C. Lapeyronie, M.S. Alfonso, B. Viala, J.H. Tortai, Material Research Express, 9, 106301 ([10.1088/2053-1591/ac9574](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac9574))

## Liste des abréviations et symboles

- CMO : Composite à Matrice Organique
- CMM : Composite à Matrice Métallique
- CMC : Composite à Matrice Céramique
- PyrPS : Polystyrène terminé Pyrène
- EDS : Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie
- AC : Courant alternatif
- DC : Courant continu
- %v : Taux de charge volumique
- %w : Taux de charge massique
- %*sec* : Fraction massique sèche
- NPs : Nanoparticules
- Ni@C : Nanoparticule de Nickel enrobé Carbone
- Cu@C : Nanoparticule de Cuivre enrobé Carbone
- Co@C : Nanoparticule de Cobalt enrobé Carbone
- (Ni@C)-PyrPS//SU8 : nanocomposite de Ni@C fonctionnalisé par PyrPS dans SU8™
- (Co@C)-PyrPS//SU8 : nanocomposite de Co@C fonctionnalisé par PyrPS dans SU8™
- (Cu@C)-PyrPS//SU8 : nanocomposite de Cu@C fonctionnalisé par PyrPS dans SU8™
- $\varphi$  : Fraction volumique (s'exprimant en %v)
- $\varphi_c$  : Seuil de percolation (s'exprimant en %v)
- $\varepsilon$  : Permittivité diélectrique
- $\tan \delta$  : Pertes diélectriques
- $\Psi$  : Angle de phase / Déphasage

## Liste des figures

*Figure 1 : Schéma de la composition des différentes familles de matériaux composites*

*Figure 2 : Schéma du procédé de production de nanoparticules par méthode Plasma*

*Figure 3 : Schéma de la production de nanoparticules par méthode pyrolyse laser*

*Figure 4 : Schéma du procédé de fabrication de nanoparticules par la méthode de pyrolyse par pulvérisation*

*Figure 5 : Schéma du procédé de production de nanoparticules par méthode CVD*

*Figure 6 : Schéma du procédé de synthèse de nanoparticules par synthèse hydrothermale*

*Figure 7 : Schéma de synthèse de nanoparticules par décomposition thermique*

*Figure 8 : Schéma du procédé de synthèse de nanoparticules par électrochimie*

*Figure 9 : Schéma du procédé de synthèse de nanoparticules par émulsion*

*Figure 10 : Schéma du principe de percolation appliqué aux matériaux nanocomposites diélectriques*

*Figure 11 : Etude de cas de la théorie des milieux effectifs suivant le modèle Maxwell-Garnett*

*Figure 12 : Etude de cas de la théorie des milieux effectifs suivant le modèle Bruggeman Symétrique*

*Figure 13 : Etude de cas de la théorie de la percolation*

*Figure 14 : Monomère de la résine époxy SU8™*

*Figure 15 : Graphique de l'évolution de la densité des résines SU8™ en fonction de la fraction de masse sèche*

*Figure 16 : Poste de pesé sécurisé pour les poudres nanométriques*

*Figure 17 : Molécule de Polystyrène terminé Pyrène (PyrPS)*

*Figure 18 : Schéma du système de nanoparticule fonctionnalisées par du PyrPS sous forme de pelote statistique*

*Figure 19 : Schéma du procédé de déagglomération et fonctionnalisation des nanoparticules cœur@écorce par le PyrPS*

*Figure 20 : Schéma de l'énergie des forces d'attraction et de répulsion en fonction de la distance inter-particulaire*

*Figure 21 : Schéma de fabrication de résine composite à partir de nanoparticules fonctionnalisées par PyrPS (a) par la voie PGMEA, (b) par la voie Toluène*

*Figure 22 : Schéma de création de bulles de cavitation par ultrasonication*

*Figure 23 : Schéma du montage du procédé d'ultrasonication*

**Figure 24 : Schéma de fonctionnement du high-shear mixing par l'équipement Dispermat**

**Figure 25 : Vérification de la présence de "doughnut" durant le procédé de mélange par « high-shear mixing »**

**Figure 26 : Résine SU8™2010 présentant des bulles suite au procédé de mélange par high-shear mixing**

**Figure 27 : Schéma du procédé de fabrication de résines composites par high-shear mixing**

**Figure 28 : Schéma du fonctionnement du spin-coating de résine chargée en nanoparticules**

**Figure 29 : Vue du dessus de (a) masque de photolithographie, (b) résine développée sur wafer de Si à partir du masque de photolithographie**

**Figure 30 : Vue du dessus de (a) masque de PVD, (b) électrodes d'or déposées sur film nanocomposite**

**Figure 31 : Schéma du principe de dépôt physique en phase vapeur**

**Figure 32 : Schéma des étapes de fabrication des condensateurs nanocomposites sous forme de couche mince**

**Figure 33 : Schéma du principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman**

**Figure 34 : Exemple de spectre Raman (a) avant ligne de base, (b) avec ligne de base faite**

**Figure 35 : Clichés MET des nanoparticules de Co@C montrant les multiples couches de graphène [1]**

**Figure 36 : Spectres Raman des poudres sèches commerciales analysées à 0,2 mW et 532 nm pour (a) Ni@C, (b) Cu@C, (c) Co@C**

**Figure 37 : Spectres Raman des poudres sèches commerciales analysées à 0,01 mW et 532 nm pour (a) Ni@C, (b) Cu@C, (c) Co@C**

**Figure 38 : Spectre Raman de la poudre sèche commerciale de PyrPS analysée à 0,01 mW et 785 nm**

**Figure 39 : Spectres Raman des nanoparticules fonctionnalisées par PyrPS analysées à 0,01 mW et 532 nm pour (a) Ni@C-PyrPs, (b) Cu@C-PyrPS, (c) Co@C-PyrPS**

**Figure 40 : Schéma du fonctionnement de spectroscopie EDS**

**Figure 41 : Schéma de la poire de diffusion ayant lieu lors de l'application d'un faisceau d'électron**

**Figure 42 : Analyse de la formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v à 15 kV par (a) MEB, (b) superposition MEB et cartographie EDS, (c) cartographie EDS**

**Figure 43 : Schéma du principe de caractérisation par profilométrie appliqué aux nanocomposites**

**Figure 44 : Mesure d'épaisseur médiane des différentes formulations nanocomposites par profilométrie**

**Figure 45 : Schéma de répartition des différents comportements diélectrique en fonction des valeurs d'angle de phase  $\Psi$**

**Figure 46 Schéma de répartition des comportement capacitif et résistif en fonction des valeurs des pertes diélectriques  $\tan\delta$**

**Figure 47 : Schéma de distinction entre comportement capacitif et comportement résistif à partir des variations de conductivité AC  $\sigma'$**

**Figure 48 : Schéma présentant l'évolution de la permittivité  $\epsilon_r'$  en présence ou non de polarisation Maxwell-Wagner-Sillars, en fonction de la fréquence**

**Figure 49 : Schéma de répartition de la tension appliquée lors de mesures d'impédancemétrie isochrone**

**Figure 50 : Photo d'une vue au microscope optique d'une électrode d'or suite à la rupture diélectrique**

**Figure 51 : Spectre des variations d'angle de phase en fonction de la fréquence à une tension de  $\pm 3 V_{AC}$  pour la SU8™**

**Figure 52 : Cliché MEB de la formulation (Ni@C)PyrPS//SU8 1,2%v montrant la présence d'agglomérats "chapelets"**

**Figure 53 : Variations de l'angle de phase en fonction du taux de charge en Ni@C pour différentes fréquences**

**Figure 54 : Cliché FIB-MEB de la formulation (Co@C)-PyrPS//SU8 3,0%v montrant la présence d'agglomérats "îlots"**

**Figure 55 : Variations de l'angle de phase en fonction du taux de charge en Co@C pour différentes fréquences**

**Figure 56 : Cliché MEB de la formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v montrant la présence d'agglomérats « chapelets » et "îlots"**

**Figure 57 : Variations de l'angle de phase en fonction du taux de charge en Cu@C pour différentes fréquences**

**Figure 58 : Spectres des variations (a) des pertes diélectriques, (b) de la conductivité AC en fonction de la fréquence à une tension de  $\pm 3 V_{AC}$  pour la SU8™**

**Figure 59 : Variations des pertes diélectriques en fonction du taux de charge en Ni@C pour différentes fréquences**

**Figure 60 : Variations de conductivité AC en fonction du taux de charge en Ni@C pour différentes fréquences**

**Figure 61 : Variations des pertes diélectriques en fonction du taux de charge en Co@C pour différentes fréquences**

**Figure 62 : Variations de la conductivité AC en fonction du taux de charge en Co@C pour différentes fréquences**

**Figure 63 : Variations des pertes diélectriques en fonction du taux de charge en Cu@C pour différentes fréquences**

**Figure 64 : Variations de la conductivité AC en fonction du taux de charge en Cu@C pour différentes fréquences**

**Figure 65 : Spectre des variations de la permittivité relative en fonction de la fréquence à une tension de  $\pm 3 V_{AC}$  pour la SU8™**

**Figure 66 : Variations de la permittivité relative en fonction du taux de charge en Ni@C pour différentes fréquences**

**Figure 67 : Variations de la permittivité relative en fonction du taux de charge en Co@C pour différentes fréquences**

**Figure 68 : Variations de la permittivité relative en fonction du taux de charge en Cu@C pour différentes fréquences**

**Figure 69 : Cliché MEB de la formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v préparé par la méthode de cisaillement à grande vitesse**

**Figure 70 : Comparaison des formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produites par ultrasonication ou cisaillement à haute vitesse suivant (a) la conductivité AC, (b) la permittivité relative en fonction de la fréquence à  $\pm 3 V_{AC}$**

**Figure 71 : Application des différentes lois de percolation à 5 kHz et  $\pm V_{AC}$  sur (a) la permittivité relative, (b) la conductivité AC, (c) l'angle de phase, (d) les pertes diélectriques pour les formulations à base de Ni@C**

**Figure 72 : Application des différentes lois de percolation à 5 kHz et  $\pm 3 V_{AC}$  sur (a) la permittivité relative, (b) la conductivité AC, (c) l'angle de phase, (d) les pertes diélectriques pour les formulations à base de Co@C**

**Figure 73 : Application des différentes lois de percolation 5 kHz et  $\pm 3 V_{AC}$  (a) la permittivité relative, (b) la conductivité AC, (c) l'angle de phase, (d) les pertes diélectriques pour les formulations à base de Cu@C**

**Figure 74 : Evolution de la permittivité en fonction de la conductivité pour l'ensemble des formulations nanocomposites produites par ultrasonication**

**Figure 75 : Spectres d'impédancemétrie isochrone de la formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produite par ultrasonication montrant les variation de (a) permittivité, (b) de pertes diélectriques avec le champ électrique DC+AC**

**Figure 76 : Comparaison des comportements diélectrique sous tension variable des composites (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produits par ultrasonication et cisaillement haute vitesse avec (a) les variation de permittivité, (b) les variations de pertes diélectriques à 5 kHz**

**Figure 77 : Schéma de la différenciation du mode de conduction par effet tunnel direct ou Fowler-Nordheim lors de représentation graphique de  $\ln IV^2 = f(V)$**

**Figure 78 : Spectre  $I - V$  du nanocomposite (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v servant à mettre en avant les mécanismes de conduction par effet tunnel**

**Figure 79 : Spectres  $I - V$  des nanocomposite (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v préparé par ultrasonication et cisaillement pour mettre en avant les mécanismes de conduction par effet tunnel**

**Figure 80 : Spectre  $J - E$  de la formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v servant à définir le champ de claquage  $E_b$**

**Figure 81 : Spectre  $J - E$  des formulations (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produites par ultrasonication et cisaillement servant à définir le champ de claquage  $E_b$**

**Tableau 1 : Valeurs d'angle de phase des formulations nanocomposites à base de nanoparticules de Ni@C**

**Tableau 2 : Valeurs d'angle de phase des formulations nanocomposites à base de nanoparticules de Co@C**

**Tableau 3 : Valeurs d'angle de phase des formulations nanocomposites à base de nanoparticules de Cu@C**

**Tableau 4 : Valeurs de pertes diélectriques pour les nanocomposites à base de Ni@C**

**Tableau 5 : Valeurs de conductivité AC pour les nanocomposites à base de Ni@C**

**Tableau 6 : Valeurs de pertes diélectriques pour les nanocomposites à base de Co@C**

**Tableau 7 : Valeurs de conductivité AC pour les nanocomposites à base de Co@C**

**Tableau 8 : Valeurs de pertes diélectriques pour les nanocomposites à base de Cu@C**

**Tableau 9 : Valeurs de conductivité AC pour les nanocomposites à base de Cu@C**

**Tableau 10 : Valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites à base de Ni@C**

**Tableau 11 : Valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites à base de Co@C**

**Tableau 12 : Valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites à base de Cu@C**

**Tableau 13 : Tableau récapitulatif des valeurs d'angle de phase, pertes diélectriques, conductivité AC et permittivité relative pour les douze formulations nanocomposites produites par Ultrasonication sous un champ électrique de  $\pm 3 V_{AC}$  à 5 kHz**

**Tableau 14 : Valeurs d'angle de phase, pertes diélectrique, conductivité AC et permittivité relative des formulations de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produites par Ultrasonication et Cisaillement haute vitesse sous un champ électrique de  $\pm 3 V_{AC}$**

**Tableau 15 : Comparaison des valeurs de permittivité et de pertes diélectriques sous  $\pm 3 V_{AC}$  à 5 kHz, mesurée par impédance isochrone et spectroscopie diélectrique**

***Tableau 16 : Détermination de la tension et champ électrique limite ainsi que de la tension et champ électrique optimum pour l'ensembles des formulations nanocomposites produites par ultrasonication***

***Tableau 17 : Valeurs de permittivité relative et pertes diélectriques aux bornes limites de tension et à 0 V<sub>DC</sub> 5 kHz pour l'ensemble des formulations nanocomposites produites par ultrasonication***

***Tableau 18 : Tableau comparatif des gammes de tension limite et optimum d'utilisation pour les nanocomposites (Cu@C)\*Ultrason et (Cu@C)\*Cisaillement à 5 kHz***

***Tableau 19 : Valeurs de champ électrique de transition entre effet tunnel direct et effet tunnel Fowler-Nordheim pour chaque formulation nanocomposite produite par ultrasonication***

***Tableau 20 : Valeurs de tension et champ de claquage pour chaque formulation nanocomposites produite par ultrasonication***



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 – ETAT DE L’ART GENERAL</b> .....	<b>7</b>
<b>I. Les différents matériaux : classification et utilisation</b> .....	<b>7</b>
<b>II. Le domaine Nano</b> .....	<b>11</b>
<b>1. Les nanoparticules et les nanocomposites : définitions faisant consensus</b> .....	<b>11</b>
<b>2. Présentation de différentes méthodes de synthèse de nanoparticules</b> .....	<b>13</b>
<b>a. Synthèse des nanoparticules par voie physique</b> .....	<b>13</b>
<b>i. La méthode Plasma</b> .....	<b>13</b>
<b>ii. La méthode de Pyrolyse laser</b> .....	<b>14</b>
<b>iii. La méthode de Pyrolyse par pulvérisation</b> .....	<b>15</b>
<b>b. Synthèse des nanoparticules par voie chimique</b> .....	<b>16</b>
<b>i. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</b> .....	<b>16</b>
<b>ii. La méthode de Synthèse hydrothermale</b> .....	<b>17</b>
<b>iii. La méthode de Décomposition thermique</b> .....	<b>18</b>
<b>iv. La méthode de Synthèse électrochimique</b> .....	<b>19</b>
<b>v. La méthode d’Emulsion</b> .....	<b>20</b>
<b>c. Conclusion sur le domaine Nano</b> .....	<b>21</b>
<b>III. Les condensateurs à haute permittivité sous forme de nanocomposites CMO</b> .....	<b>21</b>
<b>IV. Composites diélectriques percolatifs : modèles mathématiques</b> .....	<b>23</b>
<b>1. Modèle appliqué : Théorie des milieux effectifs (EMT)</b> .....	<b>24</b>
<b>2. Modèle appliqué : Théorie de la percolation (PT)</b> .....	<b>27</b>
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>29</b>
<b>CHAPITRE 2 – METHODOLOGIES DE FABRICATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE DES NANOCOMPOSITES SOUS FORME DE COUCHE MINCE</b> .....	<b>30</b>
<b>I. Réalisation des formulations de résines nanocomposites</b> .....	<b>31</b>
<b>1. Présentation de la résine de photolithographie et des nanoparticules</b> .....	<b>31</b>
<b>a. Résine de photolithographie SU8™</b> .....	<b>31</b>
<b>b. Les nanoparticules cœur@écorce</b> .....	<b>33</b>
<b>c. Agent de fonctionnalisation Polystyrène terminé Pyrène (PyrPS)</b> .....	<b>36</b>
<b>2. Procédés de formulation des résines composites</b> .....	<b>40</b>
<b>a. Fonctionnalisation des nanoparticules par PyrPS</b> .....	<b>40</b>
<b>b. Dispersion des nanoparticules dans la résine de photolithographie</b> .....	<b>43</b>
<b>i. Dispersion par ultrasonication</b> .....	<b>43</b>
<b>ii. Dispersion par cisaillement (high-shear mixing)</b> .....	<b>45</b>

c.	Fabrication des nanocomposites couche mince sur wafer de Si p-dopé de 4 pouces ....	50
d.	Fabrication des condensateurs.....	52
II.	Techniques de caractérisation physico-chimique .....	55
1.	Spectroscopie Raman : principe et résultats.....	56
a.	Principe de la spectroscopie Raman .....	56
b.	Caractérisation des nanoparticules Ni@C, Cu@C et Co@C par spectroscopie Raman ...	58
c.	Caractérisation par spectroscopie Raman des nanoparticules fonctionnalisées par PyrPS .....	62
2.	Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS) : principe et résultat.....	66
a.	Principe de l'EDS.....	66
b.	Caractérisation des nanocomposites par EDS .....	67
III.	Détermination des propriétés diélectriques .....	69
1.	Détermination de l'épaisseur des films nanocomposites par profilométrie.....	69
2.	Spectroscopie diélectrique.....	71
3.	Impédancemétrie isochrone .....	76
CONCLUSION	.....	79

## CHAPITRE 3 – SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE ET SEUIL DE PERCOLATION DE COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES CMO METAL/POLYMERE..... 80

I.	Spectroscopie diélectrique à basse tension .....	80
1.	Spectroscopie diélectrique sur les formulations produites par Ultrasonication.....	81
a.	Evolution de l'angle de phase $\Psi$ avec le taux de charge.....	81
i.	Variations d'angle de phase pour les (Ni@C)-PyrPS//SU8 .....	83
ii.	Variation d'angle de phase pour les (Co@C)-PyrPS//SU8 .....	86
iii.	Variation d'angle de phase pour les (Cu@C)-PyrPS//SU8.....	88
b.	Evolution des pertes diélectriques $\tan\delta$ et de la conductivité AC $\sigma$ avec le taux de charge.....	91
i.	Variations des pertes diélectriques et de la conductivité pour les composites (Ni@C)-PyrPS//SU8.....	92
ii.	Variation des pertes diélectriques et de la conductivité pour les nanocomposites de (Co@C)-PyrPS//SU8 .....	96
iii.	Variation des pertes diélectriques et de la conductivité pour les nanocomposites (Cu@C)-PyrPS//SU8 .....	99
c.	Evolution de la permittivité relative $\epsilon_r'$ avec le taux de charge.....	101
i.	Variation des valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites (Ni@C)-PyrPS//SU8.....	102
ii.	Variation des valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites (Co@C)-PyrPS//SU8.....	104
iii.	Variation des valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites (Cu@C)-PyrPS//SU8.....	106
d.	Conclusion : Détermination de la meilleure formulation de condensateur couche mince à forte permittivité obtenu par ultrasonication .....	108
2.	Comparaison des réponses diélectriques de la meilleure formulation nanocomposite suivant la méthode de dispersion .....	111

II. Estimation du seuil de percolation $\varphi_C$ par la théorie de la percolation (PT).....	115
1. Seuil de percolation pour les nanocomposites à base de Ni@C .....	116
2. Seuil de percolation pour les nanocomposites à base de Co@C.....	118
3. Seuil de percolation pour les nanocomposites à base de Cu@C.....	119
4. Conclusion sur les seuils de percolation .....	120

CONCLUSION .....	123
------------------	-----

## CHAPITRE IV – TENUE SOUS HAUTE TENSION DE COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES CMO METAL/POLYMERE ET MECANISMES DE CONDUCTION .....124

I. Mesures Capacité – Tension (C - V) : Détermination de la gamme de champ électrique d'utilisation optimale.....	124
--	-----

II. Mesures Courant – Tension (I – V) : détermination des mécanismes de conduction électrique et du champ de claquage $E_b$ .....	131
1. Détermination des mécanismes de conduction se déroulant au sein des nanocomposites percolatifs sous $E_{lim}$ .....	132
2. Détermination du champ de claquage $E_b$ .....	138

CONCLUSION .....	143
------------------	-----

CONCLUSION GENERALE.....	145
--------------------------	-----

REFERENCES .....	150
------------------	-----

### ANNEXE 1 : COMPARAISON DES RESULTATS DE SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUES POUR L'ENSEMBLE DES FORMULATIONS NANOCOMPOSITES PRODUITES PAR ULTRASONICATION .....155

### ANNEXE 2 : COMPARAISON DES RESULTATS DE SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUES POUR LES FORMULATIONS DE CU@C-PYRPS//SU8 3,0%V PRODUITES PAR ULTRASONICATION ET CISAILLEMENT HAUTE VITESSE .....156

### ANNEXE 3 : COMPARAISON DES VARIATIONS DE PERMITTIVITE RELATIVE ET DES PERTES DIELECTRIQUES EN FONCTION DU CHAMP ELECTRIQUE APPLIQUE POUR L'ENSEMBLE DES FORMULATIONS NANOCOMPOSITES PRODUITES PAR ULTRASONICATION .....157

### ANNEXE 4 : MISE EN AVANT DES DIFFERENTS MECANISMES DE CONDUCTIONS SUIVANT LA METHODE D'IKUNO *ET AL.* POUR L'ENSEMBLE DES FORMULATIONS PRODUITES PAR ULTRASONICATION .....158

<b>ANNEXE 5 : VARIATION DE LA DENSITE DE COURANT EN FONCTION DU CHAMP ELECTRIQUE APPLIQUE POUR L'ENSEMBLE DES FORMULATIONS PRODUITES PAR ULTRASONICATION .....</b>	<b>159</b>
--	------------

## Introduction

Le domaine des composants d'électronique et de microélectronique est en demande croissante de production et d'amélioration depuis près d'un demi-siècle. La révolution numérique, les technologies connectées et le véhicule électrique décuplent cette tendance de manière inédite, tous les composants étant de plus en plus intégrés. Ce besoin d'innovations technologiques renvoie ainsi à une nécessité de développer de nouveaux matériaux diélectriques.

Au départ de cette évolution technologique se trouve l'électricité. La connaissance des phénomènes physiques à l'origine des propriétés électriques permet de concevoir des matériaux spécifiques et spécialisés. Dans ce but, la compréhension des phénomènes électriques commence par l'appréhension de la notion même d'électricité. Le terme « électricité » désigne l'ensemble des phénomènes physiques impliquant la présence et le déplacement de charges électriques dans la matière. L'étude de l'électricité n'est cependant pas contemporaine, comme peut le montrer l'analyse épistémologique de ce domaine. Les phénomènes électriques sont en effet observés et étudiés depuis plusieurs siècles. Bien que la compréhension des phénomènes soit incomplète, Thalès de Millet avait déjà remarqué au V<sup>ème</sup> siècle avant J.-C. que l'ambre jaune provoque un effet attractif lorsqu'il est soumis à des frictions. Il faut cependant attendre 1600 avec William Gilbert pour trouver les premiers travaux écrits sur ce phénomène attractif. Dans son livre intitulé « De Magnete, Magneticisque Corpobius, et de Magno Magnete Tellure », William Gilbert décrit le comportement attractif de l'ambre, et de certaines autres résines, lorsqu'elles sont soumises à des frictions. Il définit ainsi les résines présentant cet effet attractif sous le qualificatif « electricus » signifiant « comme l'ambre » en néolatin. En 1646 le britannique Sir Thomas Browne introduit le terme anglais « electricity » s'inspirant du néolatin « electricus ». En 1700 et suite à de nombreux essais, le britannique Stephen Gray découvre que l'effet attractif peut être obtenu avec du bois mais aussi avec du métal. Il remarque également que l'effet attractif peut se mouvoir dans la matière. En soumettant une extrémité d'une tige de métal à des frictions, il est possible de produire l'effet attractif à l'autre extrémité. Cherchant à prouver de façon empirique ce caractère transmissible, Stephen Gray réalise une expérience au cours de laquelle l'effet attractif se

produit à 250 mètres de la zone de friction. Cette découverte marque le point d'origine de la notion de conductivité électrique. Cependant, le phénomène attractif n'est toujours pas expliqué. Il faut attendre 1785 pour que le français Charles-Augustin Coulomb apporte une démonstration mathématique au phénomène attractif qu'il renomme « interaction électrostatique ». Dans ses expériences, Coulomb attache une bille de métal à l'extrémité d'une fibre isolante, elle-même attachée à une barre suspendue. La bille est chargée avec une quantité connue d'électricité statique. Une autre boule chargée de la même manière est ensuite approchée de la première. Le rapprochement des deux billes provoque une torsion de la fibre isolante. En connaissant l'angle de torsion de la fibre pour une force donnée, Coulomb parvient à calculer la force existante entre les billes par rapport à la distance qui les sépare. Il établit dans son modèle que deux charges agissent l'une sur l'autre avec une force proportionnelle au produit des charges par rapport au carré de la distance qui les sépare. Il établit aussi que le phénomène est répulsif lorsque le produit de la valeur des charges est positif, et attractif lorsque le produit de la valeur des charges est négatif. En 1891, l'irlandais George Johnstone Stoney introduit le terme « electron » afin de définir « l'unité fondamentale de la charge électrique ». Six ans plus tard, en 1897, Sir Joseph John Thomson prouve l'existence de la particule électron et lui attribue le rôle de porteur de charge électrique. En 1911, Ernest Rutherford prouve que les atomes sont composés d'un noyau chargé positivement, entouré d'électrons chargés négativement. Ces avancées scientifiques sur la nature particulière de la matière forment les fondations de la physique moderne. Etudier les propriétés électriques des matériaux revient alors à qualifier et quantifier la mobilité d'électrons au sein de la matière. Ainsi, par le biais de l'analyse des mouvements des particules élémentaires comme l'électron, il est possible de décrire, voire de prédire, le comportement de la matière lorsqu'elle est soumise à différentes sollicitations électromagnétiques.

En parallèle des avancées théoriques concernant les phénomènes électriques, différents outils ont été développés afin de donner une utilité pratique à l'électricité. L'allemand Otto von Guericke met en place en 1660 un système de production d'électricité statique. Celui-ci est constitué d'une boule de soufre mise en rotation à la main et frottant contre un support en bois. L'énergie produite ne peut cependant pas être conservée. Le premier prototype de système permettant de stocker et redistribuer l'électricité apparaît en 1745 sous le nom de « Bouteille de Leyde ». Cet équipement a été produit indépendamment, et parallèlement, par

le prussien Ewald von Kleist et le néerlandais Pieter van Musschenbroek. La « Bouteille de Leyde » est constituée de feuilles métalliques chiffonnées placées dans une bouteille en verre, d'une feuille métallique placée sur l'extérieur de la bouteille, ainsi que d'un clou traversant le goulot et touchant les feuilles internes. En reliant le clou avec la feuille externe via l'utilisation d'un élément conducteur, l'énergie électrique stockée se propage et provoque de légers chocs aux utilisateurs. La « Bouteille de Leyde » sert ainsi à démontrer au grand public l'aptitude de l'électricité à se propager. Cependant, le système permet uniquement de stocker et restituer l'énergie. L'italien Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, cherchant à mettre en place un outil produisant de l'électricité, invente en 1799 la première pile prenant le nom de « pile de Volta ». Il s'agit d'une superposition de : disque de cuivre, tissu imprégné d'eau salée et disque de zinc, le tout répété à de multiples reprises. Lorsque le dernier et le premier disque sont reliés par un matériau conducteur, il se produit un enchaînement de réactions chimiques d'oxydo-réduction, conduisant à la formation et au déplacement d'électrons. Grâce à l'invention de Volta, il est reconnu que l'électricité peut être produite de façon physique, mais aussi de façon chimique. Cependant, la pile présente comme désavantage de ne pas durer dans le temps du fait du séchage du tissu. Afin de pallier à cette contrainte temporelle, le français Gaston Planté crée l'accumulateur en 1859. Ce dispositif est composé d'un récipient fermé contenant de l'acide sulfurique, dans lequel se trouve un rouleau de deux feuilles de plomb séparées par un tissu en lin. Cet équipement permet de produire de l'énergie électrique de façon chimique, tout comme la pile de Volta. Néanmoins, la réaction chimique qui a lieu entre le plomb et l'acide sulfurique est réversible, contrairement à la réaction d'oxydo-réduction entre l'eau salée et le zinc ou le cuivre. Ainsi l'accumulateur peut s'utiliser de façon répétée. La technologie de l'accumulateur a évolué au fil du temps et reste très présente dans notre société. Par exemple, la majorité des appareils portables possèdent des accumulateurs au lithium. Avec le développement de l'ordinateur dans les années 1950 apparaissent deux nouveaux besoins technologiques : la réduction de la taille des composants électroniques et la protection des circuits électriques contre les variations de tension. Avec la réduction de taille des composants, le nombre de ces derniers par unité de surface augmente. De ce fait, les circuits deviennent plus performants tout en occupant le même volume. Cet effet d'augmentation de performance est décrit par la « loi de Moore » de 1975 estimant que le nombre de composants sur un microprocesseur double tous les deux ans. Pour la protection des circuits contre les variations de tension, un composant pouvant emmagasiner un surplus

d'énergie ou en fournir au système de façon instantanée est nécessaire. Bien que libérant de l'énergie sur de longues durées, les accumulateurs présentent une vitesse de réaction non suffisante pour permettre de tamponner les variations de tension dans les circuits. Des matériaux présentant une réaction bien plus rapide face aux fluctuations de la tension doivent être développés. C'est ainsi qu'émergent les condensateurs électriques, héritiers de la « Bouteille de Leyde » et composant électronique le plus vendu dans le monde aujourd'hui. Ces condensateurs sont constitués de deux surfaces conductrices, nommées électrodes, séparées par un matériau isolant polarisable appelé « diélectrique ». Sous l'action d'un champ électrique externe le matériau diélectrique se polarise, provoquant une accumulation de charges électriques à la surface des électrodes. Les charges stockées peuvent par la suite être redistribuées rapidement dans le circuit. Pour la majorité des condensateurs, la charge et décharge se déroulent en quelques secondes ou moins, alors que pour les accumulateurs ces effets se déroulent sur plusieurs dizaines de minutes. La communauté scientifique et l'industrie de l'électronique/microélectronique se concentrent dès lors sur les matériaux pouvant former des condensateurs, afin de s'en servir comme composants de protection ou de source d'énergie quasi-instantanée.

De nos jours, l'industrie des composants électroniques produit en très grande série des condensateurs de toutes dimensions à bas coût, dont certains présentent une épaisseur de l'ordre du millimètre. Dans le domaine de l'automobile électrique par exemple, le condensateur fait partie du circuit en association avec la batterie, l'onduleur, et le moteur électrique. Le principe de fonctionnement de ce circuit est le suivant : la batterie délivre un courant continu qui est transformé en courant alternatif par l'onduleur, puis le courant est transmis au moteur électrique. Cependant l'entraînement du moteur provoque une augmentation de courant qui peut endommager le circuit. Le condensateur est placé entre l'onduleur et le moteur afin d'absorber ce surplus et donc de pallier au risque de surtension. A l'heure actuelle il existe deux types de condensateurs utilisés dans l'automobile électrique : les condensateurs Film et le CeraLink®. L'intérêt porté à ces condensateurs se base sur trois de leurs propriétés que sont la taille, la capacité à stocker les charges électriques et le coût. La taille de ces deux concurrents est sensiblement identique, les condensateurs Film présentant des dimensions de 10 x 20 x 30 mm alors que les condensateurs CeraLink® possèdent des dimensions de 10 x 7 x 4 mm. La capacité de stockage de charge dépend de la nature chimique des matériaux.



Les composites Films sont un polymère alors que le CeraLink© est une céramique. De par leur différence de composition atomique, la céramique est capable de stocker plus de charges électriques que le polymère. Cependant la raréfaction des constituants du condensateur céramique provoque une augmentation de son prix par cinq par rapport au condensateur polymère. Il est aussi bon de se rappeler que le prix est en parti indexé sur la taille du composant. En effet, un composant de grandes dimensions, même si plus simple à mettre en œuvre, nécessite plus de matière à produire. La miniaturisation de ces composants, leur réduction de taille avec conservation des propriétés, représente donc un enjeu de taille du point de vue économique. Ainsi, la communauté de la microélectronique cherche des méthodes de production de condensateurs d'une dizaine de micromètres d'épaisseur, dont l'efficacité équivaut ou dépasse celle des condensateurs actuels. Cette efficacité des condensateurs dépend de la qualité des diélectriques mis en œuvre, qui est évaluée par les valeurs de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) représentant son aptitude à se polariser, et des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) représentant les échauffements locaux se produisant dans le matériau et pouvant conduire à sa rupture. Le but, à long terme, est de mettre en place une méthode répétable et reproductible de production de matériaux diélectriques combinant une permittivité géante,  $\epsilon_r$  de l'ordre de 1000, et de très faibles pertes,  $\tan \delta$  de l'ordre de  $10^{-3}$ . Certains matériaux, les paraélectriques, présentent naturellement de faibles pertes, tandis que d'autres présentent de grandes valeurs de permittivité de par leur polarisation naturelle, comme les ferroélectriques et anti-ferroélectriques. Cependant il n'existe pas de matériau pur combinant ces deux propriétés. Une approche alternative consiste à recourir aux matériaux composites. Ces composites présentent comme intérêt d'augmenter les propriétés d'un matériau matrice par ajout d'inclusions. Les modifications peuvent porter par exemple sur le plan des propriétés électriques, mécaniques ou encore optiques. La majorité des propriétés des composites découlent de leur structuration à différentes échelles. En effet, de par la nature biphasée des composites, il est possible d'améliorer les propriétés de la matrice ou bien d'obtenir des propriétés dites exotiques. Ces matériaux composites peuvent par exemple servir à produire des inductances, composants produisant un champ magnétique sous l'action d'un champ électrique, sous la forme de « polymère ferromagnétique ». Ceux-ci sont obtenus à partir d'un matériau organique, non magnétique initialement, par ajout de particules magnétiques [1]. Dans le cas des condensateurs, les matériaux d'intérêt sont des composites à base de « polymères diélectriques *high-k* » (*k* étant la dénomination anglophone de la

permittivité). Ces derniers présentent une forte dimension isolante tout en permettant une plus forte polarisation que celle de la matrice. La permittivité relative du composite dépend de la polarisabilité de la matrice et des inclusions. Chaque matériau ayant une polarisabilité propre, il convient de choisir judicieusement le duo matrice-inclusion. De plus, la quantité d'inclusions exprimée en fraction volumique  $\varphi$ , a un rôle important dans la détermination de la polarisabilité du matériau composite. La théorie de la percolation appliquée aux matériaux diélectriques [2,3] établit qu'au voisinage d'une valeur seuil de fraction volumique, nommée seuil de percolation  $\varphi_c$ , la permittivité relative d'un composite métal-polymère croît exponentiellement. Une fois le seuil de percolation  $\varphi_c$  déterminé pour chaque composite, il est donc possible de maximiser la permittivité relative en choisissant une fraction volumique d'inclusions la plus proche possible de ce seuil.

L'objectif de cette thèse est alors de fabriquer des films nanocomposites de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, pouvant présenter une valeur de  $\varepsilon_r$  supérieure à 100, avec des pertes  $\tan \delta$  très inférieures à 1, et pouvant supporter plus de 800 V avant rupture. Dans cette optique, deux voies de fabrication de nanocomposites à base de polymère diélectrique et de nanoparticules métalliques enrobées carbone ont été mises en place et optimisées. Afin de traiter l'ensemble des travaux réalisés sur le sujet, ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres :

- le premier chapitre développe un état de l'art général du domaine des nanocomposites utilisés pour leurs propriétés diélectriques. Il décrit ce que sont exactement les matériaux composites, les nanoparticules et la théorie de la percolation, qui fondent le pilier du comportement électrique des nanocomposites à haute permittivité ;
- le deuxième chapitre détaille le choix des constituants des condensateurs produits, ainsi que l'ensemble des procédés et techniques de caractérisation utilisés ;
- le troisième chapitre se concentre sur l'analyse des réponses diélectriques à basse tension des différents matériaux réalisés, tout en les comparant à la littérature ;
- enfin, le quatrième chapitre présente l'influence des « haute » tensions sur les matériaux produits.

## Chapitre 1 – Etat de l’art général

Ce chapitre d’état de l’art présente une vue d’ensemble des connaissances acquises par la communauté scientifique sur le domaine des composites utilisés pour leurs propriétés diélectriques. Pour cela le chapitre est découpé en quatre axes de compréhension. Dans un premier axe les notions servant de fondations à la science des matériaux sont développées, suivi par un deuxième axe se concentrant sur le domaine Nano. Le troisième axe porte sur les nanocomposites utilisés comme condensateurs électriques. Enfin le quatrième axe présente différents modèles physiques permettant d’expliquer le comportement des composites percolatifs.

### I. Les différents matériaux : classification et utilisation

La nature et les propriétés des matériaux dépendent à la fois des atomes étudiés mais aussi des liaisons entre ces atomes. Ces liaisons peuvent être séparées en deux types suivant l’énergie nécessaire pour les rompre. Certaines font intervenir des différentiels de charge de surface tandis que d’autres ont lieu par mise en commun d’électrons entre les atomes. La première catégorie est connue sous le nom de liaisons faibles, ou de liaisons intermoléculaires. La seconde catégorie est quant à elle connue sous le nom de liaisons fortes. A partir de ces liaisons il est possible de répartir les matériaux en trois grandes familles :

- Les matériaux céramiques sont constitués d’atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes et ioniques [4]. Les liaisons covalentes correspondent à la mise en commun de deux électrons entre deux atomes, chaque atome fournissant un électron. Il s’agit de la liaison la plus stable dans les solides. Les liaisons ioniques correspondent quant à elles à la formation d’interaction électrostatique entre deux ions de charges opposés. De par leurs liaisons chimiques et leur structure ordonnée nommée cristal, les matériaux céramiques présentent une grande stabilité physico-chimique leur permettant de résister à la corrosion et au vieillissement. Ils présentent de plus de hautes valeurs de résistance thermique, de rigidité et de permittivité diélectrique. Cependant ces matériaux sont fragiles. Parmi les matériaux céramiques usuels il est possible de retrouver l’argile, le cristal ou encore la porcelaine.

- Les matériaux métalliques sont constitués d'atomes reliés entre eux par des liaisons métalliques [5]. Ces liaisons métalliques correspondent au libre déplacement d'électrons entre différents noyaux atomiques de métaux agencés sous forme de cristal. Ces électrons sont dits délocalisés et correspondent aux électrons des couches atomiques les plus hautes. Dans la famille des matériaux métallique se trouvent deux sous-groupes : les métaux purs et les alliages. Les métaux purs sont constitués de cristaux d'un élément unique alors que les alliages sont constitués d'un mélange de deux, ou plus, éléments liés entre eux par des liaisons chimiques. En fonction de la température, ces deux sous-groupes peuvent se présenter sous forme liquide comme par exemple le Mercure à température ambiante, ou solide comme par exemple l'acier à température ambiante. Les métaux purs et les alliages présentent plusieurs propriétés communes telles la ductilité, l'opacité, ainsi que la conduction thermique et électrique. Les alliages, de par leur composition atomique plus diversifiée, présentent des propriétés supplémentaires telles une résistance accrue à la corrosion, une plus grande susceptibilité magnétique ou une plus grande résistance à la température. Les métaux purs usuels sont par exemple les fils de cuivre et la joaillerie en or ou argent. Parmi les alliages usuels nous pouvons retrouver l'acier, le laiton et l'électrum.
- Les matériaux organiques sont des structures basées essentiellement sur des atomes de Carbone, Hydrogène, Oxygène et Azote, reliés entre eux par des liaisons covalentes et des liaisons secondaires [4]. Les liaisons secondaires sont des liaisons faibles et ont lieu entre des atomes présentant une faible différence d'électronégativité. A partir de leur origine, les matériaux organiques sont souvent séparés en deux groupes avec les matériaux naturels (latex, bois, charbon) d'un côté et les matériaux synthétiques (caoutchouc, bouteille plastique, textile synthétique) de l'autre. Une partie des matériaux organiques naturels et la grande majorité des matériaux organiques synthétiques présentent des structures hautement répétitives. Il est alors question de Polymères. Ces derniers sont organisés en chaînes reliées entre elles par des liaisons covalentes ou des liaisons secondaires. L'unité de base de la chaîne se nomme monomère et correspond à une molécule comprenant une ou plusieurs fonctions chimiques. Suivant la taille de la chaîne formée à partir de la répétition des monomères, la molécule résultante peut prendre deux noms. Un ensemble de dix ou moins monomères prend le nom d'oligomère, et un ensemble de plus de dix monomères

prend le nom de polymère. Les Polymères se présentent sous forme amorphe, c'est-à-dire sans ordre cristallin, ou sous forme semi-cristalline. Les polymères peuvent être distingués en trois catégories suivant le degré de cristallinité et portent les noms thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables. Les thermoplastiques présentent une structure amorphe ou semi-cristalline où les liens inter-chaines sont réalisés par liaisons secondaires, ce qui permet de les ramollir voire de les fondre sous l'action de la température. Les élastomères, polymères amorphes élastiques, présentent des liens covalents entre les chaînes de polymères, que l'on nomme nœud de réticulation, fournissant une plus grande cohésion au matériau. Ces polymères peuvent subir des contraintes mécaniques de torsion et d'élongation plus importante que les deux autres catégories. Les thermodurcissables correspondent aux polymères amorphes les plus rigides, les plus réticulés, présentant ainsi de nombreux liens covalents inter-chaînes. Ceux-ci obtiennent leur structure lors de traitements thermiques nommés recuits. Grâce à cela, les polymères thermodurcissables possèdent la plus haute résistance à la température des trois catégories de polymères mais ils sont cependant les plus fragiles mécaniquement à forte élongation. Les propriétés physico-chimiques des polymères dépendent par la suite de la composition chimique des monomères.

Chaque famille de matériau présente donc des applications bien distinctes, cependant certaines applications peuvent nécessiter des propriétés non atteignables par un matériau pur. Pour cela, les matériaux composites ont été créés afin d'allier généralement deux des trois familles de matériaux. Les matériaux composites sont constitués d'une partie nommée matrice et d'une partie nommée inclusion. Dans ces structures la matrice est la partie majoritaire du volume. La matrice fournit ainsi les propriétés servant de base au matériau, puis l'ajout des inclusions permet de modifier ou d'ajouter des propriétés. Il existe les Composites à Matrice Céramique (CMC), les Composites à Matrice Métallique (CMM) et les Composites à Matrice Organique (CMO) [6–8] (**Figure 1**).

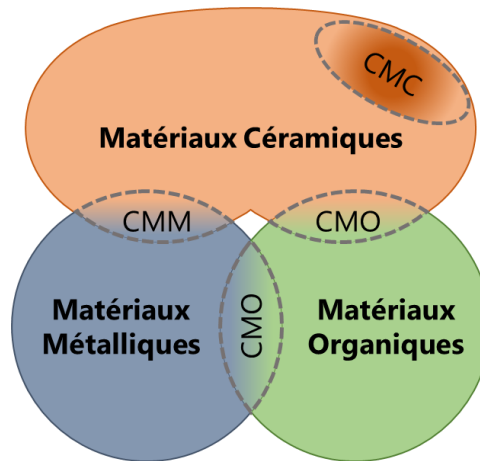


Figure 1 : Schéma de la composition des différentes familles de matériaux composites

Les inclusions sont elles aussi réparties en trois catégories : les fibres longues, les fibres courtes et les charges [8–10]. Les fibres dites longues permettent d'accroître les propriétés mécaniques du composite dans la direction des fibres. Ces fibres sont généralement toutes alignées ou placées suivant un angle déterminé. Ceci permet d'accroître la résistance mécanique 2D. Les fibres dites courtes sont placés généralement de façon aléatoire dans la matrice, permettant une augmentation de la résistance mécanique en 3D. Enfin, les charges sont généralement des particules sphériques, parallélépipédiques ou tubulaires présentes en faibles quantité dans la matrice. Leur but est de modifier ou d'apporter de nouvelles propriétés physico-chimiques au matériau. Dans le domaine de la microélectronique il est recherché des composites à propriétés exotiques, des propriétés n'existant pas dans la famille de la matrice, produits sous forme de CMO. Les polymères présentent comme avantages d'être les matériaux les moins chers des trois familles, d'avoir le plus haut module élastique, d'être pour la grande majorité isolant électriquement et de ne pas nécessiter de fortes températures pour être mis en œuvre. Les composites à base de matrice polymère peuvent ainsi permettre de fabriquer à l'échelle industrielle des capteurs, des mémoires ou des condensateurs en utilisant des inclusions métalliques ou céramiques.

Les composites CMO ont cependant montré leurs limites dans l'accroissement des propriétés diélectriques au cours du XX<sup>ème</sup> siècle. En effet, les charges micrométriques utilisées dans les composites CMO ne permettent pas d'atteindre les valeurs de « permittivité géante »  $\epsilon_r$  supérieure à 1000. Dans les années 1990 apparaît une nouvelle branche des matériaux composites au sein de l'entreprise Toyota [11]. Les équipes de recherches ont constaté

qu'utiliser des inclusions de taille nanométrique dans leurs composites permet d'obtenir des meilleures propriétés qu'avec des inclusions micrométriques. Ces nouveaux composites prennent le nom de nanocomposites.

## II. Le domaine Nano

### 1. Les nanoparticules et les nanocomposites : définitions faisant consensus

Le domaine des nanotechnologies est assidument suivi par des scientifiques de tous bords. Les chercheurs en science des matériaux y voient un Graal permettant d'obtenir des propriétés jamais égalées, tandis que les chercheurs en science du vivant soulèvent les risques d'effets nocifs sur la santé que pourraient avoir ces nouvelles particules. Une dénomination précise officielle de tout ce qui touche au domaine Nano est ainsi mise au point afin que les spécialistes de chaque domaine scientifique puissent communiquer. Pour cela, l'Organisation internationale de normalisation (ISO) fournit des définitions relatives au domaine Nano dans la norme ISO/TS 80004-1:2015 [12]. Ce texte permet de définir les notions suivantes :

§ 2.1                    « Echelle de longueur s'étendant approximativement de 1 nm à  
Echelle nanométrique    100 nm »

§ 2.5                    « Portion discrète de matériau dont une, deux ou les trois  
Nano-objet                dimensions sont à l'échelle nanométrique (§ 2.1) »

§ 2.3                    « Application des connaissances scientifiques à des fins de  
Nanotechnologies        manipulation et de contrôle de la matière principalement à  
l'échelle nanométrique (§2.1) afin d'utiliser les propriétés et  
phénomènes dépendant de la taille et de la structure, différent  
de ceux associés aux atomes ou molécules individuelles, ou aux  
extrapolations par rapport à des dimensions plus grandes du  
même matériau »

Le comportement des solides change drastiquement lors du passage de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. Ces dimensions permettent entre autres l'apparition de propriétés n'existant pas à l'échelle microscopique ou macroscopique. Certaines particules nanométriques magnétiques peuvent par exemple présenter un comportement superparamagnétiques alors que sous forme micrométrique elles seraient ferromagnétiques [13]. La réduction de taille rend aussi l'imagerie plus complexe. Lors de microscopie optique, la limite de grossissement liée aux longueurs d'ondes du domaine visible empêche la distinction des nano-objets. L'utilisation de Microscopie Electronique par Transmission (MET) ou par Balayage (MEB) devient ainsi indispensable pour leur observation. De plus, le changement de taille micrométrique à taille nanométrique peut s'accompagner de modification de réponse optique. En effet, l'or ayant des dimensions à minima micrométriques présente une teinte jaune alors que l'or nanométrique peut avoir des teintes rouge ou verte [14]. Enfin, pour un même volume total, les nanoparticules présentent une valeur de surface totale supérieur à celle de particules micrométriques. Ceci permet d'accroître la quantité de charges électriques pouvant être accumulées en surface de particules, augmentant la polarisation totale de la poudre.

La norme ISO/TS 80004-1:2015 [12] établie aussi des définitions permettant d'appréhender le concept de nanocomposite. Ces définitions sont présentées dans les termes suivant :

§ 2.4 Nanomatériaux	<i>« Matériau ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique (§2.1) ou ayant une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique »</i>
§ 2.6 Nanostructure	<i>« Composition de parties constitutives liées entre elles, dans laquelle une ou plusieurs de ces parties est une région à l'échelle nanométrique (§2.1) »</i>
§ 2.7 Matériau nanostructuré	<i>« Matériau ayant une nanostructure (§2.6) interne ou une nanostructure de surface »</i>



Les nanocomposites sont donc des matériaux composites dont les inclusions de tailles nanométriques sont agencées dans la matrice afin de permettre la formation d'une nanostructure. De même manière que pour les matériaux composites, l'obtention d'une structure contrôlée représente le défi principal dans la réalisation du matériau, car les propriétés d'intérêt sont apportées par la disposition des inclusions. Cependant cette maîtrise de structure à l'échelle nanométrique est d'une plus grande complexité qu'à l'échelle micrométrique. En effet, différentes forces négligeables dans le domaine micro, comme par exemple le mouvement Brownien causé par la température, devient non négligeable dans le domaine Nano.

La fabrication de nanocomposites présente ainsi trois critères clefs, à savoir : la tailles des inclusions, la nature chimique des inclusions, et la forme des inclusions. Afin de répondre aux différents besoins, plusieurs techniques de synthèses ont été développées. Ces méthodes peuvent faire intervenir un procédé physique ou des réactions chimiques. La production de nanoparticules peut donc être séparée en deux voies de synthèse, dont quelques exemples sont détaillés par la suite.

## **2. Présentation de différentes méthodes de synthèse de nanoparticules**

### **a. Synthèse des nanoparticules par voie physique**

#### **i. La méthode Plasma**

Comme l'indique le nom de la méthode, le procédé fait intervenir un plasma afin de produire des nanoparticules. Le plasma correspond à un gaz globalement neutre, constitué d'ions positifs et négatifs, permettant la conduction de chaleur dans le réacteur [15]. Durant le processus de synthèse les ions du plasma transfèrent leur énergie aux atomes du substrat afin de le faire passer de l'état solide à l'état de gazeux (Figure 2). La vapeur de substrat est ensuite entraînée par un flux de gaz vecteur inerte vers une chambre de trempe où les atomes vont s'entrechoquer, provoquant la condensation du matériau et ainsi la formation de nanoparticules [16]. Les nanoparticules produites sont ensuite triées par une succession de tamis afin d'obtenir une poudre monodisperse, c'est-à-dire une poudre constituée de particules de même taille.

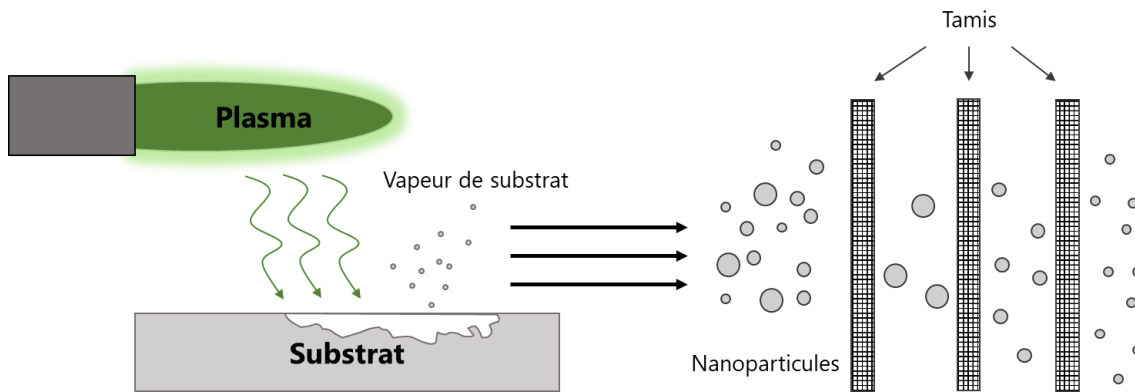


Figure 2 : Schéma du procédé de production de nanoparticules par méthode Plasma

La technique nécessite de transformer un solide en vapeur pour ensuite récolter les particules et ne peut donc pas convenir à toutes les familles de matériaux. Dans le cas des polymères la structure serait totalement détruite empêchant la reformation du matériau. Dans le cas des céramiques, leur résistance thermique naturelle rend le procédé complexe. Cette technique est donc spécialisée dans la production de nanoparticules métalliques.

## ii. La méthode de Pyrolyse laser

La méthode de pyrolyse laser consiste à provoquer la formation locale de nanoparticules individuelles suite à une activation thermique (Figure 3). Pour cela, les précurseurs chimiques sont introduits sous forme gazeuse dans un réacteur à atmosphère contrôlée, puis un faisceau laser est appliqué sur le mélange gazeux provoquant une instabilité des structures chimiques [1,17]. Sous l'effet de cette instabilité, des zones de nucléation émergent. Ces zones de nucléation correspondent au point de départ de la synthèse de la nouvelle structure atomique. L'agencement des atomes autour des zones de nucléation se poursuit jusqu'à obtention de la taille désirée de nanoparticules. Les nanoparticules sont par la suite convoyées par un gaz inerte afin de pouvoir être récupérées sous la forme de poudre.

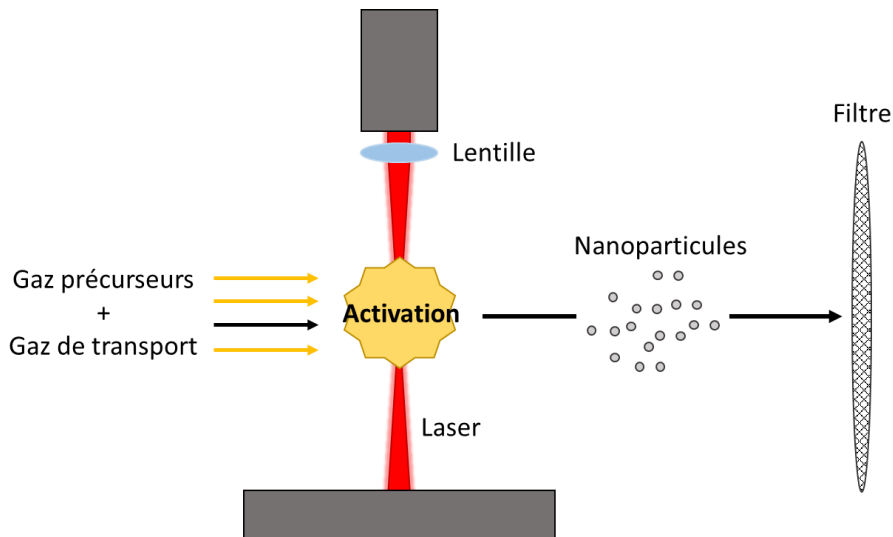


Figure 3 : Schéma de la production de nanoparticules par méthode pyrolyse laser

Cette technique de production présente comme avantage de contrôler parfaitement la taille des nanoparticules via la maîtrise de la puissance du laser utilisé. La forme des nanoparticules produites par cette technique est obligatoirement sphérique et ne convient donc pas à tous les usages. La technique de pyrolyse laser permet de produire des nanoparticules de métaux ou de céramiques monodisperses.

### iii. La méthode de Pyrolyse par pulvérisation

La méthode de pyrolyse par pulvérisation consiste à transformer un nuage de solution réactive en une poudre de taille contrôlée [18]. Pour cela les précurseurs chimiques sont préparés sous forme liquide puis la solution est nébulisée, c'est-à-dire transformée en nuage de gouttelettes, dans un réacteur. La température du réacteur provoque une activation de la réaction entre les précurseurs tout en permettant l'élimination du solvant (Figure 4). Les particules produites sont alors récupérées via un filtre électrostatique [1].

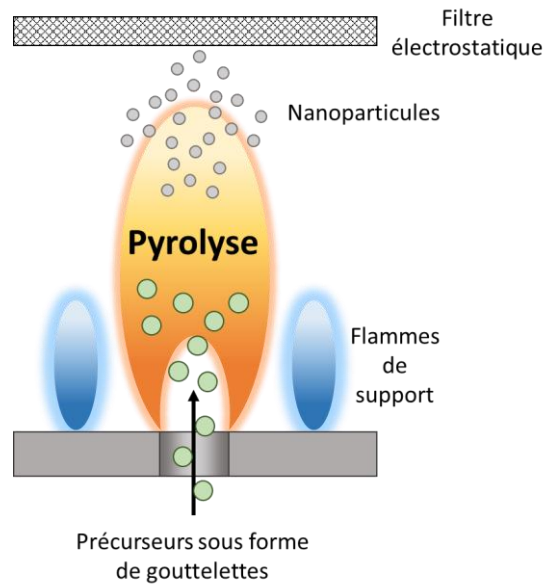


Figure 4 : Schéma du procédé de fabrication de nanoparticules par la méthode de pyrolyse par pulvérisation

Dans cette technique la taille des nanoparticules produites dépend de la taille des gouttelettes de solution. En effet, la réaction ne pouvant s'étendre en dehors du solvant, le matériau prendra la taille de la gouttelette. Cette technique permet ainsi d'obtenir des nanoparticules parfaitement sphériques avec une faible dispersité de taille. Compte tenu de la température nécessaire au fonctionnement de la technique ( $\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ ), il n'est pas possible de produire des nanoparticules organiques. De plus, la technique ne permet d'obtenir que des oxydes. Cette méthode de production convient donc principalement aux besoins de nanoparticules céramiques.

## b. Synthèse des nanoparticules par voie chimique

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

Le dépôt chimique en phase vapeur, aussi appelé CVD, consiste à utiliser une ou des réactions chimiques entre précurseurs afin de produire le matériau d'intérêt sur un support (Figure 5). Le substrat est chauffé et placé dans une enceinte sous vide. Des flux de gaz de précurseurs sont émis dans le réacteur, puis les précurseurs sont activés au contact du substrat conduisant à un ensemble de réactions chimiques puis au matériau [16]. La pureté et la taille des nanoparticules ainsi produites dépendent du débit des flux de précurseurs. Ces flux

contrôlent la stœchiométrie de la réaction, c'est à dire le ratio entre les réactifs. La méthode de production par CVD se compose de trois étapes :

- les gaz des précurseurs se dirigent vers le substrat ;
- les composés chimiques réagissent entre eux à la surface, provoquant une nucléation ;
- les sous-produits de réaction sont évacués du réacteur par le gaz neutre de transport.

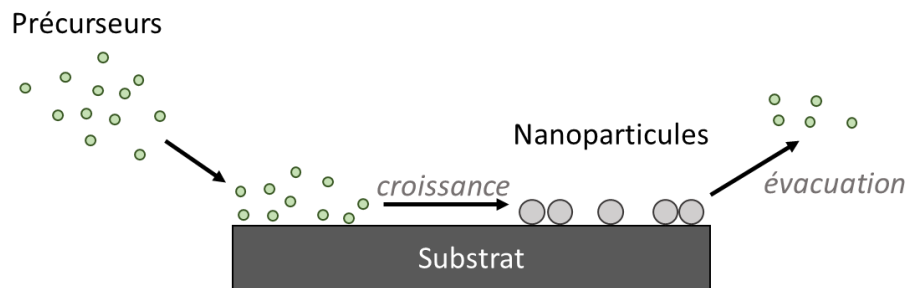


Figure 5 : Schéma du procédé de production de nanoparticules par méthode CVD

La forme des particules produites par cette technique n'est pas entièrement contrôlée car le point de départ de la nucléation peut provoquer une direction de croissance préférentielle. Néanmoins, le procédé CVD permet grâce à toutes ces sous variantes de produire des nanoparticules des trois familles de matériaux.

## ii. La méthode de Synthèse hydrothermale

La méthode de synthèse hydrothermale consiste à produire les nanoparticules dans un liquide sous pression (**Figure 6**). Pour cela les précurseurs chimiques sont introduits dans un autoclave, récipient se fermant hermétiquement sous l'effet de la pression interne. Le contrôle du pH, de la température et de la pression dans l'autoclave permet de définir précisément la taille et la forme du cristal qui va être produit [17,19]. La méthode se base donc sur une connaissance précise des diagrammes de phase des éléments à produire et des précurseurs utilisés.

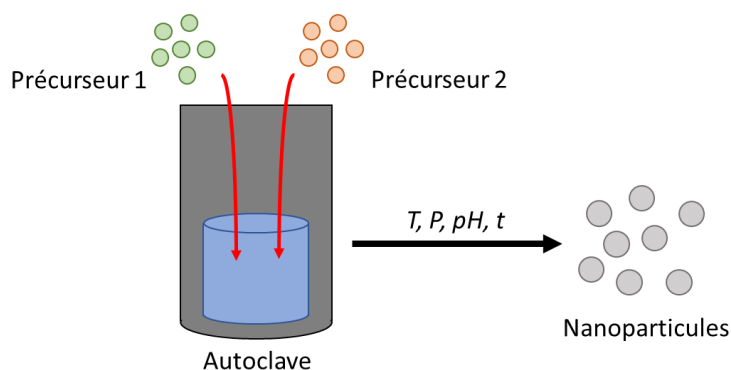


Figure 6 : Schéma du procédé de synthèse de nanoparticules par synthèse hydrothermale

Cette technique présente comme avantage de produire des monocristaux, c'est-à-dire des cristaux formés à partir d'un seul centre de nucléation. La structure produite est donc uniforme sur toute la longueur de ses dimensions. De plus, cette synthèse en milieu liquide permet une grande sécurité de récupération des nanoparticules car ces dernières ne peuvent être dispersées dans l'atmosphère. Compte tenu des conditions de production, la synthèse hydrothermale sied à la fabrication de nanoparticules sphériques de métal ou de céramique.

### iii. La méthode de Décomposition thermique

Le procédé de décomposition thermique consiste en la dégradation d'un précurseur sous l'effet de la température dans un milieu liquide (Figure 7). Dans cette technique, le précurseur est une molécule organométallique, c'est-à-dire une molécule composée d'un centre en métal rattaché à plusieurs molécules organiques [1,16,17]. Ces molécules organiques sont majoritairement des cétones, des amines ou des carbonyles.

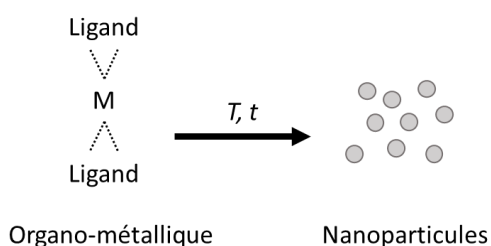


Figure 7 : Schéma de synthèse de nanoparticules par décomposition thermique

Comme pour la synthèse hydrothermale, la production des nanoparticules en milieu liquide permet d'assurer une grande sécurité aux expérimentateurs. La décomposition thermique sert ainsi à produire des nanoparticules de métal ou de céramique. En effet, dans le cas où le métal de l'organométallique est neutre, les nanoparticules produites seront des métaux. Par contre, si le métal de l'organométalliques est chargé, par exemple du  $\text{Fe}^{2+}$ , alors les nanoparticules produites seront des oxydes.

#### iv. La méthode de Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique consiste à utiliser le potentiel rédox d'un précurseur afin de produire des nanoparticules en solution [16,20]. Dans ce procédé, le précurseur est un solide complet stable et non un ensemble de molécules réactives. Ce solide est utilisé comme électrode sacrificielle, c'est-à-dire qu'elle va se déliter au cours de la réaction. Sous l'action du champ électrique, une réaction d'oxydo-réduction se déroule au niveau de l'électrode sacrificielle provoquant sa dissolution partielle (Figure 8). Suivant la tension appliquée, les fragments d'électrodes retirés vont avoir des tailles différentes.

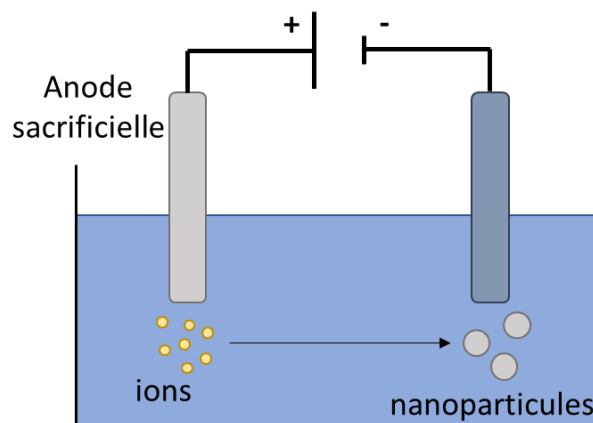


Figure 8 : Schéma du procédé de synthèse de nanoparticules par électrochimie

Cette technique permet de fabriquer des nanoparticules sphériques en milieu liquide. Cependant, la synthèse électrochimique sert uniquement à fabriquer des nanoparticules métalliques.

## v. La méthode d'émulsion

La méthode d'émulsion consiste à créer des vésicules d'un liquide dans un second liquide [21]. Le premier liquide est nommé phase dispersée, le second est nommé phase dispersante. Pour parvenir à cette structure, les deux liquides ne doivent pas être miscibles et la phase dispersée doit présenter un volume inférieur à la phase dispersante. Un tel mélange est rarement stable dans le temps, les deux milieux se séparant tels l'huile et l'eau. Afin d'assurer une stabilité au système il peut être ajouté des tensio-actifs, molécules servant d'interface entre les deux phases car miscible dans les deux solvants, les vésicules deviennent ainsi des micelles (**Figure 9**). La température d'évaporation de la phase dispersée doit aussi être inférieure à celle de la phase dispersante, afin de pouvoir l'éliminer à la fin du procédé. Enfin, les précurseurs doivent se solubiliser uniquement dans la phase dispersée. La technique consiste ainsi à former des vésicules par agitation, ajouter le tensio-actif pour stabiliser les vésicules en micelles, puis ajouter les précurseurs. Ces derniers vont se rendre dans les micelles et vont provoquer la croissance des nanoparticules. Une fois la synthèse terminée, différents cycles de lavages par ultracentrifugation sont réalisés pour éliminer le tensio-actif et ne conserver que les nanoparticules.

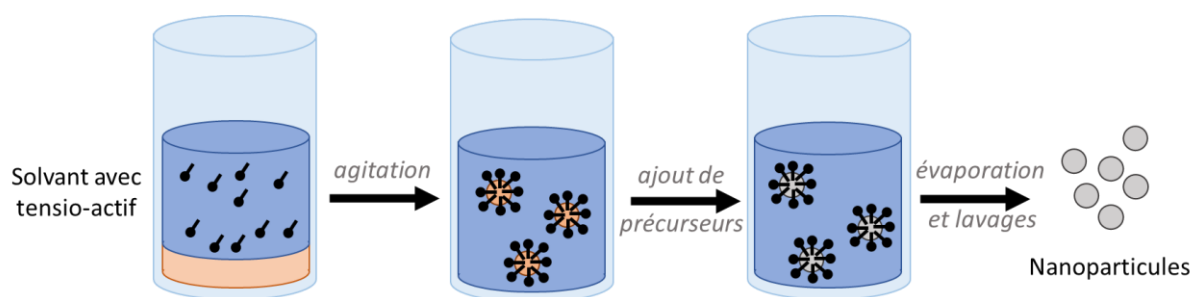


Figure 9 : Schéma du procédé de synthèse de nanoparticules par émulsion

La taille des particules produites dépend de la taille des globules de phase dispersée. Il est ainsi possible de définir précisément une taille de particules. Les particules produites sont forcément sphériques, comme les micelles, car il s'agit de la forme la plus stable thermodynamiquement. La technique de production de nanoparticules par émulsion présente l'avantage de pouvoir fabriquer des particules des trois familles de matériaux.



### c. Conclusion sur le domaine Nano

La norme ISO/TS 80004-1:2015 [12] a permis de fixer la terminologie et les définitions officielles du vocabulaire s'appliquant aux nanotechnologies. Parmi les différentes nanotechnologies existantes, certaines ont recours aux nanoparticules. Est donc considérée comme nanoparticule toute particule dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm. De même, est considéré nanocomposite tout matériau composite CMO, CMM ou CMC dont au moins une de leur dimension d'organisation interne est à l'échelle nano. Il existe de nombreuses méthodes de fabrication des nanoparticules, chacune présentant une spécificité de production. Les méthodes physiques se basent principalement sur des réactions de changement d'état alors que les méthodes chimiques reposent sur les équilibres réactionnels. De par leur taille, forme et nature, les nanoparticules produites peuvent servir dans différents domaines d'application.

Dans le but d'obtenir de nouveaux condensateurs de puissance performant il est intéressant de recourir aux nanotechnologies. Les nanocomposites les plus prometteurs sont réalisés sous forme de CMO et sont capables, pour certains, d'atteindre de hautes valeurs de permittivité  $\epsilon_r \gg 100$ .

### III. Les condensateurs à haute permittivité sous forme de nanocomposites CMO

La structure de base des condensateurs comprend une couche isolante et deux couches conductrices [22]. La couche isolante sépare les deux couches conductrices formant les électrodes. Sous l'action d'un champ électrique externe les électrodes se chargent électriquement et de façon opposée. Une électrode sera couverte de charges positives tandis que l'autre sera couverte de charges négatives, le matériau est ainsi polarisé. De ce fait, réaliser des électrodes métalliques de part et d'autre d'un polymère suffit à obtenir un condensateur. Cependant la polarisabilité du polymère ne permet pas d'obtenir une permittivité supérieure à 100. Une grande partie des polymères présentent en effet une permittivité ne dépassant pas  $\epsilon_r = 10$ . Parmi les polymères usuels il y a le poly(styrène) avec une permittivité comprise entre 2,5 et 2,9 [23], les poly(imide) présentant une permittivité comprise entre 2,8 et 3,2 [23] ou encore le poly(chloroprène), plus connu sous le nom néoprène, possédant une permittivité de

9,8 [23]. Pour atteindre les valeurs d'intérêt  $\epsilon_r > 100$ , la polarisabilité globale du matériau doit être augmentée. Cette augmentation peut avoir lieu par ajout de charges dans le polymère, formant ainsi un CMO. Le dioxyde de Titane  $\text{TiO}_2$  pourrait par exemple servir à augmenter la permittivité globale du CMO car cet oxyde présente une permittivité de 100 [23].

Dans ce but, Wang *et al.* [24] ont mis au point un nanocomposite à base de poly(diméthylsiloxane), abrégé PDMS, dans lequel des nanotubes de carbone ont été dispersés afin de fabriquer des matériaux à haute permittivité. Leur procédé de fabrication consiste à polymériser dans un premier temps du PDMS, puis à ajouter du n-heptane pour obtenir (par fluidification) la viscosité désirée, et enfin ajouter les nanotubes de carbone dans différentes proportions. Suite à un mélange par agitation, la solution est déposée sur une lame de verre et des films nanocomposite CMO de 400  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont obtenus. En faisant varier la fraction massique de nanotubes de carbone dans le PDMS de 2%w à 8%w, l'équipe a pu augmenter la permittivité de 50 à 700 lors de mesures à  $10^4$  Hz. Cependant, ces mesures à  $10^4$  Hz ont montré des pertes  $\tan \delta$  de 10 à 2%w et 400 à 8%w. Bien que l'augmentation de permittivité soit très importante, des valeurs de pertes aussi élevées empêchent toute utilisation en l'état actuel.

En 2017, l'équipe de Liao *et al.* [25] a pris pour approche de maîtriser les pertes dans leurs nanocomposites à base de poly(vinylidène fluorure-co-hexafluoropropylène), abrégé P(VDF-HFP), et de nanotiges de  $\text{TiO}_2$ , afin de produire des condensateurs. Leur procédé de fabrication consiste à faire croître les nanotiges de  $\text{TiO}_2$  sur le substrat puis de déposer le P(VDF-HFP) par spin-coating sur le substrat. Par ce procédé ils ont produit des films de 7 à 13  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec une fraction volumique allant respectivement de 9%v à 5%v. Après analyse, les nanocomposites ont montré une augmentation de permittivité à  $10^4$  Hz de 13 à 18 pour les composites à 5%v et 9%v respectivement. Cette augmentation, bien plus faible que pour Wang *et al.* est accompagnée par de faibles pertes. Les valeurs de  $\tan \delta$  à  $10^4$  Hz sont identiques pour tous les composites et présentent la valeur de 0,1. Ces composites présentent un bon comportement capacitif, néanmoins l'augmentation de permittivité est trop faible en l'état.

Enfin en 2021, Cao *et al.* [26] ont voulu produire des composites CMO à haute permittivité et conservant une certaine flexibilité du matériau. Leurs nanocomposites ont été produits à partir de PVDF et de carbure de silicium SiC. Leur procédé de fabrication consiste à mettre les nanoparticules de SiC sous agitation dans le polymère pendant plusieurs heures puis de déposer des gouttes de cette solution sur un substrat en verre. La solution est ensuite séchée

par chauffe sous vide, puis aplani à l'épaisseur désirée. Dans leur étude, Cao *et al.* ont étudié les variations de comportement des nanoparticules de SiC nue ou avec une écorce de poly(dopamine), abrégée PDA. Les deux familles de nanocomposites ont été étudiées de 10%w à 40%w. Les composites à base de SiC non fonctionnalisés ont montré une augmentation de permittivité à  $10^4$  Hz de 20 à 3000 entre les formulations à 10%w et 40%w. Cependant les valeurs de pertes  $\tan \delta$  accompagnant ce gain de permittivité sont respectivement de  $6 \cdot 10^{-2}$  et 20. D'un autre côté, les composites à base SiC@PDA ont montré une plus faible augmentation de permittivité, allant de 15 à 50, mais avec des pertes bien plus faibles :  $2,5 \cdot 10^{-2}$  et  $6 \cdot 10^{-2}$  respectivement pour les composites à 10%w et 40%w. La fonctionnalisation de surface est donc la clef pour obtenir des matériaux alliant forte permittivité et faibles pertes. Néanmoins, ces composites ne remplissent pas encore toutes les exigences des industriels de la microélectronique, mais s'en rapprochent fortement.

Ces trois exemples montrent qu'il est bien possible d'obtenir des nanocomposites CMO à haute permittivité ou faibles pertes. Les résultats sont toutefois très distincts d'un nanocomposite à l'autre. La différence de comportement entre tous ces matériaux n'incombe pas entièrement à la différence de composition. En effet, la structuration interne est en grande partie responsable du comportement diélectrique du matériau. De plus, la quantité de charges dans la matrice peut conduire à la formation de chemins de conduction électrique, réduisant la capacité de stockage de charges. Les composites soumis à ce phénomène sont qualifiés de percolatifs et suivent une théorie statistique qui peut être modélisée de plusieurs façons.

#### **IV. Composites diélectriques percolatifs : modèles mathématiques**

Un matériau percolatif est un matériau soumis au phénomène de percolation. Le terme percolation définit quant à lui la possibilité qu'à un fluide de traverser un milieu poreux. L'infiltration d'eau dans la terre suite à des précipitations, ou encore la réalisation de café via une cafetière Moka, sont des exemples courants de phénomène de percolation. Dans ces deux systèmes, un fluide traverse un solide possédant deux phases : une phase solide non perméable (les grains de terre ou de café moulu) et des porosités (espacement entre les grains). En 1957, les chercheurs Broadbent et Hammersley [27] introduisent un procédé mathématique permettant de définir la percolation d'un milieu puis Stauffer et Aharony [28] complexifieront

les modèles. Par le biais de ces travaux né une valeur seuil prenant le nom de seuil de percolation  $\varphi_c$ . Ce seuil de percolation correspond à une valeur de fraction volumique de porosité par rapport au solide, au-delà de laquelle le système est considéré percolé. Dans ces conditions il y a donc percolation. Lorsque que le système est non percolé, il est impossible de traverser le matériau en se déplaçant uniquement de porosité en porosité (**Figure 10.a**). Ceci devient le cas lorsque le seuil de percolation est atteint ou dépassé (**Figure 10.b et 10.c**).

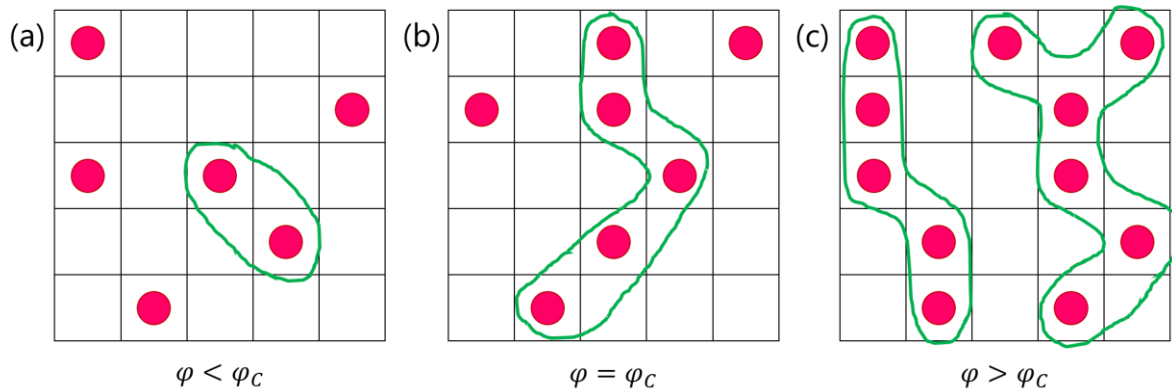


Figure 10 : Schéma du principe de percolation appliqué aux matériaux nanocomposites diélectriques

Dans le cas appliqué des nanocomposites diélectriques percolatifs, les inclusions correspondent aux porosités et le fluide est représenté par le flux d'électrons. Dans ces systèmes percolatifs ce sont à la fois la quantité et l'agencement des porosités, donc la nanostructure, qui dictent le comportement global de tels matériaux. Plusieurs théories semi-empiriques ont été développées pour comprendre et anticiper le comportement des systèmes diélectriques percolatifs. Parmi ces théories se trouvent la théorie du milieu effectif (EMT) et la théorie de la percolation (PT). La théorie EMT regroupe deux modèles mathématiques : le modèle Maxwell-Garnett (MG) et le modèle Bruggeman symétrique (BS). La théorie PT repose quant à elle sur un seul modèle. Ces trois modèles servent ainsi à établir la permittivité globale du nanocomposite percolatif en fonction de la fraction volumique d'inclusions. La permittivité globale est nommée permittivité effective  $\varepsilon_{eff}$ .

## 1. Modèle appliqué : Théorie des milieux effectifs (EMT)

Dans la théorie EMT il est considéré une répartition homogène, donc équidistante dans les trois dimensions, d'inclusions parfaitement sphériques au sein d'une matrice diélectrique. Dans

ces conditions, chaque inclusion présente un moment dipolaire propre. Lorsque la distance inter-particulaire est suffisamment grande, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur ou plus que le rayon des inclusions, les inclusions sont considérées isolées les unes des autres et n'influencent pas électriquement entre elles [29,30]. Ainsi chaque inclusion se polarise de façon identique lorsque le composite est soumis à un champ électrique externe. Lorsque cette distance inter-particulaire diminue, des interactions apparaissent et provoquent le changement de comportement du matériau. En augmentant le taux de charge, la permittivité effective  $\epsilon_{eff}$  se rapproche donc de la permittivité des inclusions  $\epsilon_i$ . Le modèle MG se base ainsi sur l'équation 1 :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m + 3 \cdot \varphi \cdot \epsilon_m \cdot \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2 \cdot \epsilon_m - \varphi \cdot (\epsilon_i - \epsilon_m)} \quad \text{éq. 1}$$

Où  $\epsilon_{eff}$  est la permittivité effective,  $\epsilon_m$  est la permittivité de la matrice,  $\epsilon_i$  est la permittivité des inclusions et  $\varphi$  est la fraction volumique d'inclusions.

En prenant comme paramètres arbitraires d'étude de cas  $\epsilon_m = 3$  et  $\epsilon_i = 10\,000$  il est obtenu la courbe présentée en Figure 11.

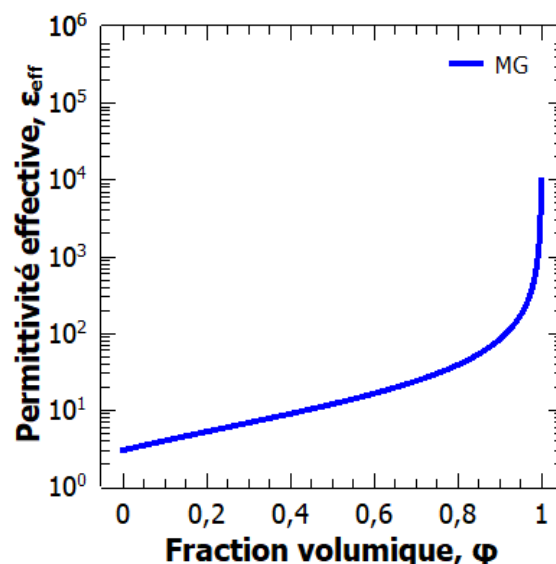


Figure 11 : Etude de cas de la théorie des milieux effectifs suivant le modèle Maxwell-Garnett

Le graphe montre que le modèle MG considère la percolation atteinte lorsque le composite est constitué quasi exclusivement d'inclusions. Dans ce cas, la permittivité effective qui était

proche de la permittivité de la matrice devient identique à la permittivité des inclusions. Le modèle fixe donc le seuil de percolation à  $\varphi_c \approx 1$ . Le modèle MG sous-estime ainsi la contribution de la permittivité des inclusions à faible taux de remplissage.

Sur le même principe, le modèle BS considère que l'augmentation du taux de charge provoque une augmentation de la permittivité effective du matériau. Cependant, contrairement au modèle MG, le modèle BS considère l'influence de la permittivité de chacune des phases, mise en corrélation avec à leur fraction volumique respective. Le modèle BS suit ainsi l'équation 2 :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{H_b + \sqrt{H_b^2 + 8\varepsilon_m\varepsilon_i}}{4} \quad \text{éq. 2}$$

Avec  $H_b = (3\varphi_i - 1)\varepsilon_i + (3\varphi_m - 1)\varepsilon_m$

Où  $\varepsilon_{eff}$  est la permittivité effective,  $\varepsilon_m$  est la permittivité de la matrice,  $\varepsilon_i$  est la permittivité des inclusions,  $\varphi_i$  est la fraction volumique d'inclusions et  $\varphi_m$  est la fraction volumique de matrice. En prenant comme paramètres arbitraires d'étude de cas  $\varepsilon_m = 3$  et  $\varepsilon_i = 10\,000$  il est possible d'obtenir la courbe présentée en Figure 12.

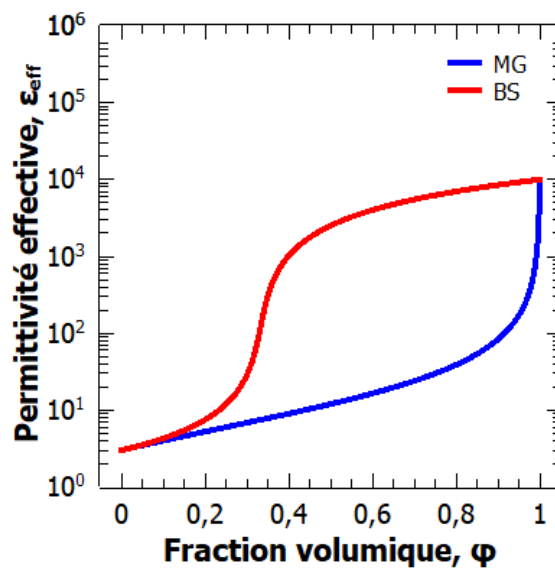


Figure 12 : Etude de cas de la théorie des milieux effectifs suivant le modèle Bruggeman Symétrique

La prise en compte de la fraction volumique des deux phases permet de donner plus de poids aux inclusions aux bas taux de charge. Comme pour le modèle MG, le modèle BS considère que la valeur maximale de  $\varepsilon_{eff}$  atteignable est la permittivité des inclusions. Néanmoins ce modèle tend aussi à sous-estimer l'influence des charges à faible fraction volumique mais fixe le seuil de percolation à  $\varphi_c \approx 0,33$  soit trois fois plus bas que pour MG.

## 2. Modèle appliqué : Théorie de la percolation (PT)

Le modèle PT est un ensemble de lois de puissance utilisant des valeurs nommées exposant critique [30,31]. Ce modèle présente comme avantage, par rapport à MG et BS, de faire directement intervenir le seuil de percolation dans ses équations. Ainsi, le modèle PT permet en théorie de décrire le comportement de matériaux à faible et très faible seuil de percolation. La théorie de la percolation convient donc plus précisément pour les milieux non-homogènes. De plus, dans le modèle PT toute augmentation supplémentaire du taux de charge d'inclusions au-delà du seuil de percolation provoque une diminution de  $\varepsilon_{eff}$  et non une augmentation jusqu'à obtention de  $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_i$ . En effet, en l'état percolé les courants de fuites augmentent de façon exponentielle, induisant une réduction de la polarisabilité totale du matériau. Les lois de puissance de la théorie PT sur la permittivité sont présentées en **équation 3** et **équation 4** :

$$\varphi < \varphi_c \quad \varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left( \frac{\varphi_c - \varphi}{\varphi_c} \right)^{-s} \quad \text{éq. 3}$$

$$\varphi > \varphi_c \quad \varepsilon_{eff} = \frac{1}{\varepsilon_m (\varphi - \varphi_c)^s} \quad \text{éq. 4}$$

Où  $\varepsilon_{eff}$  est la permittivité effective,  $\varepsilon_m$  est la permittivité de la matrice,  $\varphi_c$  est le seuil de percolation,  $\varphi$  est la fraction volumique d'inclusions et  $s$  l'exposant critique.

Plusieurs équipes de recherche, dont Prateek *et al.* [32] indiquent que l'exposant critique  $s$  présente une gamme de valeurs « universelles » comprises entre 0,8 et 1. En prenant comme paramètres arbitraires d'étude de cas  $\varepsilon_m = 3$ ,  $\varphi_c = 0,15$  et  $s = 0,9$  il est possible d'obtenir la courbe présentée en **Figure 13**.

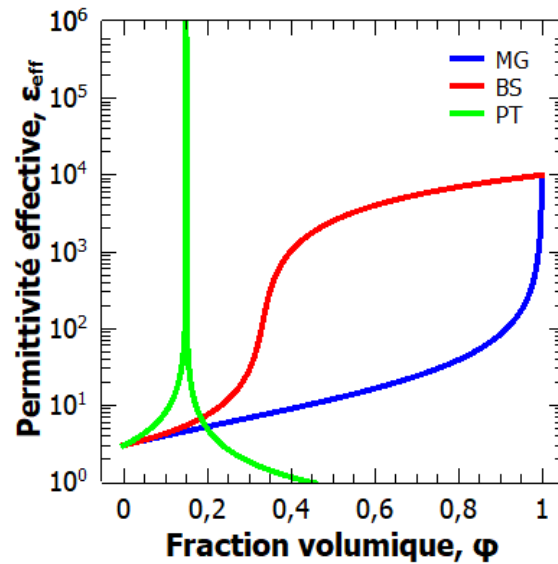


Figure 13 : Etude de cas de la théorie de la percolation

Différents travaux sur des inclusions non sphériques ont montré des divergences aux valeurs universelles de l'exposant critique  $s$ . Li *et al.* [33] ont ainsi montré en 2006 que des nanocomposites à base de fibres d'acier présentent un  $s$  égal à 0,36. De même, Wang *et al.* [34] ont montré un  $s$  de 0,31 dans leur système composé des nanotubes de carbone. Enfin, Liu *et al.* [35] ont quant à eux déterminé un  $s$  égal à 2,55 pour leur système avec nanotubes de carbone. Toutes ces équipes émettent l'hypothèse que l'exposant critique soit lié au rapport de forme des inclusions dans la matrice. Dans le cas de sphères, la structure est entièrement isotrope, c'est-à-dire que les dimensions sont identiques dans les trois axes spatiaux. Dans ce cas il n'y a aucun axe principal dans la structure. Cependant si les inclusions, ou les agglomérats, prennent une forme ovoïde ou de bâtonnet alors l'anisotropie de la nanostructure augmente et présente un axe principal. De ce fait, si cet axe principal s'aligne avec l'orientation du champ électrique, alors les courants de fuite et la percolation auront lieu à plus faible taux de charge. Bien qu'il n'y ait pas encore consensus sur les valeurs d'exposant critique et la forme des inclusions, tout éloignement aux valeurs universelles permet d'indiquer un éloignement au caractère isotrope des inclusions.



## CONCLUSION

Ce chapitre d'état de l'art général a permis de définir ce que sont les matériaux composites, en présentant les trois grandes familles de matériaux : matériaux céramiques, matériaux métalliques et matériaux organiques. Ces trois familles se différencient par la nature de leurs liaisons chimiques. Les céramiques sont formées à partir de liaisons ioniques et covalentes, les métalliques à partir de liaisons métalliques, les organiques à partir de liaisons covalentes et de liaisons intermoléculaires. Les matériaux composites sont quant à eux formés à partir d'un mélange de deux matériaux non miscibles. Il existe ainsi les composites à matrices céramiques (CMC), les composites à matrice métalliques (CMM) et les composites à matrice organique (CMO). En régulant et contrôlant la taille des inclusions présentes dans les matrices de composites, il est possible d'obtenir des nanocomposites. Pour cela, les inclusions ou leur agencement 3D dans la matrice doit comporter à minima une dimension faisant entre 1 et 100 nm, d'après la norme ISO/TS 80004-1:2015. De nombreux nanocomposites CMO ont déjà été étudiés dans le but de produire des matériaux à haute permittivité ( $\epsilon > 100$ ). Cependant, aucun des matériaux étudiés jusqu'à présent ne montrent un comportement de condensateur pur. Enfin, les différents modèles mathématiques servant à estimer les variations de comportement diélectrique des nanocomposites en fonction du taux de charge ont été présentés. Ces derniers sont le modèle Maxwell-Garnett et Bruggeman Symétrique de la théorie des milieux effectifs, et la théorie de la percolation.

La suite de ce manuscrit de thèse va donc se concentrer sur les procédés et les caractérisations de matériaux nanocomposites, mis en place dans l'optique d'obtenir des condensateurs purs avec une permittivité supérieure à 100.

## Chapitre 2 – Méthodologies de fabrication et caractérisation physico-chimique des nanocomposites sous forme de couche mince

Un secteur de la microélectronique qui se développe intensivement ces dernières années adresse la fabrication de systèmes embarqués pour l'automobile électrique et hybride. Ces systèmes embarqués ont besoin de composants pouvant supporter de forts champs électriques ou filtrer les champs électriques afin de choisir la fréquence de fonctionnement du circuit. Ces deux besoins peuvent être comblés par des condensateurs : les condensateurs de puissance et les condensateurs de filtrage. La miniaturisation des condensateurs pour les systèmes embarqués est ainsi devenue une des priorités de l'industrie de la microélectronique. Dans ce but, des méthodes innovantes de productions de condensateurs sont recherchées. Ces dernières doivent aboutir à l'intégration sur silicium de condensateurs présentant une permittivité élevée ( $\epsilon_r > 100$ ) tout en conservant des pertes diélectriques faibles ( $\tan \delta \ll 1$ ). De nombreux travaux portant sur des matériaux composites diélectriques [36–48] ont montré qu'il est possible de contrôler la permittivité diélectrique ou les pertes diélectriques. Néanmoins, aucun ne montre un matériau permettant de concilier les deux. Atteindre ces valeurs de  $\epsilon_r$  et de  $\tan \delta$  représente un véritable défi. De plus, certains des matériaux présentés ont une épaisseur ne s'accordant pas au cahier des charges des systèmes embarqués ( $e \ll 1$  mm). Afin de répondre à toutes ces demandes, de nouveaux matériaux nanocomposites doivent être mis en œuvre.

Ce chapitre traite ainsi des méthodes de production de condensateurs nanocomposites en vue d'une possible intégration sur silicium. Dans un premier temps, les différentes étapes de fabrication des nanocomposites sont décrites. L'objectif de ces étapes est la mise en œuvre de nanocomposites sous forme de films d'épaisseur comprise entre 15  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ . Dans un deuxième temps, les techniques de caractérisations physico-chimiques des matières premières et des films mis en œuvre sont abordées : la spectroscopie Raman et la spectroscopie EDS. Enfin, le chapitre se clôt sur la description des techniques utilisées pour la mesure de l'épaisseur et des propriétés diélectriques des films nanocomposites : la profilométrie, la spectroscopie diélectrique et l'impédancemétrie isochrone.

## **I. Réalisation des formulations de résines nanocomposites**

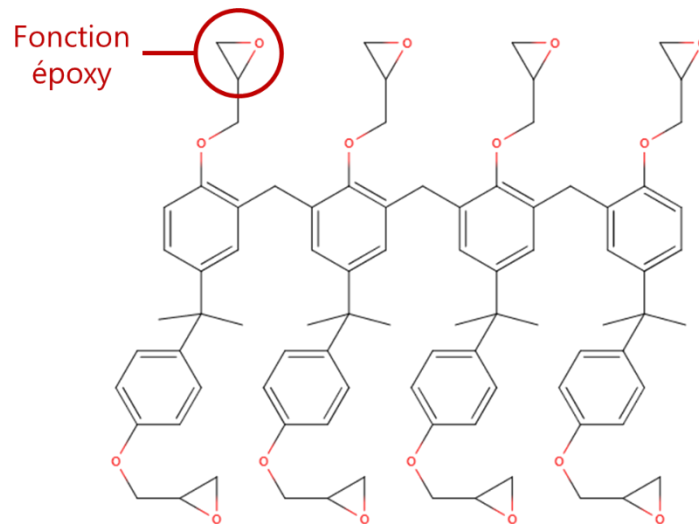
### **1. Présentation de la résine de photolithographie et des nanoparticules**

#### **a. Résine de photolithographie SU8™**

Le matériau utilisé comme matrice fournit la majorité des propriétés mécaniques d'un composite, tout en servant d'interface avec l'environnement. Dans le but d'obtenir des condensateurs, la matrice doit présenter de bonnes propriétés diélectriques afin de limiter le courant électrique parasite (courant de fuite). Les matériaux métalliques, conducteurs, ne peuvent donc pas servir de matrice dans la fabrication de condensateurs. Les matériaux céramiques peuvent être de bons candidats cependant leurs fabrications et mise en œuvre nécessitent des traitements thermiques à plus de 600°C, rendant l'industrialisation complexe. Les matériaux organiques, plus précisément les polymères, n'exigent pas de traitement thermique aussi drastique pour les mettre en forme. La température de dégradation de tels matériaux est majoritairement comprise entre 150°C et 300°C. De plus les polymères isolants présentent de bonnes propriétés diélectriques ( $10^{-3} \leq \tan \delta \leq 10^{-2}$ ) et sont bon marché. Les polymères sont donc les candidats les plus adéquats pour l'application visée.

Le polymère choisi pour constituer la matrice des nanocomposites est un polymère commercial étant donné qu'un des buts du projet est une potentielle industrialisation du procédé. Parmi ces polymères commerciaux il existe les résines de photolithographie. Ces dernières sont massivement employées en microélectronique et sont particulièrement intéressantes pour cette étude. Sous l'action de la lumière les résines activent des réactions chimiques permettant la modification locale des propriétés chimiques du matériau. Ces résines se divisent en deux tonalités : les résines positives et les résines négatives. Les résines positives deviennent solubles dans le solvant du polymère, nommé développeur, si elles ont été exposées à la lumière et insoluble si non exposées. Inversement, les résines négatives sont insolubles au niveau des zones exposées à la lumière et soluble si non exposées. Les résines permettent ainsi d'écrire des motifs par utilisation d'un masque de photolithographie tel un pochoir, permettant ainsi de reproduire l'image du masque dans le film. La résine choisie est la SU8™ qui est une résine époxy i-line négative thermodurcissable. Cette résine est constituée de fonctions époxy ( $-C_2H_3O$ ) qui réticulent sous un rayonnement d'une longueur d'onde de 365 nm. Après exposition, la résine a une bonne tenue en température (250°C maximum) mais

devient également rigide et cassante. Le monomère de la résine SU8 est présenté en **Figure 14**.



**Figure 14 : Monomère de la résine époxy SU8™**

Sous l'action du rayonnement UV, la molécule servant d'initiateur de la polymérisation passe sous forme cationique. L'initiateur activé provoque l'ouverture des cycles époxy présents aux extrémités du monomère et la formation de radicaux. Les radicaux réagissent alors entre différents monomères, formant des liaisons covalentes et provoquant la polymérisation [49]. Des recuits après exposition permettent d'augmenter la cinétique de réaction de réticulation dans la résine.

Le fabricant de la résine propose une large gamme de produits, chacun permettant d'obtenir des films d'épaisseur spécifique. La résine SU8™2050 permet par exemple d'obtenir des films de 50 µm d'épaisseur si elle est déposée par spin-coating à une vitesse de rotation de 3000 rpm. Sur le même principe, la SU8™2010 permet de réaliser des films de 10 µm d'épaisseur suite à un spin-coating à 3000 rpm. Chaque formulation de résine possède une fraction massique sèche spécifique, nommée %*sec*, correspondant à la masse de monomère dissoute dans le solvant de la résine. Plus la %*sec* est élevée, plus la viscosité de la résine est importante et plus l'épaisseur des films est élevée. Les résines SU8™ permettant de produire des films de plus de 20 µm d'épaisseur présentent des valeurs de viscosité supérieures à 760 mPa.s à 20°C, rendant leur utilisation complexe. A titre de comparaison, l'eau est à 1,005 mPa.s à 20°C tandis que le miel est à 2000 mPa.s à 20°C.

Les résines à forte viscosité peuvent être diluées pour obtenir différentes valeurs de %*sec* et ainsi avoir toute une gamme d'épaisseur de film. La dilution des résines passe par l'utilisation du solvant Propylène Glycol Méthyl Ether Acétate (PGMEA), de formule chimique C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, utilisé par le fabricant dans ses formulations. Selon la valeur finale %*sec*<sub>f</sub> souhaitée, la masse de PGMEA à ajouter à une résine est donnée par l'équation 5 :

$$m_{PGMEA} = \frac{V_f \cdot d_{SU8f} \cdot [\%sec_{ini} \cdot (1 - \%sec_f) - \%sec_f \cdot (1 - \%sec_{ini})]}{\%sec_{ini}} \quad \text{éq. 5}$$

Où  $V_f$  est le volume final de résine après dilution (en mL),  $d_{SU8f}$  la densité de la SU8™ visée (en g.mL<sup>-1</sup>), %*sec*<sub>ini</sub> la fraction massique sèche de la résine à diluer et %*sec*<sub>f</sub> la fraction massique sèche de résine visée.

La haute viscosité des résines SU8™ empêche néanmoins le PGMEA de se mélanger immédiatement avec la résine. Lorsque la température est comprise entre 18°C et 25°C, une agitation de 5 minutes au « vortex » ou une agitation de 1h par barreau magnétique sont nécessaires pour homogénéiser la solution.

### **b. Les nanoparticules cœur@écorce**

Les nanoparticules cœur@écorce tirent leurs propriétés physiques du cœur tandis que leurs propriétés chimiques dépendent de l'écorce. Dans les composites à matrice organique, le cœur des inclusions peut être un métal ou une céramique. Ces deux types de cœur peuvent augmenter la permittivité de matrices polymère, cependant la plus grande marge d'accroissement est atteignable par les métaux. En effet, les céramiques présentent une permittivité finie alors que celle des métaux est considérée comme infinie.

L'écorce est quant à elle constituée le plus souvent de matériaux inorganiques, tel le SiO<sub>2</sub>, mais elle peut être parfois faite de métaux, tel l'Au pour des applications de ciblage biologique. Cette écorce sert d'interface entre les inclusions et la matrice. Le recours à une écorce n'est cependant pas obligatoire lors de la réalisation de composites ou nanocomposites. Son utilisation provient généralement de deux nécessités : empêcher l'environnement d'interagir chimiquement avec le cœur et empêcher les interactions physiques entre les cœurs. L'écorce est aussi la zone des nanoparticules où peut se dérouler des greffages de fonctions chimiques

ou de molécules. Ces modifications de surfaces, appelées fonctionnalisations, permettent de réguler le comportement des nanoparticules en solution. La fonctionnalisation peut favoriser la séparation de nanoparticules, critère *sine qua non* à l'augmentation de la permittivité et au contrôle des pertes diélectriques. Cette séparation peut être une barrière mécanique liée à l'encombrement stérique, ou bien une séparation physique comme l'isolation électrique. Pour la formulation de condensateurs nanocomposites, il est nécessaire d'avoir une écorce permettant d'obtenir ces deux effets.

Des nanoparticules métalliques enrobées par du carbone existent dans le commerce avec des valeurs de pureté supérieures à 99%. Le carbone peut se présenter sous forme amorphe, c'est-à-dire sans ordre cristallin, ou sous forme de graphène ou graphite, c'est-à-dire avec un haut degré de cristallinité. La composition chimique de ces deux types de carbone induit un comportement chimique différent. Dans le cas du carbone amorphe, de nombreuses fonctions alcool (-OH) ou acide (-COOH) peuvent être retrouvées en surface. Ces fonctions peuvent conduire à la formation de liaisons covalentes, permettant une fonctionnalisation de surface. La répartition des fonctions et leur nature est cependant aléatoire, rendant le procédé de fonctionnalisation non reproductible. Dans le cas du graphène ou du graphite, les atomes de carbones sont ordonnés sous formes de cycles benzéniques (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) possédant 3 doublets non liants. De ce fait, le graphène et le graphite sont conducteurs. Cette conduction de surface peut néanmoins être contrôlée par greffage d'une couche diélectrique. En effet, le mouvement des électrons entre les orbitales p des atomes du cycle permet la formation de liaisons par recouvrement de ces orbitales p. Il est ainsi possible de lier au-dessus du feuillet de graphène des groupements chimiques présentant des électrons π délocalisés (anthracène, pyrène, etc...), par interaction des orbitales p. Ce type de fonctionnalisation porte le nom de π-π stacking. Trois populations de nanoparticules métalliques ont été sélectionnées afin de pouvoir les confronter entre elles, mais aussi aux autres composites retrouvés dans la littérature. Les poudres de nanoparticules utilisées sont du :

- Ni@C de 20 nm de diamètre, approvisionnées par « Nanostructured & amorphous materials, Inc »
- Co@C de 30 nm de diamètre, approvisionnées par « SigmaAldrich »
- Cu@C de 25 nm de diamètre, approvisionnées par « Nanostructured & amorphous materails, Inc »

Ces trois métaux sont connus pour permettre la production de graphène avec peu de défauts de structure cristalline, par procédé de Chemical Vapor Deposition (CVD) [50,51]. Cette couche carbonée de surface a pour rôle premier d'empêcher l'oxydation du cœur métallique, le graphène bloquant tous les agents oxydants. Le deuxième rôle de la couche graphénique est de permettre la fonctionnalisation par  $\pi$ - $\pi$  stacking. Parmi ces trois populations de poudre, le Ni et le Co sont des éléments ferromagnétiques. Ces nanoparticules présentent une magnétisation naturelle qui va favoriser leur agglomération et qu'il faut éviter au maximum. Les Cu@C ont aussi été sélectionnées afin d'avoir une poudre de particules métalliques non magnétiques dans l'étude comparative, aucune interaction magnétique ne risquant d'agglomérer les nanoparticules entre elles. Pour ces trois types de nanopoudres, la fonctionnalisation de surface réalisée a pour rôle principal d'empêcher les cœurs d'être connectés du point de vue électrique, malgré la proximité physique que développeront les nanoparticules.

Les nanoparticules sont ajoutées à la matrice polymère en différentes proportions afin de réaliser des formulations nanocomposites distinctes. L'équation 6 permet de déterminer la masse de poudre à ajouter dans la résine pour chaque formulation :

$$m_{NPS} = \frac{d_{NPS} \cdot \%v_f \cdot \frac{V_f \cdot d_{SU8f} \cdot \%sec_f}{d_{sec}}}{1 - \%v_f} \quad \text{éq. 6}$$

Où  $d_{NP}$  correspond à la densité des nanoparticules (en  $\text{g.mL}^{-1}$ ),  $d_{SU8f}$  correspond à la densité de la SU8™ visée (en  $\text{g.mL}^{-1}$ ),  $d_{sec}$  correspond à la densité de la SU8™ sèche ( $\text{g.mL}^{-1}$ ),  $\%v_f$  correspond à la fraction volumique finale,  $\%sec_f$  correspond à fraction massique sèche de la résine visée et  $V_f$  correspond au volume final de résine après dilution (en mL).

Le tracé de la courbe de densité des résines SU8™ par rapport à leurs fractions massique sèches (Figure 15) permet d'estimer la densité du polymère époxy à  $\sim 1,257 \text{ g.mL}^{-1}$  lorsque le  $\%sec$  est de 100%.

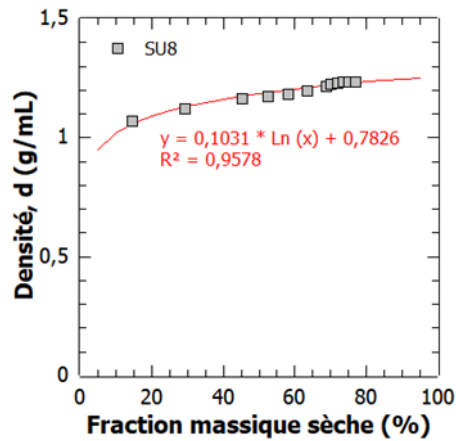


Figure 15 : Graphique de l'évolution de la densité des résines SU8™ en fonction de la fraction de masse sèche

Les nanoparticules sont des éléments dangereux à manipuler compte tenu du peu de connaissances acquises de leurs effets sur le vivant (toxicité, cancérigène, etc...). Toute manipulation de tels produits doit se faire sous hôte à flux spécialisée comportant des filtres prévus pour retenir les nanoparticules (Figure 16). Il en va de même pour le stockage. L'ensemble des poudres est conservé sous le poste de pesé sécurisé (« boîte à gants ») dans des flacons de verre scellés avec du Parafilm.



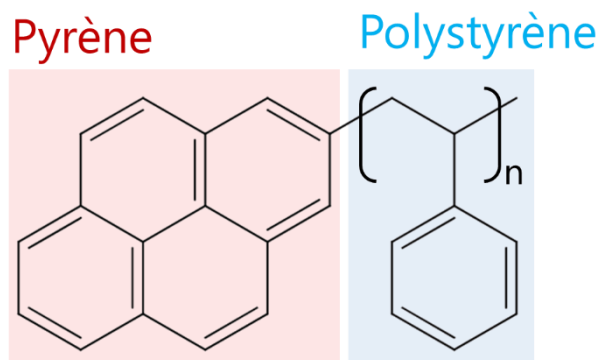
Figure 16 : Poste de pesé sécurisé pour les poudres nanométriques

### c. Agent de fonctionnalisation Polystyrène terminé Pyrène (PyrPS)

La fonctionnalisation, ou greffage, que nous avons décidé de réaliser se fait par juxtaposition de cycles aromatiques conjugués sur l'écorce de graphène. La molécule d'agent de surface doit



donc posséder un ou plusieurs cycles aromatiques conjugués afin de permettre la formation de liaisons  $\pi$ - $\pi$  avec la coquille des nanoparticules. Plus le nombre de cycles aromatiques sur l'agent de fonctionnalisation est élevé, plus le greffage sera stable. Dans le commerce, la compagnie « Polymer Source, Inc » propose du poly(styrène) terminé par un groupement pyrène (PyrPS). Il s'agit d'un polymère constitué d'une chaîne de Polystyrène sur laquelle a été fixé un Pyrène au niveau du groupe terminal (**Figure 17**). L'intérêt de ce polymère pour la fonctionnalisation de surface par liaison  $\pi$ - $\pi$  porte sur son groupement terminal et du caractère diélectrique du PS. En effet, le Pyrène est une molécule présentant quatre cycles benzéniques conjugués avec huit doublets non-liants d'électrons.



**Figure 17 : Molécule de Polystyrène terminé Pyrène (PyrPS)**

Afin de connaître la quantité de PyrPS à ajouter, il est nécessaire d'estimer le nombre de molécules capables d'être greffées en surface d'une nanoparticule. Pour cela, il convient d'abord d'estimer la taille de la molécule de polymère. La conformation 3D des polymères en solution dépend principalement de la qualité du solvant. Les solvants sont différenciables en trois catégories : les mauvais solvants, les solvants thêta et les bons solvants [52,53]. Dans un mauvais solvant les polymères forment des globules concentrés sur eux-mêmes nommé pelotes statistiques. On dit alors qu'elles sont « collapsées » et occupent un volume minimal. Les solvants thêta sont quant à eux des solvants ayant exactement la même affinité avec le polymère que le polymère avec lui-même. Ces solvants provoquent ainsi le gonflement de la chaîne statistique. Dans un bon solvant par contre, l'affinité du polymère avec le solvant est plus grande qu'avec sa propre affinité, ce qui provoque la formation de « chaînes idéales ». En ce qui concerne la qualité de solvant du PGMEA pour le PyrPS, celui-ci est supposé thêta suite aux travaux de Gaikwad *et al.* [54] montrant que le PGMEA est à la frontière entre bon et

mauvais solvant pour le polystyrène. Le volume occupé par le polymère de fonctionnalisation peut alors être défini à partir de son rayon de giration  $\langle r_g \rangle$ , rayon de la sphère comprenant tous les atomes du polymère sous forme de pelote. Le  $\langle r_g \rangle$  est déterminé par le nombre d'unité répétitive, c'est-à-dire la quantité de monomères liés ensemble, et la longueur de l'unité répétitive. Le rayon de giration peut être estimé par l'équation 7 :

$$\langle r_g \rangle \sim a \cdot \sqrt{n} \quad \text{éq. 7}$$

Où  $a$  correspond à la longueur de l'unité répétitive (en nm) et  $n$  correspond au nombre d'unités répétitives. La notion  $\langle r_g \rangle$  prend la notation de  $R_{PyrPS}$  dans la partie qui va suivre.

Le système des nanoparticules fonctionnalisées se présente ainsi comme une sphère de nanoparticules cœur@écorce autour de laquelle se place des sphères de PyrPS (Figure 18). Les nanoparticules fonctionnalisées présentent ainsi un rayon équivalent au rayon des nanoparticules auquel est ajouté deux fois le rayon de giration du PyrPS.

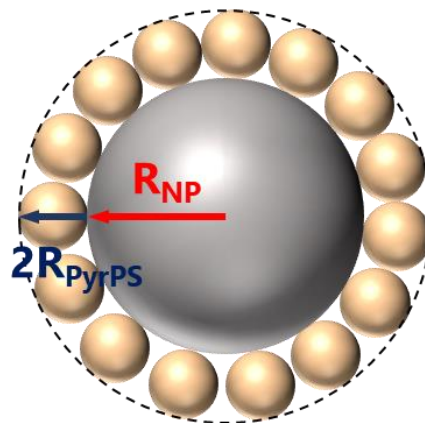


Figure 18 : Schéma du système de nanoparticule fonctionnalisées par du PyrPS sous forme de pelote statistique

La totalité de la surface de l'écorce doit être liée au PyrPS pour que ce dernier protège efficacement les nanoparticules. La quantité de PyrPS à utiliser est donc à ajuster en fonction de la taille des nanoparticules. L'équation 8 permet de quantifier la masse de PyrPS à utiliser par rapport à la masse de nanoparticules. Cette équation simplifiée s'obtient suite à :

- La détermination du volume d'une monocouche de PyrPS entourant une nanoparticule sphérique ;

- La détermination du nombre de molécules de PyrPS nécessaires pour réaliser cette couche ;
- La détermination de la masse de PyrPS par nanoparticule ;
- La détermination du nombre de nanoparticules pour une masse de poudre donnée
- La détermination de la masse totale de PyrPS pour cette masse de poudre de nanoparticules ;
- La détermination du ratio massique entre le PyrPS et la poudre de nanoparticules (équation 8) :

$$\%W_{PyrPS} = \frac{\beta}{\beta + m_{NPS}} \quad \text{éq. 8}$$

$$\beta = m_{NPS} \cdot m_{PyrPS} \cdot \frac{(R_{NPS} + 2R_{PyrPS})^3 - R_{NPS}^3}{4/3 \cdot \pi \cdot R_{NPS}^3 \cdot R_{PyrPS}^3 \cdot d_{NP}}$$

Où  $m_{NPS}$  correspond à la masse de nanoparticules pour obtenir la formulation visée (en g),  $m_{PyrPS}$  correspond à la masse d'une molécule de PyrPS (en g),  $R_{NPS}$  correspond au rayon des nanoparticules (en m) et  $R_{PyrPS}$  correspond au rayon de giration du PyrPS (en m).

La masse d'une molécule de PyrPS peut être définie à partir de la masse molaire  $M_n$  (3500 g.mol<sup>-1</sup>) du polymère en la divisant par le nombre d'Avogadro  $N_A$  (6,02.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>), indiquant qu'une molécule de PyrPS possède une masse de 9,30.10<sup>-21</sup> g. A partir de la masse molaire et la longueur d'une liaison C-C, TACKACS *et al.* [1] ont établi le  $\langle r_g \rangle$  du PyrPS à la valeur de 1,6 nm.

En conclusion, la résine de photolithographie commerciale SU8™ est sélectionnée comme matrice pour produire les différentes formulations de nanocomposites diélectriques. Cette résine est une résine négative i-line présentant de faibles pertes diélectriques. De plus, la résine peut facilement être diluée avec du PGMEA afin d'obtenir différentes épaisseurs de films. Le choix des inclusions porte quant à lui sur trois populations de nanoparticules cœur@écorces. Ce choix permet de mener une étude comparative dans le but de déterminer la formulation nanocomposite la plus à même de répondre au cahier des charges. Les nanoparticules

sélectionnées sont des Ni@C, Co@C et Cu@C. Ces particules sont entourées de graphène ou de graphite, des structures carbonées conductrices. Le carbone peut donc faciliter l'apparition de courants de fuites mais permet aussi la formation de liaisons  $\pi$ - $\pi$  par recouvrement d'orbitales p. Par l'intermédiaire du polymère PyrPS, utilisé comme agent de fonctionnalisation de surface, il est possible de limiter la conductivité de la coquille tout en isolant électriquement les nanoparticules les unes des autres. Pour y arriver, il faut ajouter la quantité adéquate de PyrPS pour recouvrir la totalité de la surface des nanoparticules.

Tous les constituants des nanocomposites sont sélectionnés et doivent maintenant être mélangés pour obtenir les différentes formulations. Pour cela, il va être présenté les différentes étapes de formulation, ainsi que les différentes techniques de dispersion des nanoparticules fonctionnalisées dans la résine SU8™.

## **2. Procédés de formulation des résines composites**

### **a. Fonctionnalisation des nanoparticules par PyrPS**

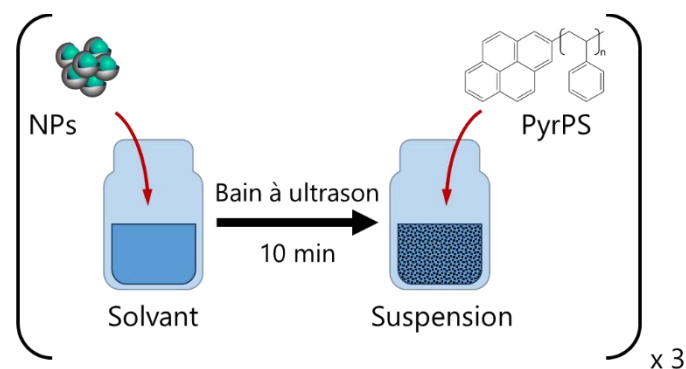
La réalisation de la fonctionnalisation des nanoparticules se déroule dans le volume de PGMEA servant à diluer la résine. L'objectif est que toutes les formulations composites présentent la même viscosité de résine, quel que soit le taux de charge, afin d'obtenir des épaisseurs de films cohérentes entre elles.

L'écorce de carbone de type graphène a pour rôle initial de protéger le cœur métallique contre l'oxydation. C'est une structure fragile pouvant facilement se dégrader, ce qui nécessite de prendre des précautions pour la préserver. En effet, il est possible de délaminer les feuillets lors d'application de contraintes mécaniques. Les poudres de nanoparticules sont donc déagglomérées et fonctionnalisées par bain à ultrason, une technique de mélange indirecte permettant de préserver l'intégrité de la coquille. Durant cette première étape de la formulation de résines nanocomposites, la déagglomération et fonctionnalisation sont réalisées en parallèle.

Les poudres de nanoparticules et de PyrPS sont ajoutées dans le PGMEA en plusieurs additions successives. Cet ajout progressif permet d'éviter la formation d'amas de poudres dans le solvant, de faciliter la dispersion et la fonctionnalisation. De plus, les nanoparticules et le PyrPS sont ajoutés en alternance afin de permettre une fonctionnalisation progressive

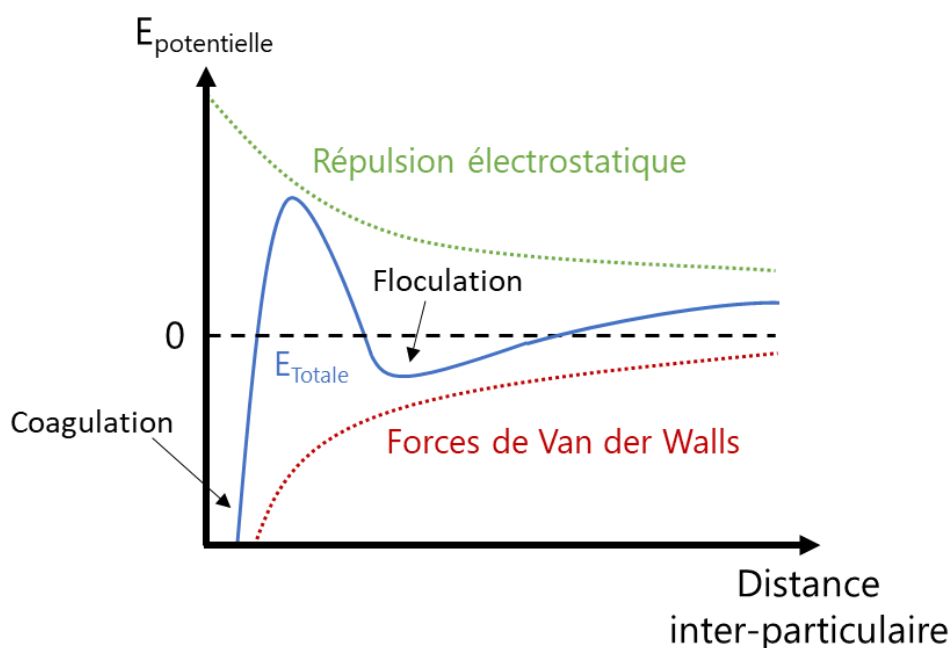
et réduire l'impact de la réagglomération sur le procédé. Ce procédé de déagglomération et fonctionnalisation pour l'obtention de formulations à 0,8%v, 1,2%v, 2,4%v et 3,0%v en nanoparticules se déroule comme suit (**Figure 19**) :

- Ajout de 1/3 de la masse de NPs dans le solvant de dilution, suivi de 10 minutes de sonication par bain à ultrason « Fisherbrand FB15055 » (550 W à 60 Hz) ;
- Ajout de 1/3 de la masse de PyrPS dans la suspension, suivi de 10 minutes de sonication par bain à ultrason à 550 W (60 Hz) ;
- Répéter les deux étapes précédentes deux fois pour atteindre la suspension de nanoparticules fonctionnalisées désirée.



**Figure 19 : Schéma du procédé de déagglomération et fonctionnalisation des nanoparticules cœur@écorce par le PyrPS**

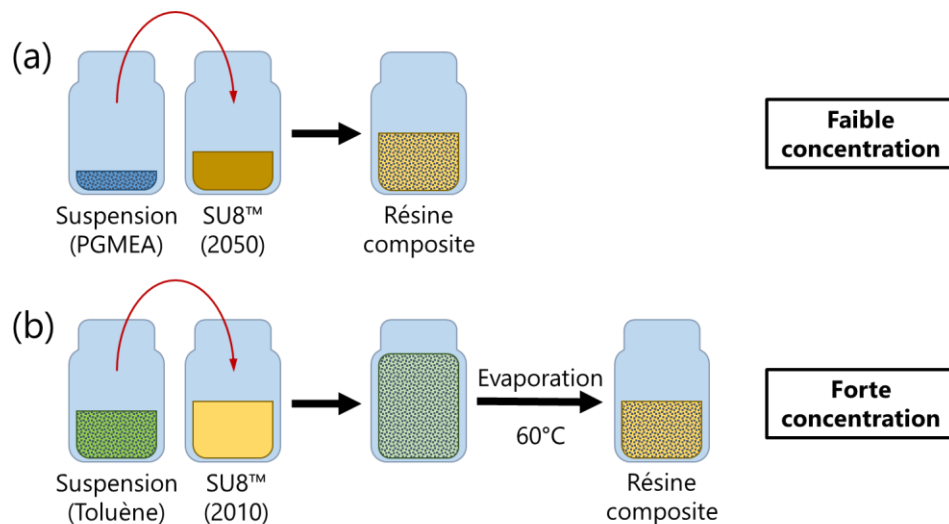
Le procédé montre cependant des limitations lors de la réalisation des suspensions de nanoparticules fonctionnalisées pour les formulations à 2,4%v et 3,0%v. Pour les deux formulations les plus chargées, un phénomène de floculation apparaît pour des temps inférieurs à 5 secondes, quelles que soient les nanoparticules utilisées. La floculation consiste en la formation d'assemblages macroscopiques de particules, conduisant au dépôt des particules dans le culot sous l'effet de leur masse. Ce phénomène est un frein à la fonctionnalisation des nanoparticules. La floculation est expliquée par la théorie de Derjanguin, Landau, Verwey et Overbeek, aussi nommée théorie DLVO [55,56]. La théorie définit l'agglomération des suspensions colloïdales comme dépendante de deux forces : d'une part les forces de Van der Waals et de l'autre la répulsion électrostatique. Ces deux forces sont contrôlées par les charges de surface, nommé potentiel Zêta, et la distance inter-particulaire centre à centre  $D$  (**Figure 20**).



**Figure 20 : Schéma de l'énergie des forces d'attraction et de répulsion en fonction de la distance inter-particulaire**

Deux minimums locaux sont observables sur la courbe représentant le potentiel énergétique total des interactions entre particules en fonction de la distance inter-particulaire  $D$ . Le premier minimum local correspond à la coagulation. Lors de la coagulation, la force attractive est telle qu'il est impossible de séparer les particules. Le deuxième minimum local correspond à la floculation et est réversible. L'énergie d'attraction est alors assez faible pour qu'une agitation du système soit suffisante à séparer les particules. En augmentant la concentration en nanoparticules dans la suspension, la distance inter-particulaire  $D$  diminue, augmentant la probabilité d'atteindre le puit de potentiel de la floculation. Plusieurs tests ont permis d'établir que la concentration massique de nanoparticules dans la suspension ne doit pas excéder  $0,5 \text{ g.mL}^{-1}$  afin d'éviter le phénomène de floculation. Dans le cas des suspensions à 2,4%v et 3,0%v les concentrations massiques de nanoparticules dans le PGMEA sont respectivement de  $0,51 \text{ g.mL}^{-1}$  et  $0,64 \text{ g.mL}^{-1}$ . Les solutions doivent donc être temporairement diluées pour minimiser les risques de floculation. Pour cela, les nanoparticules peuvent être dispersées et fonctionnalisées dans un solvant secondaire qui sera éliminé. Le solvant secondaire sélectionné est le Toluène. Ce dernier présente une température d'ébullition plus faible que le PGMEA et est miscible avec la SU8™, les nanoparticules et le PyrPS. La fonctionnalisation des suspensions

pour les nanocomposites à 2,4%v et 3,0%v se fait ainsi dans le Toluène. Les suspensions sont ensuite mélangées à la SU8™ présentant la viscosité désirée, puis le Toluène est entièrement évaporé. Ainsi, la fonctionnalisation peut avoir lieu dans des conditions optimales de concentration en nanoparticules tout en conservant la viscosité finale de la résine, nécessaire à l'obtention d'une épaisseur de film contrôlée. Le procédé d'obtention des résines composites suite aux deux voies de fonctionnalisation est présenté en **Figure 21**.



**Figure 21 : Schéma de fabrication de résine composite à partir de nanoparticules fonctionnalisées par PyrPS (a) par la voie PGMEA, (b) par la voie Toluène**

L'élimination du Toluène par évaporation se fait à 60°C dans un bain. Ce traitement thermique, bien que long (4 à 9 jours), permet de ne pas éliminer du PGMEA et par conséquent de conserver la viscosité finale souhaitée de la résine. L'évolution de l'élimination du Toluène est faite par suivi de la masse de l'échantillon.

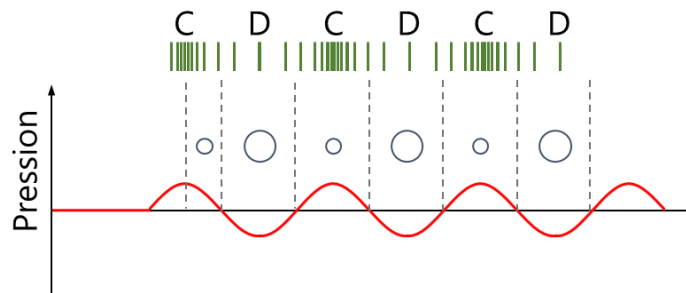
La seconde étape de réalisation des films composites est la dispersion des nanoparticules dans la résine que nous allons détailler ensuite.

## **b. Dispersion des nanoparticules dans la résine de photolithographie**

### **i. Dispersion par ultrasonication**

La résine, bien plus visqueuse que les solvants PGMEA et Toluène purs, ne peut être mélangée par bain à ultrason. Il faut en effet une technique plus puissante pour provoquer le mouvement de ce fluide. Suite à la fonctionnalisation, l'écorce est mieux protégée contre les

contraintes mécaniques grâce à la couche greffée de PyrPS, ce qui permet d'augmenter les contraintes applicables. La dispersion des nanoparticules fonctionnalisées dans la résine se fait alors par sonde d'ultrasonication. Cette technique, comme le bain à ultrason, utilise des ondes sonores pour provoquer des mouvements de fluide. Dans cette technique la sonde est plongée dans la formulation composite, la sollicitation est donc directe. La technique consiste à émettre des ondes par la sonde à ultrason qui vont provoquer la formation de zones de compression (C) et des zones de dépression (D) [57] dans le milieu de dispersion (ici la résine). Lorsque les zones de dépressions deviennent suffisamment larges, la cohésion entre molécules du milieu de dispersion est rompue et conduit à la formation de cavités (**Figure 22**). Ces cavités sont appelées bulles de cavitation.



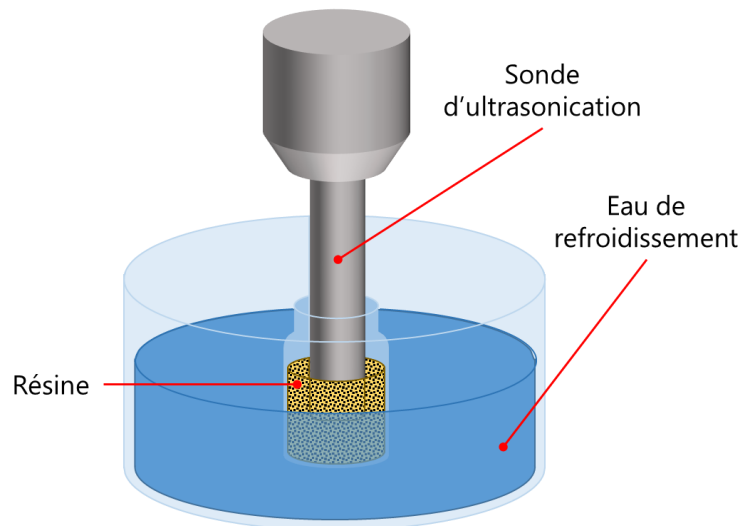
**Figure 22 : Schéma de création de bulles de cavitation par ultrasonication**

Dans cette technique le choix de la puissance de l'onde est crucial afin d'obtenir une dispersion homogène. Pour y parvenir plusieurs paramètres sont à prendre en compte :

- 1) Bien que « renforcée » par le PyrPS, la coquille de carbone reste fragile. La puissance doit être ajuster pour ne pas provoquer une délamination des couches de graphène.
- 2) La haute valeur de viscosité de la SU8™ limite la propagation des ondes. La puissance doit donc être suffisamment forte pour permettre la propagation de l'onde dans la résine.
- 3) Pour ne pas altérer les propriétés diélectriques des nanocomposites il ne doit pas rester de bulles de cavitations à la fin du procédé.

De plus, le traitement par ultrasonication produit localement une forte augmentation de chaleur pouvant atteindre environ 75°C - 100°C. L'échantillon doit donc être refroidi pour que sa structure chimique ne soit pas altérée. La mise en place du procédé d'ultrasonication avec le « QSONICA Sonicator Q500 » est ainsi présenté en **Figure 23**.





**Figure 23 : Schéma du montage du procédé d'ultrasonication**

Pour la fabrication de nos formulations composites, le traitement par ultrasonication se fait sur un volume de 15 mL de résine composite pendant 30 minutes, à une puissance demandée de 100 W.

La technique d'ultrasonication permet d'obtenir des dispersions homogènes, cependant les milieux à haute viscosité comme la SU8™ présentent des contraintes non négligeables de propagation de l'énergie.

Une technique tirant profit des milieux à haute viscosité est la dispersion par cisaillement. Cette technique est donc envisagée comme méthode secondaire de dispersion de nanoparticules.

## **ii. Dispersion par cisaillement (high-shear mixing)**

Le mélange sous cisaillement, « high-shear mixing » en anglais, est une technique de dispersion spécialisée dans la formation d'émulsions stable dans le temps. Cette méthode de mélange consiste à former des turbulences dans le milieu dispersif. Les mouvements du fluide permettent de mouiller les particules et de détruire les agglomérats. La technique consiste à faire tourner un disque indenté à grande vitesse afin de provoquer un phénomène d'expulsion du milieu dispersif, et des nanoparticules, vers les bords de la cuve. Les turbulences ainsi produites sont présentées dans la **Figure 24**.

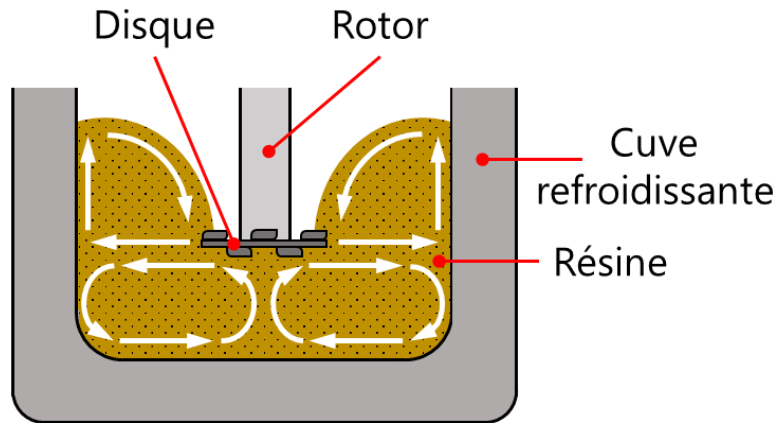


Figure 24 : Schéma de fonctionnement du high-shear mixing par l'équipement Dispermat

Dans cette technique, une parfaite adéquation entre la taille de la cuve, la taille du disque, le volume de milieu dispersif et la vitesse de rotation du rotor est nécessaire pour permettre une bonne dispersion des inclusions. Afin d'être dans des conditions optimales de mélange :

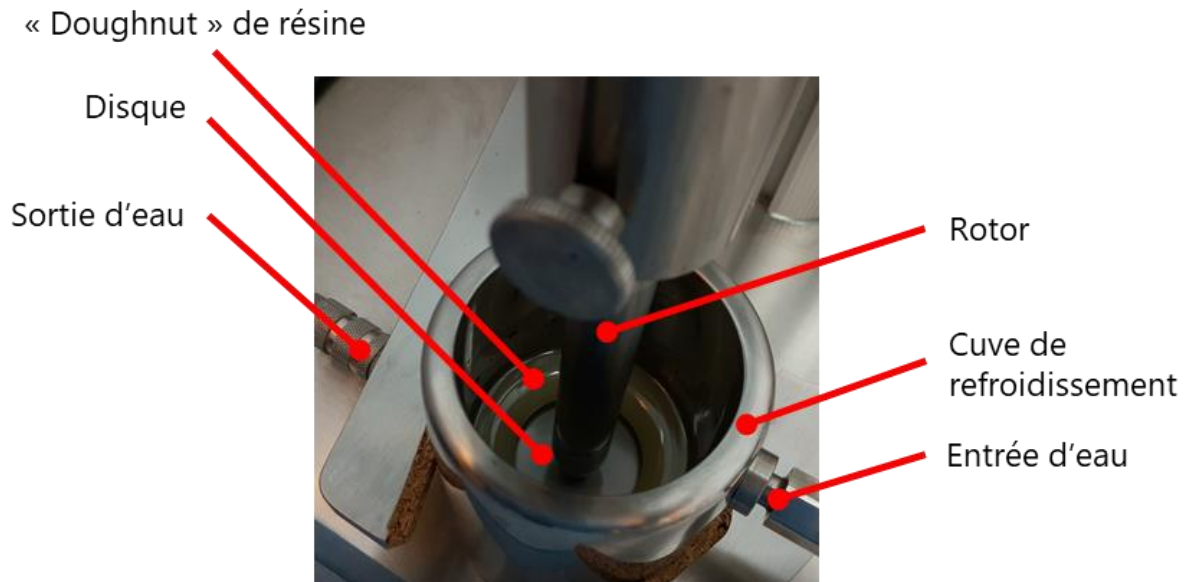
- 1) Le diamètre du disque ( $d_D$ ) doit être de 30% à 70% du diamètre de la cuve ( $d_C$ )
- 2) Le disque doit être placé entre 25% et 50% de la valeur  $d_D$  au-dessus du fond de la cuve
- 3) Le volume de milieu dispersif doit permettre, lors de l'expulsion, d'atteindre une hauteur comprise entre 50% et 200% de  $d_D$ . De manière générale, sur les cuves de 125 mL et 250 mL, il est recommandé d'utiliser au maximum 50% du volume de la cuve.
- 4) La vitesse d'expulsion, ou la vitesse en bord de disque, est optimale lorsqu'elle est comprise entre 18 m/s et 25 m/s, ce qui assure de pouvoir casser les agglomérats. Cette vitesse est calculée suivant l'équation 9 :

$$v = \frac{\pi \cdot d_D \cdot n}{60} \quad \text{éq. 9}$$

Où  $d_D$  correspond au diamètre du disque indenté (en m) et  $n$  correspond à la vitesse de rotation du disque (en rpm).

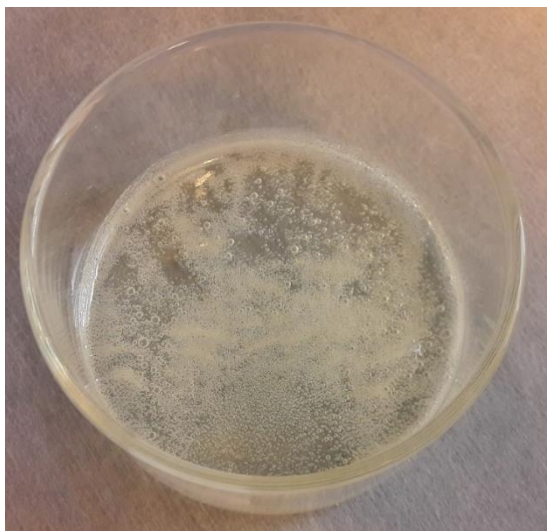
L'équipement utilisé lors de cette étape est le DISPERMAT® CV3 Plus avec une cuve de 125 mL présentant un diamètre interne de 50 mm, et avec un disque de 25 mm de diamètre. Dans ces conditions, la vitesse périphérique maximum atteignable est 60 m/s. Cependant, les mouvements du milieu dispersif varient en fonction de la viscosité et du volume. Le fabricant

recommande donc d'ajuster la vitesse de rotation du rotor jusqu'à obtention d'un « doughnut ». Bien qu'il faille viser les vitesses comprises entre 18 m/s et 25 m/s d'expulsion pour avoir une déagglomération optimale, la présence du doughnut assure un mélange uniforme. Ce doughnut de résine est observable sur la **Figure 25**.



**Figure 25 : Vérification de la présence de "doughnut" durant le procédé de mélange par « high-shear mixing »**

Un volume de 30 mL de résine est utilisé pour réaliser le mélange par DISPERMAT<sup>®</sup>. Le doughnut présent dans la **Figure 25** est obtenu lorsque le rotor tourne à 10 000 rpm ce qui représente une vitesse d'expulsion de 13 m/s. Augmenter la vitesse de rotation pour atteindre les 18 m/s, soit 13 750 rpm, rend le doughnut instable et réduit la qualité de l'homogénéisation. Le choix a été fait de favoriser l'homogénéité de la solution plutôt que d'éliminer la totalité des agglomérats. Néanmoins, cette technique présente le désavantage non négligeable de former un grand nombre de bulles d'air dans la résine (**Figure 26**).



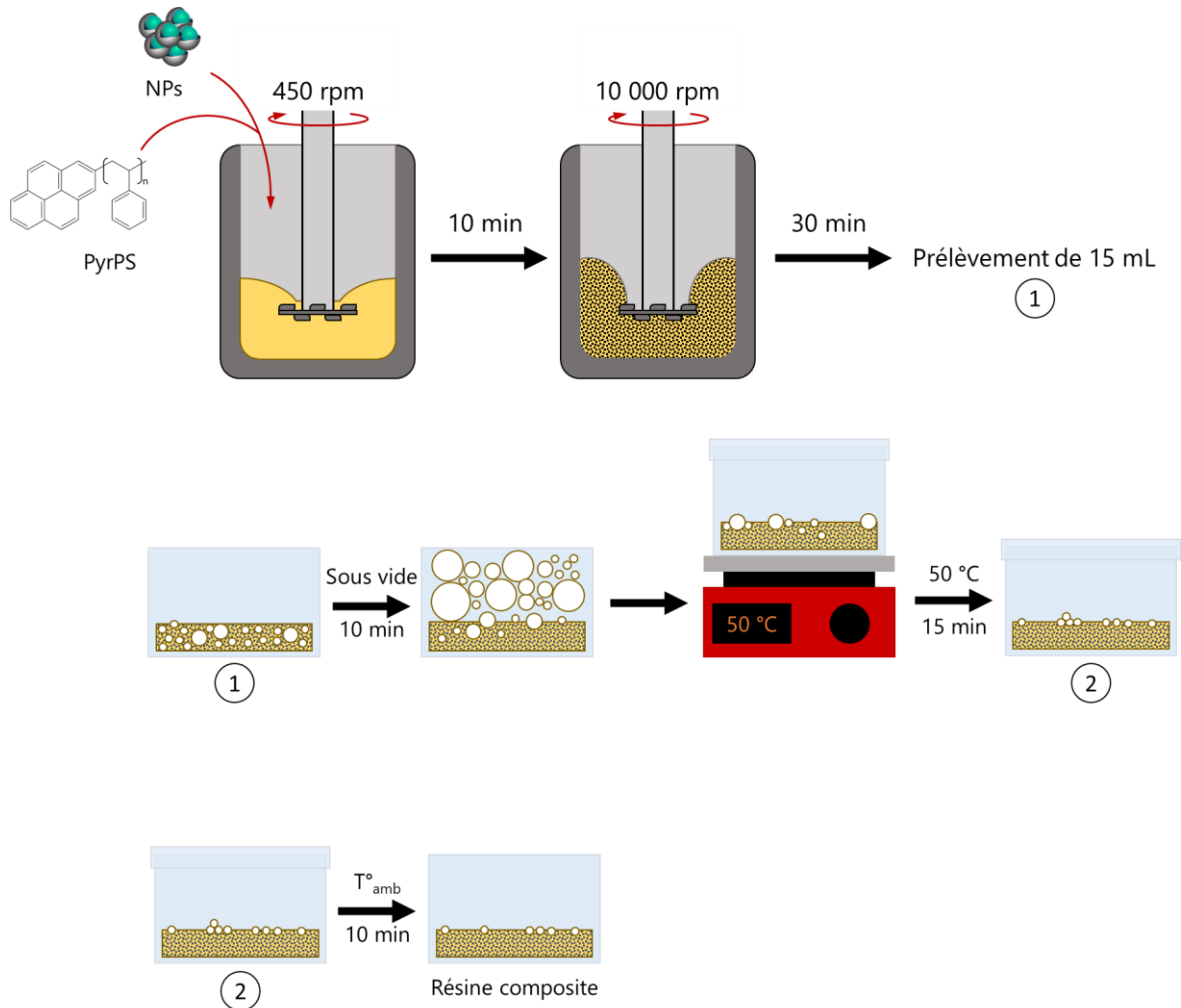
**Figure 26 : Résine SU8™2010 présentant des bulles suite au procédé de mélange par high-shear mixing**

Les bulles d'air peuvent fortement impacter le comportement diélectrique des composites et doivent être éliminées. L'ensemble du procédé de mélange par « high-shear mixing » suivi des étapes d'élimination des bulles se déroule en cinq étapes (**Figure 27**) :

- La résine de SU8™ est mise sous cisaillement à 450 rpm pendant 10 minutes. Les nanoparticules et le PyrPS sont ajoutées en plusieurs fois et en alternance durant ce laps de temps. La résine et les poudres sont ainsi mises en mouvement dans la cuve, empêchant la formation d'un culot ;
- Ensuite, la vitesse de rotation du disque est augmentée à 10 000 rpm pendant 30 minutes. Durant cette étape les nanoparticules sont déagglomérées et entraînées dans les mouvements du doughnut afin d'être dispersées dans la résine. C'est aussi à cette étape que les bulles d'air se font incorporer ;
- Un volume de 15 mL de résine nanocomposite comprenant des bulles est par la suite prélevé. Le volume est déposé dans un cristalloir circulaire de diamètre 10 cm et de hauteur 6 cm. La résine est alors mise sous vide pendant 10 minutes à environ un tiers de la puissance maximum de la pompe. Le but de cette étape est de provoquer un bullage afin que les bulles microscopiques piégées dans la résine remontent à la surface. Pour éviter toute perte de matière lors de ce bullage, l'augmentation du volume de résine aux bords du cristalliseur marque l'arrêt du vide dynamique. L'échantillon demeure ensuite sous vide statique pour finir le traitement de 10 minutes.
- Le cristalliseur est sorti du vide, couvert et mis sur une plaque à 50°C pendant

15 minutes. Chauffer la résine permet de réduire sa viscosité et augmente la mobilité des bulles d'air vers la surface ;

- Le cristalliseur, toujours couvert, est mis à température ambiante pendant 10 minutes. La résine retrouve ainsi sa viscosité initiale et élimine des bulles durant sa contraction.



**Figure 27 : Schéma du procédé de fabrication de résines composites par high-shear mixing**

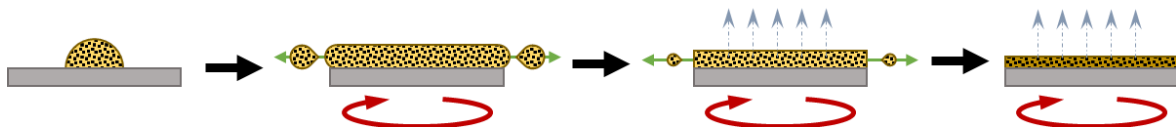
Le procédé ainsi mis en place permet d'éliminer la majorité des bulles présentes dans la résine composite, et d'obtenir des formulations hautement homogènes.

A la suite de chacune de ces voies de dispersion, par ultrasonication ou par high-shear mixing, les formulations de résines nanocomposites sont prêtes à être mise en forme de couches minces. La troisième étape de production consiste ainsi à déposer les formulations par procédé de spin-coating.

### c. Fabrication des nanocomposites couche mince sur wafer de Si p-dopé de 4 pouces

La technique de spin-coating consiste à utiliser la force centrifuge pour déposer de façon homogène un fluide sur un substrat solide. Le niveau d'étalement du fluide dépend de l'affinité du fluide avec le substrat, de la viscosité du fluide et de la vitesse de rotation du rotor. Le spin-coating est une technique usuellement utilisée dans le domaine de la microélectronique compte tenu de la large gamme d'épaisseur qu'elle permet d'atteindre. Les films peuvent en effet être de l'ordre de la dizaine de nanomètres jusqu'à la centaine de micromètres d'épaisseur. Le procédé de spin-coating se découpe en quatre étapes (**Figure 28**) :

- Le volume de solution est déposé sur le substrat ;
- La rotation, sous accélération constante, est engagée. La solution recouvre progressivement la totalité de la surface du substrat. Une fois le substrat entièrement recouvert, le surplus de résine se fait éjecter ;
- Le rotor a atteint la vitesse cible et il n'y a plus d'accélération. L'éjection de résine ralentit et le solvant commence à s'évaporer ;
- Il n'y a plus d'éjection de résine et le solvant continue de s'évaporer.



**Figure 28 : Schéma du fonctionnement du spin-coating de résine chargée en nanoparticules**

L'épaisseur de la couche mince résultante peut être déterminée par l'équation de Meyerhofers [58,59] présentée ci-dessous (**équation 10**) :

$$h_f = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot k^{\frac{1}{3}} \cdot C_0 \cdot (1 - C_0)^{-\frac{1}{3}} \cdot \rho^{-\frac{1}{3}} \cdot \eta_0^{\frac{1}{3}} \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} \quad \text{éq. 10}$$

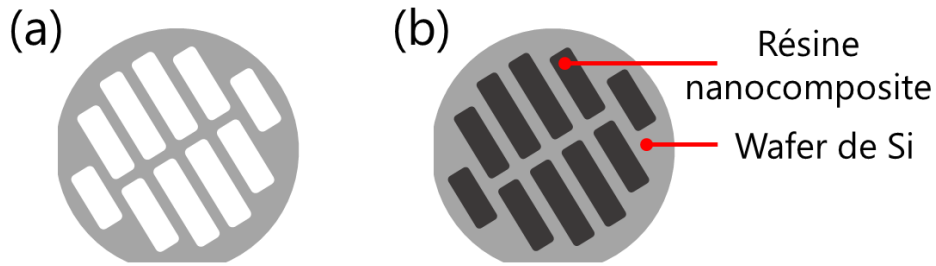
Où  $k$  correspond à une constante tenant compte de la vitesse d'évaporation du solvant pendant la rotation du wafer,  $C_0$  correspond à la concentration massique de l'ensemble des solutés présents dans la résine,  $\rho$  correspond à la densité de la résine (en  $\text{g.mL}^{-1}$ ),  $\eta_0$  correspond

à la viscosité de la résine (Pa.s),  $\omega$  correspond à la vitesse angulaire de rotation ( $\text{rad.s}^{-1}$ ).

La SU8™2010, servant de base à toutes les formulations, permet d'obtenir des films de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Augmenter le taux de charge correspond à augmenter le  $C_0$  de l'équation de Meyerhofers, conduisant à une augmentation de l'épaisseur. Augmenter l'épaisseur doit permettre aux films de soutenir une tension électrique plus haute, néanmoins l'objectif est de rester dans la gamme d'épaisseur fixée entre 15  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ . Avec de telles épaisseurs les films pourraient potentiellement résister à 800 Volts. La production des films se fait par dépôt de 4 mL de résine nanocomposite sur un wafer de Si p-dopé (0,001 – 0,005  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) de quatre pouces. Le dépôt est réalisé par le « POLOS SPIN 200i » avec la vitesse du rotor fixée à 1 500 rpm, l'accélération à 5 000  $\text{rpm.s}^{-1}$  et la durée du spin-coating à 30 secondes.

Suite au dépôt sur wafer, les films sont lithographiés afin d'écrire des zones isolées les unes des autres. Le masque utilisé lors de l'étape de lithographie a été dessiné et fabriqué par découpe laser dans un wafer de Si de 4 pouces (**Figure 29**). Le procédé de photolithographie se subdivise en quatre étapes :

- Recuit de 3 minutes à 95°C de la résine spin-coatée. Le solvant résiduel piégé dans le film est évaporé à cette étape ;
- Exposition aux UV à la longueur d'onde de 365 nm à une dose de 135  $\text{mJ/cm}^2$  par l'intermédiaire du « MJB4 Mask Aligner ». Le traitement par photons UV enclenche la réticulation du polymère ;
- Recuit de 4 minutes à 95°C de la résine insolée. Le taux de réticulation est augmenté, assurant un meilleur contraste lors du développement ;
- Développement du film nanocomposite dans le PGMEA pendant 3 minutes sous agitation. Le PGMEA dissout la résine non réticulée, permettant de révéler le design du masque de lithographie.



**Figure 29 : Vue du dessus de (a) masque de photolithographie, (b) résine développée sur wafer de Si à partir du masque de photolithographie**

Afin de définir les propriétés diélectriques des différents matériaux, il est maintenant nécessaire de déposer des électrodes au-dessus de chaque bande lithographiée, le wafer de Si p-dopé servant d'électrode inférieure.

#### **d. Fabrication des condensateurs**

Les électrodes sont composées d'éléments conducteurs, ou semi-conducteurs, permettant la propagation du courant électrique. Afin d'éviter des modifications chimiques altérant le comportement diélectrique du matériau, un élément inerte chimiquement doit être sélectionné. Nous avons donc choisi d'utiliser de l'or pour réaliser les électrodes de surface des films nanocomposites.

La technique utilisée pour le dépôt uniforme des électrodes d'or consiste à réaliser un dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD). Le procédé PVD peut aussi se dérouler avec un masque afin de définir précisément les zones de dépôt. Le masque utilisé lors de cette étape a été dessiné informatiquement et fabriqué par découpe laser dans un wafer de silicium de 4 pouces. Ce masque permet de superposer les zones de dépôts avec les zones lithographiées (**Figure 30**). Au total, 132 électrodes sont déposées sur chaque film nanocomposite. La moitié est composée de cercles de 2,5 mm de diamètre, l'autre moitié de cercles de 3,5 mm de diamètre.



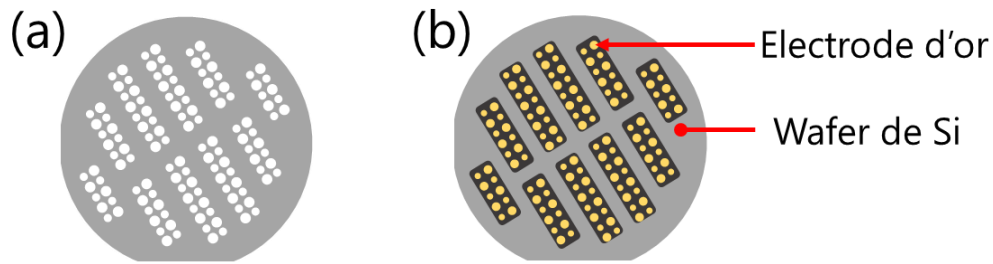


Figure 30 : Vue du dessus de (a) masque de PVD, (b) électrodes d'or déposées sur film nanocomposite

Le principe de la PVD utilisée consiste à sublimer la cible métallique à l'aide d'un faisceau d'électrons afin que le gaz atomique se déplace dans l'enceinte pour atteindre le substrat (Figure 31).

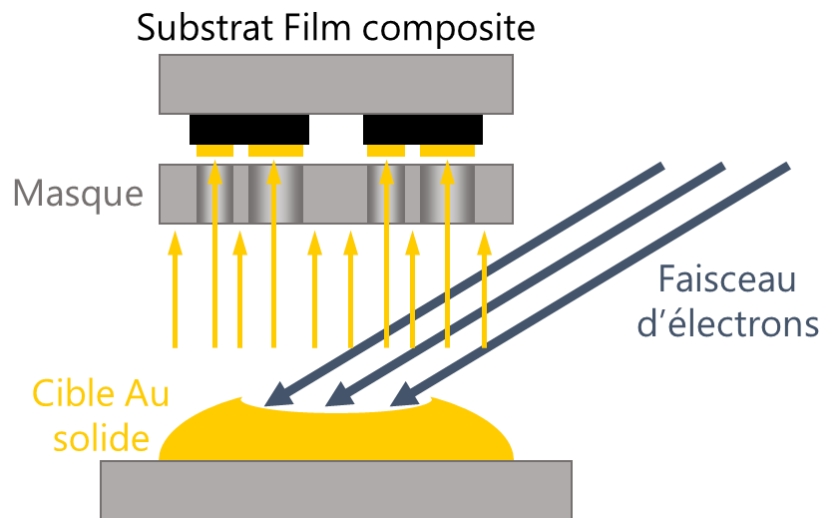


Figure 31 : Schéma du principe de dépôt physique en phase vapeur

L'enceinte est mise sous ultravide ( $6.10^{-8}$  Pa) afin d'assurer la pureté de dépôt atomique et améliorer l'adhésion de la couche métallique. L'équipement PVD est une « PLASYS Evaporation HV/UHV » de la Plateforme Technologique Amont (PTA). Le métal utilisé est de l'or dont la vitesse de dépôt choisie est de 0,5 nm/s jusqu'à atteindre une épaisseur de 100 nm. La quantité d'or déposé est mesurée en continu par une balance à quartz reliée au support du substrat, ce qui assure un bon contrôle du dépôt.

Les six grandes étapes pour la formulation, la mise en œuvre et la fabrication des condensateurs à base de nanocomposites percolatifs (métal@C)-PyrPS//SU8 sont résumées comme suit et illustrées à l'aide de la **Figure 32** :

- Les nanoparticules commerciales sont déagglomérées. Cette première étape peut se dérouler soit dans le volume de PGMEA servant à diluer la résine, soit dans du Toluène. Le choix du solvant se fait par rapport à la concentration en nanoparticules. Si la concentration est inférieure à  $0,5 \text{ g.mL}^{-1}$  la déagglomération est réalisée dans le PGMEA, sinon elle est réalisée dans le Toluène ;
- Les nanoparticules sont fonctionnalisées par l'agent de surface PyrPS. Cette étape se déroule en parallèle à la déagglomération et permet de fixer des molécules de PyrPS sur l'écorce de carbones des nanoparticules par liaisons  $\pi$ - $\pi$  ;
- La suspension de nanoparticules fonctionnalisée est dispersée dans la résine SU8™. La dispersion peut se faire par ultrasonication, séparation par création de cavitation par ondes sonores, soit par high-shear mixing, éjection des nanoparticules et mouvements de turbulence de la résine ;
- Formation des films minces par spin-coating. Un volume de 4 mL de résine est déposé sur wafer de 4 pouces de Si p-dopé puis le substrat est mis en mouvement de rotation, la force centrifuge régulant l'épaisseur du film par éjection de résine et évaporation du solvant ;
- Le film est exposé aux rayonnements ultraviolets à travers un masque afin de se solidifier par réticulation du polymère. S'agissant d'une résine négative, la réticulation se déroule au niveau des zones exposées au UV ;
- Par l'intermédiaire d'un masque, un dépôt d'or d'une épaisseur de 100 nm est réalisé sur les films nanocomposites.

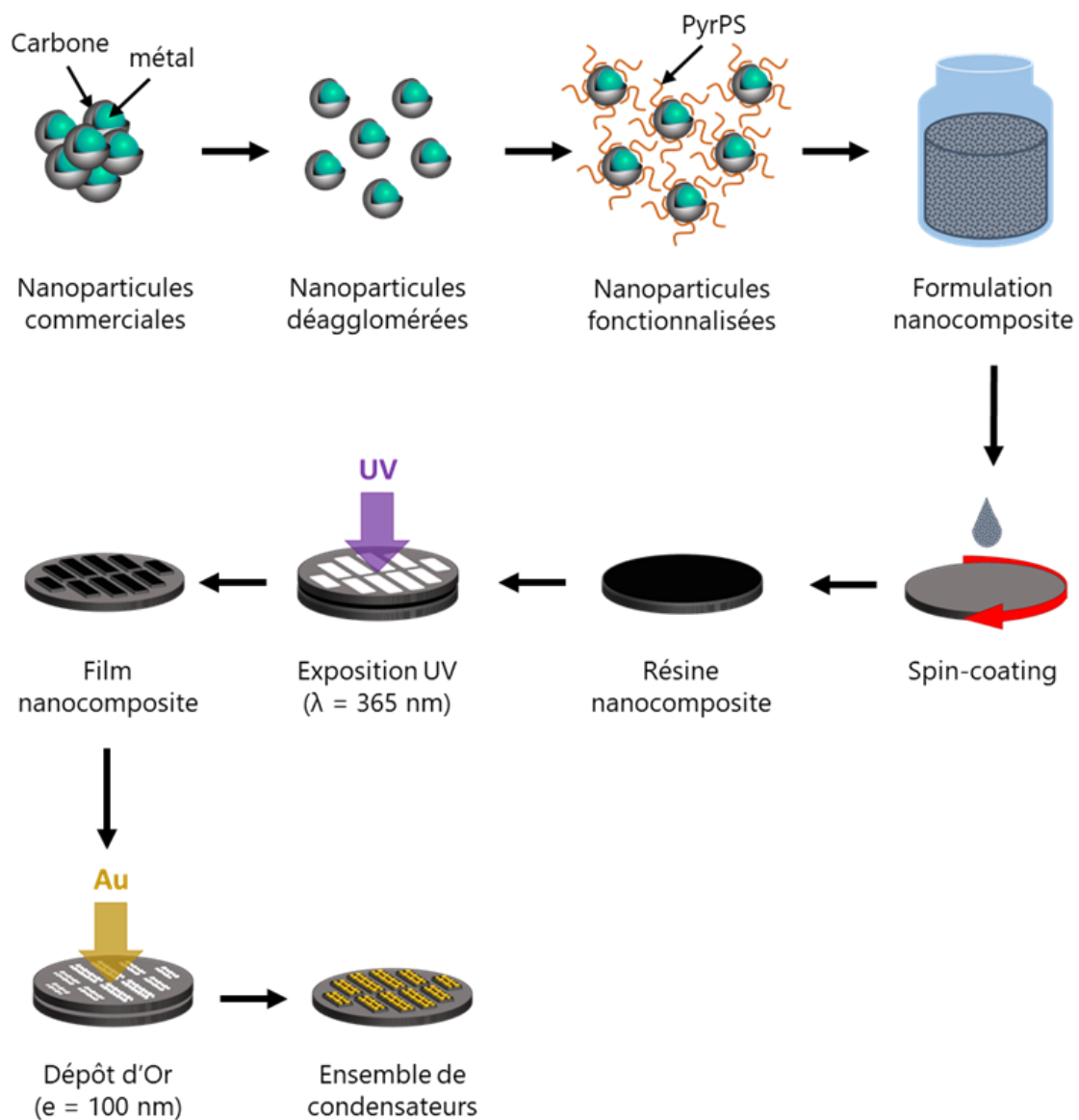


Figure 32 : Schéma des étapes de fabrication des condensateurs nanocomposites sous forme de couche mince

Tout au long de ces études centrées sur la formulation et la mise en œuvre de films nanocomposites, les matériaux initiaux et les films ont été caractérisés à l'aide de techniques détaillées par la suite.

## II. Techniques de caractérisation physico-chimique

La composition atomique des matériaux régle l'ensemble des propriétés. Dans le cas de composites où des inclusions sont dispersées dans une matrice, le degré d'homogénéité de la dispersion dépend des interactions physico-chimiques se déroulant entre les deux

constituants. La qualité de la dispersion se définit à partir de la distance inter-particulaire, la présence d'agglomérats, ainsi que la taille, forme et orientation 3D des dits agglomérats. Par conséquent, il est essentiel de caractériser à la fois les nanoparticules et la répartition de ces dernières dans le film. Diverses techniques d'analyses permettent de remonter à ces informations : XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry), EDS (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy), Spectroscopie Raman, Spectroscopie IR, etc... Ces techniques de spectroscopie sont idéales pour déterminer précisément la nature chimique de substances.

Dans le parc d'équipement présent sur site et compte tenu des informations que les techniques apportent, les nanoparticules ont été analysées par spectroscopie Raman et spectroscopie EDS. La première permet de réaliser une analyse de surface, définissant ainsi le caractère amorphe ou cristallin de l'écorce de carbone. Elle permet aussi de vérifier la présence ou absence d'oxyde métallique compte tenu de la faible épaisseur de la couche de carbone. La seconde technique permet d'observer la répartition des nanoparticules dans la matrice, tout en définissant la position de chacun des atomes d'intérêt lors de l'observation des tranches de films nanocomposites par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

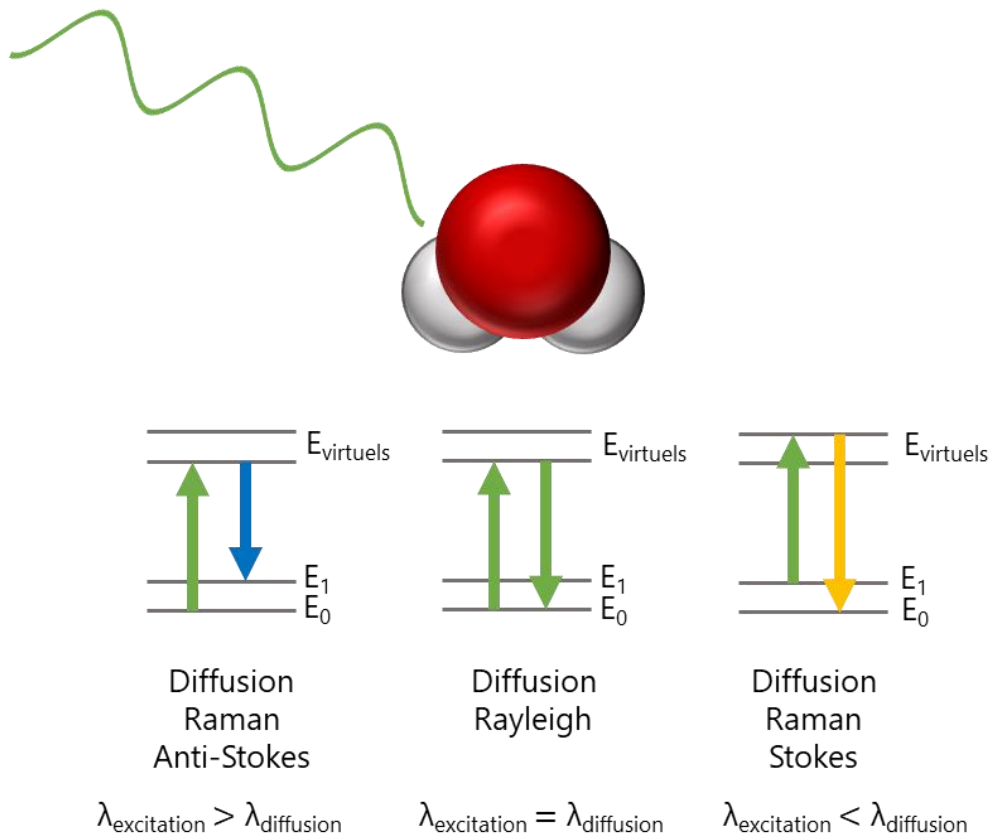
## **1. Spectroscopie Raman : principe et résultats**

### **a. Principe de la spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman consiste à envoyer un faisceau laser monochromatique sur un échantillon et à collecter le signal diffusé par l'échantillon. Pendant la mesure, le faisceau laser transfère de l'énergie aux molécules illuminées. Les liaisons moléculaires peuvent alors subir une modification de leur nuage électronique, provoquant une polarisation des liaisons. La modification de polarisation se détecte par une diffusion du laser, dépendante de la polarisation moléculaire provoquée (**Figure 33**). Il existe trois réponses possibles suite à l'excitation :

- 1) Diffusion Raman anti-Stokes : suite à l'absorption de l'énergie lumineuse, la liaison moléculaire conserve une partie de l'énergie et diffuse un faisceau de longueur d'onde différente.
- 2) Diffusion de Rayleigh : suite à l'absorption de l'énergie lumineuse, la liaison moléculaire diffuse la totalité de l'énergie du faisceau incident, conservant sa longueur d'onde.
- 3) Diffusion Raman Stokes : suite à l'absorption de l'énergie lumineuse, la liaison

moléculaire fournit de l'énergie en se désexcitant ce qui provoque la diffusion d'un faisceau de longueur d'onde différente du faisceau incident.



**Figure 33 : Schéma du principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman**

Les variations de polarisation des liaisons moléculaires sont représentées sous forme de graphes appelés spectres. Ces spectres représentent l'intensité du signal diffusé (en u.a.) en fonction du décalage Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ), correspondant au décalage de longueur d'onde provoqué par la polarisation des liaisons moléculaires. Avant toute analyse, les spectres Raman sont soumis à un traitement mathématique permettant d'aligner la base des pics sur une ligne nommée ligne de base (**Figure 34**).

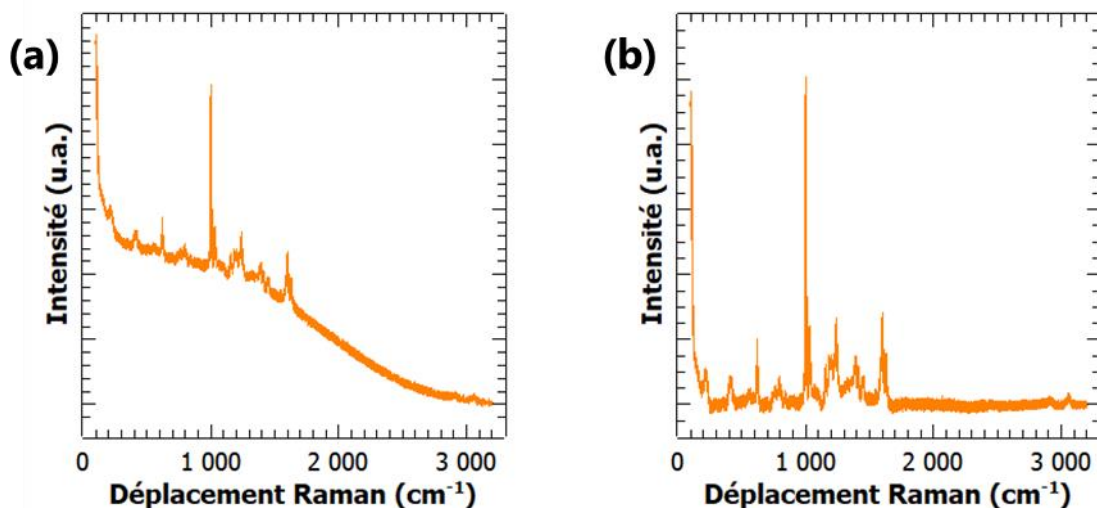


Figure 34 : Exemple de spectre Raman (a) avant ligne de base, (b) avec ligne de base faite

Lors de ce procédé, l'intensité des pics peut être amoindrie, conduisant parfois à confondre le pic avec le bruit de mesure. L'effet d'amoindrissement provoqué par la ligne de base peut être d'autant plus important en présence de disparité de force de polarisation des liaisons moléculaires.

La spectroscopie Raman a été mandée à un laboratoire partenaire d'analyse physico-chimique, la PlateForme de NanoCaractérisation du CEA (PFNC), sur un « Raman InVia Reflex (Renishaw) ».

### **b. Caractérisation des nanoparticules Ni@C, Cu@C et Co@C par spectroscopie Raman**

Le but premier des analyses Raman sur les poudres commerciales est de déterminer la nature de la coquille de carbone de chacune des familles de nanoparticules utilisées (Ni@C, Cu@C et Co@C). Le deuxième but est de définir la présence ou absence d'oxydes métalliques. Les précédents travaux d'Hélène TAKACS (Figure 35) ont montré que la coquille des nanoparticules de Co@C pouvait se structurer en plusieurs couche de type graphène d'une épaisseur d'environ 5 nm.

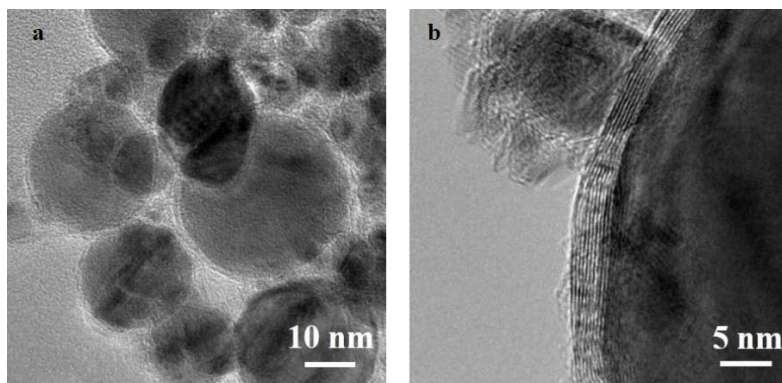


Figure 35 : Clichés MET des nanoparticules de Co@C montrant les multiples couches de graphène [1]

La présence de graphène de surface est nécessaire pour permettre la fonctionnalisation de surface par PyrPS via liaison  $\pi$ - $\pi$ . La présence de défauts sur le graphène ne devrait pas interdire la fonctionnalisation mais en amoindrir le rendement. L'efficacité de la fonctionnalisation de surface des nanoparticules par  $\pi$ - $\pi$  stacking dépend donc de la qualité de ce graphène. Les pics caractéristiques du carbone connus sous le nom de bande D, G, D+D', D+D'' et 2D sont alors recherchés sur les différents spectres Raman.

Les premiers spectres Raman ont été réalisés sur les poudres commerciales sèches n'ayant subi aucun traitement. Lors de ce test il a été utilisé un laser d'une puissance de 0,2 mW à une longueur d'onde de 532 nm afin d'obtenir les spectres présentés en Figure 36. La puissance a été établie en dessous du milliwatt pour éviter d'altérer la structure carbonée pendant l'analyse. La longueur d'onde a été choisi pour permettre la détection potentielle d'oxydes métalliques.

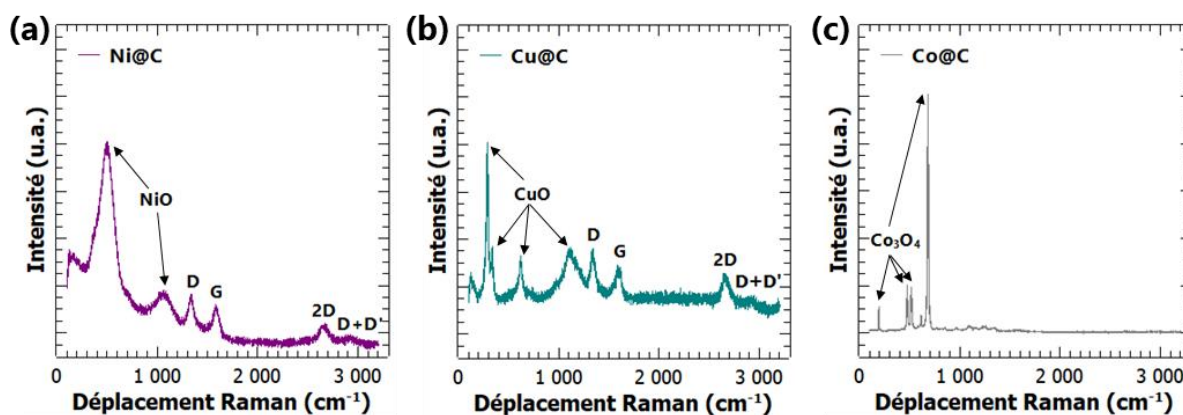


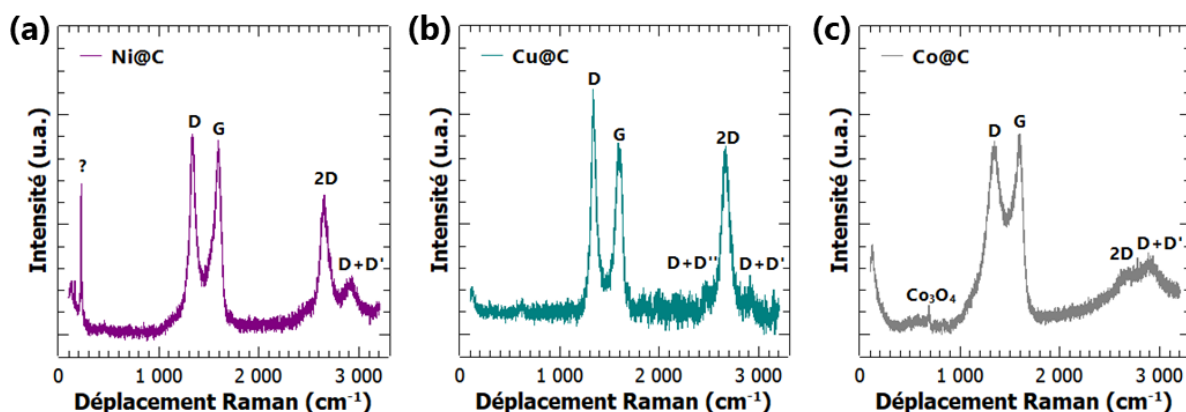
Figure 36 : Spectres Raman des poudres sèches commerciales analysées à 0,2 mW et 532 nm pour (a) Ni@C, (b) Cu@C, (c) Co@C

La première chose à noter de ces spectres est la présence des oxydes métalliques NiO, CuO et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  lorsque les poudres sont analysées dans de telles conditions. Les fabricants ayant vendu des nanoparticules de métal enrobées de carbone, il est surprenant de détecter des signaux aussi intenses d'oxydes métalliques. Trois hypothèses peuvent expliquer l'origine des pics d'oxydes :

- 1) Le procédé de synthèse des nanoparticules produit aussi des oxydes de métaux qui sont récupérés dans la poudre.
- 2) La couche de carbone ne protège pas suffisamment le cœur métallique de l'oxydation.
- 3) Les conditions expérimentales utilisées lors de l'analyse Raman ne convenaient pas à ce type de matériau, provoquant la dégradation partielle de la couche protectrice lors de l'analyse.

Malgré la présence d'oxydes, du carbone de type graphène est observé sur les populations de Ni@C et Cu@C. Ce n'est cependant pas le cas pour les nanoparticules de Co@C. L'absence des pics de carbone peut être causée par la forte intensité des pics de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , conduisant à confondre les pics de carbone avec le bruit de mesure suite à la réalisation de la ligne de base. L'absence de graphène ne peut être conclue à ce point de l'étude.

L'écorce de carbone étant fragile, l'hypothèse des conditions expérimentales semble la plus probable. En effet, l'énergie du laser était probablement suffisante pour provoquer la rupture des liaisons C-C. Afin de vérifier cette hypothèse les mêmes populations de poudre (sèches, non traitées) ont été analysées à une puissance moindre (0,01 mW) et à la même longueur d'onde ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). Les spectres obtenus présentent bien un comportement différent (**Figure 37**).



**Figure 37 : Spectres Raman des poudres sèches commerciales analysées à 0,01 mW et 532 nm pour (a) Ni@C, (b) Cu@C, (c) Co@C**



Dans le cas de la poudre de Ni@C, il est possible de voir les bandes D, G et 2D assez nettement définies ainsi que la présence d'un faible pic de la bande D+D'. Childres *et al.* [60] ont montré que le caractère cristallin du carbone est détectable par la présence de bandes D et G fines et nettement définies, c'est-à-dire une absence de superposition de la base des pics. La présence de chevauchement entre ces deux pics indique la présence de défauts dans la structure graphène du carbone. La confirmation de cette structure carbonée majoritairement hexagonale permet d'affirmer que la fonctionnalisation par PyrPS via liaisons  $\pi$ - $\pi$  devrait pouvoir se faire sur les nanoparticules de Ni@C. Un pic à bas nombre d'onde ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) n'a cependant pas pu être identifié (Figure 37.a). Il est probable qu'il s'agisse d'une impureté résultante de la synthèse.

Dans le cas de la poudre de Cu@C les pics 2D, D et G fins accompagnés de bandes D+D' et D+D'' sont observés. Bien que liés, les pics D et G ont une base plus séparée que dans le cas du Ni@C (Figure 37.b). La séparation des pics informe que le graphène présente un plus haut degré d'ordre cristallin. Ces nanoparticules devraient donc permettre un greffage efficace du PyrPS par liaison  $\pi$ - $\pi$ . De plus, le spectre ne présente ni de pics caractéristiques du CuO, ni de pic non identifiable à bas nombre d'onde, montrant une importante pureté globale de ces NPs. Dans le cas des nanoparticules Co@C, les pics les plus intenses sont les bandes D et G, tandis que les bandes 2D et D+D' sont presque absentes (Figure 37.c). La largeur des bandes D et G indique que le caractère cristallin du carbone est très faible. En se basant sur les travaux de Robertson [61], il peut être établi que le carbone présent sur les Co@C est de type micro-cristallin voire « verre ». Etant donné que le carbone n'est pas entièrement amorphe, la fonctionnalisation par le PyrPS reste possible. Un très faible pic de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reste cependant présent sur le spectre. Le Raman étant une technique semi-quantitative, la quantité d'oxyde dans la poudre commerciale est considérée comme négligeable.

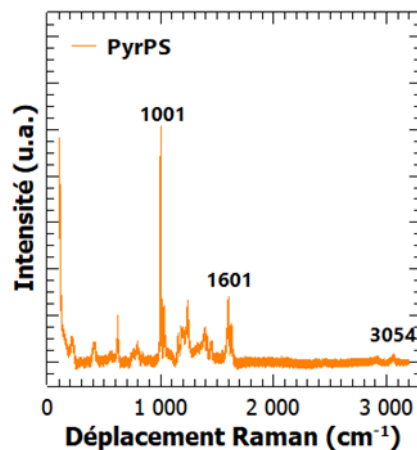
Diminuer la puissance du laser a permis de détecter les différentes structures de carbone entourant les nanoparticules commerciales. Bien que ne présentant pas des structures cristallines parfaites, les trois populations de poudre ont montré que la fonctionnalisation par liaisons  $\pi$ - $\pi$  est possible. Les populations des Ni@C, Cu@C et Co@C sont donc utilisables pour la formulation de nanocomposites diélectriques.

Afin de s'assurer de la fonctionnalisation des nanoparticules par l'agent de surface PyrPS, des analyses Raman sont réalisées sur la poudre de PyrPS ainsi que sur les particules ayant suivi

le procédé de déagglomération et fonctionnalisation.

### c. Caractérisation par spectroscopie Raman des nanoparticules fonctionnalisées par PyrPS

Les trois populations de nanoparticules ont montré des surfaces permettant la fonctionnalisation par liaisons  $\pi$ - $\pi$ . Afin de vérifier l'efficacité du procédé, la présence de PyrPS sur les particules fonctionnalisées est recherchée par spectroscopie. Dans un premier temps le spectre du PyrPS est réalisé pour obtenir un référentiel de l'agent de surface. L'analyse du PyrPS sous un faisceau laser de longueur d'onde 532 nm a provoqué la saturation du détecteur. Cet effet peut être provoqué par de la fluorescence de la molécule de pyrène couplée aux cycles du polystyrène. Cet effet de couplage entre le pyrène et des cycles carbonés a été montré par Chao *et al.* [62]. Un second spectre a donc été réalisé à l'aide d'un laser à 785 nm à 0,01 mW afin de s'affranchir du phénomène de fluorescence et est montré en **Figure 38**.

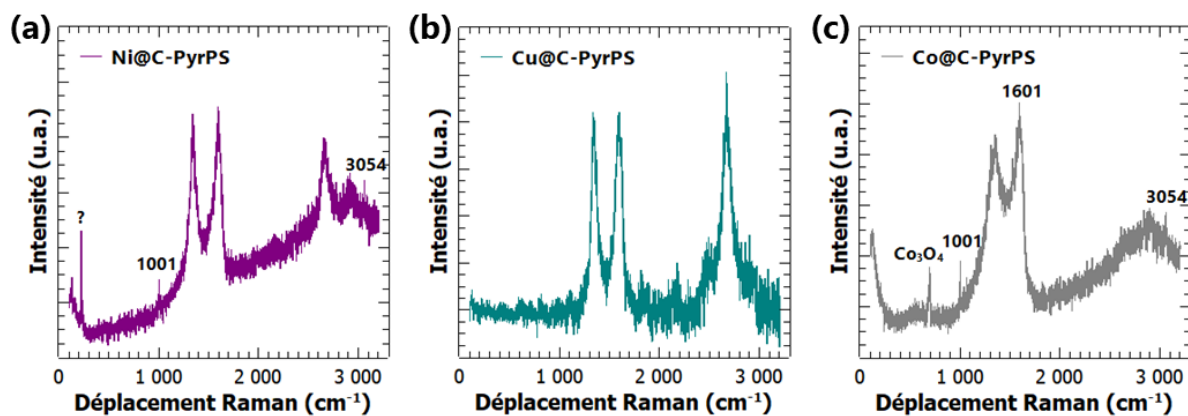


**Figure 38 : Spectre Raman de la poudre sèche commerciale de PyrPS analysée à 0,01 mW et 785 nm**

Le PyrPS ne présente en effet aucune fluorescence à cette longueur d'onde. Sur le spectre obtenu, neuf pics pour le PyrPS sont dénombrables. En se basant sur les tables de corrélations Raman, il peut être remarqué les pics à  $1001\text{ cm}^{-1}$ ,  $1601\text{ cm}^{-1}$  et  $3054\text{ cm}^{-1}$  impliquant la présence de cycles aromatiques. Le pic à  $1001\text{ cm}^{-1}$  correspond à la présence d'électrons libres dans un cycle, le pic à  $1601\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons C=C des cycles benzéniques, et le pic à  $3054\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons C-H des cycles benzéniques.

Bien que le PyrPS seul ne soit pas analysable à 532 nm, l'analyse des nanoparticules

fonctionnalisé a été faite à cette longueur d'onde. Childres *et al.* [60] ont en effet montré que l'analyse de la structure graphène se déroule à 532 nm, une analyse à 785 nm n'apporterait pas d'informations sur l'impact du procédé de fonctionnalisation sur l'écorce de carbone. Afin de pouvoir réaliser la spectroscopie Raman sur poudre, toutes les suspensions de NPs fonctionnalisées dans du PGMEA ont été mise à évaporer par bain marie à 80°C, afin d'éliminer la totalité du solvant. Les populations de nanoparticules fonctionnalisées ont été analysées avec un laser de puissance 0,01 mW et de longueur d'onde 532 nm afin d'obtenir les spectres présentés en **Figure 39**.



**Figure 39 : Spectres Raman des nanoparticules fonctionnalisées par PyrPS analysées à 0,01 mW et 532 nm pour (a) Ni@C-PyrPs, (b) Cu@C-PyrPs, (c) Co@C-PyrPs**

La première chose à noter sur ces spectres est le bruit de mesure suffisamment important pour pouvoir masquer certaines réponses des matériaux. Sur les trois spectres les bandes D, G et 2D du carbone sont présentes. Le procédé de fonctionnalisation par PyrPS n'a donc pas altéré la structure de l'écorce de carbone. L'absence de modification est aussi appuyée par l'absence de pic de NiO et CuO dans les échantillons de (Ni@C)-PyrPS et (Cu@C)-PyrPS. Dans le cas de la population de (Co@C)-PyrPS l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est toujours détecté, cependant l'absence des autres pics caractéristiques du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  indique que la quantité d'oxyde n'a pas varié entre les particules isolées et les particules fonctionnalisées. Le procédé de fonctionnalisation ne présente donc pas de risque pour l'intégrité de la couche carbonée.

Suite à la fonctionnalisation des nanoparticules, aucune fluorescence du PyrPS est détectée suite à une excitation à 532 nm. Il n'y a donc pas de réponse de PyrPS isolé, la molécule doit donc être présente sur la surface des nanoparticules. Néanmoins, les pics spécifiques du PyrPS sont détectables sur les (Ni@C)-PyrPS et (Co@C)-PyrPS, mais ne sont pas visible sur les

(Cu@C)-PyrPS. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'absence de fluorescence couplée à l'absence de pics de PyrPS sur les particules de Cu@C :

- 1) La première hypothèse se base sur la nature du polymère et des liaisons créées entre l'écorce et le PyrPS. Si le graphène est pur, il présente alors uniquement du carbone  $sp^2$  sous forme de cycle aromatique. Un graphène de haute qualité, comme cela semble être le cas pour les Cu@C, doit présenter majoritairement des cycles aromatiques avec parfois des cycles contenant des fonctions -OH, epoxy ou -COOH. Un graphène de faible pureté quant à lui présentera majoritairement des fonctions alcool, epoxy ou acide de surface tout en ayant des zones où il n'y aura pas la structure hexagonale du carbone. En se basant sur cela, on peut supposer que dans le cas (Cu@C)-PyrPS la totalité des cycles benzéniques du PyrPS sont attachés à la coquille de carbone, alors que dans le cas des (Co@C)-PyrPS et (Ni@C)-PyrPS les quatre cycles benzéniques ne seraient que partiellement attachés. De fait, la polarisabilité des cycles de PyrPS dans (Cu@C)-PyrPS serait fortement diminué de par la force des six liaisons  $\pi$ - $\pi$  [63,64] provoquant une diminution de l'intensité des pics (quenching). Ainsi, l'intensité des pics de PyrPS serait assez faible pour être confondu avec le bruit de mesure. Dans le cas des (Co@C)-PyrPS et (Ni@C)-PyrPS les parties de PyrPS non attachées à l'écorce de carbone pourraient encore réagir suite à une excitation du laser à 0,01 mW et de longueur d'onde 532 nm, permettant ainsi l'apparition de pics de faible intensité. Ceci est d'autant plus plausible qu'il n'y a pas d'effet de fluorescence sous un faisceau de longueur d'onde 532 nm. Les électrons du PyrPS liés à la surface carboné ne sont plus disponible pour provoquer le phénomène de fluorescence provoquant un quenching des signaux du PyrPS [65]. Bien que les pics de PyrPS soient non visibles dans le spectre, l'absence de fluorescence semble confirmer le greffage.
- 2) La qualité élevée du graphène, même si non exempt de défaut, a provoqué une intensité de réponse telle que les signaux du PyrPS soient perdus dans le bruit de mesure. En effet, on peut constater que la ligne de base est bien plus bruitée dans le cas de la mesure des (Cu@C)-PyrPS que pour les deux autres familles de nanoparticules fonctionnalisées. De fait, la présence des pics de PyrPS sur les particules de Cu@C pourraient ne pas être distinguées.

Bien que les pics spécifiques de l'agent de surface ne soient pas présents dans toutes les populations de nanoparticule, l'absence de fluorescence indique que la fonctionnalisation a eu lieu.

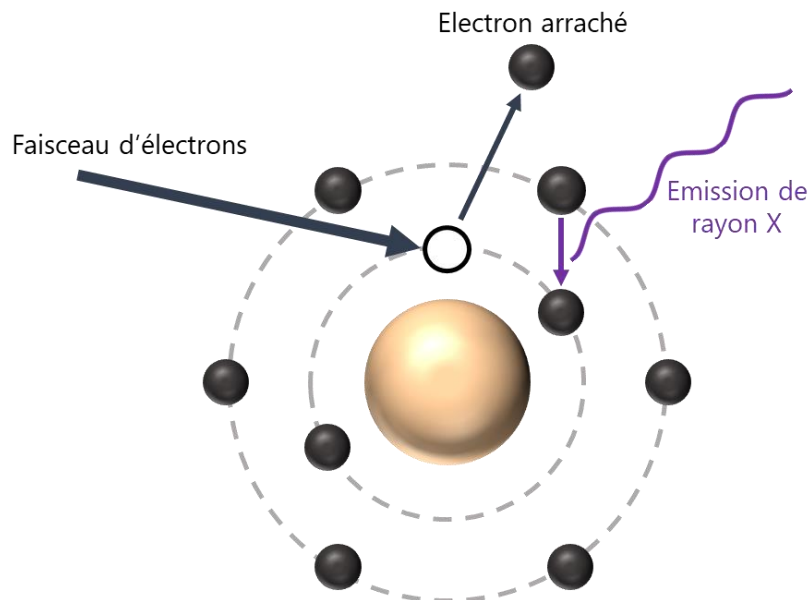
En conclusion, les études des nanoparticules par spectroscopie Raman ont permis de mettre en avant la nature réelle de la surface des nanoparticules des différents fabricants. Il a pu être montré l'absence d'oxydes pour les nanoparticules de Ni@C et Cu@C et la présence en une faible portion d'oxyde pour les nanoparticules de Co@C. La puissance du laser s'est avérée être un critère à risque pouvant provoquer la destruction partielle de la coquille de carbone entourant les nanoparticules. Néanmoins une puissance de 0,01 mW pour le laser a permis de réaliser les analyses sans détérioration des couches carbonées. Grâce aux spectres réalisés à 0,01 mW à 532 nm, la nature de la coquille pour chacune des familles de nanoparticules a pu être mise en évidence. Le carbone des Cu@C a donc été déterminé proche du graphite pur alors que celui des Ni@C est plus proche d'une structure semi-cristalline et celui des Co@C proche d'un carbone amorphe. Il a pu être montré que le procédé de fonctionnalisation permet de greffer des molécules de PyrPS sur les surfaces des nanoparticules par  $\pi$ - $\pi$  stacking. Les signaux du PyrPS dans la population de (Cu@C)-PyrPS ne sont cependant pas observables. Ceci est probablement provoqué par un quenching des réponses du PyrPS car celui-ci est plus fortement fixé aux particules Cu@C qu'aux Ni@C et Co@C. Enfin, le procédé de fonctionnalisation ne provoque pas de modifications de la coquille car les bandes spécifiques du carbone sont présentes sur les spectres des nanoparticules avant et après fonctionnalisation.

Il convient maintenant de caractériser la répartition des nanoparticules dans les films nanocomposites après dépôt sur wafer de Si p-dopé. Pour cela des mesures EDS sont réalisées.

## 2. Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS) : principe et résultat

### a. Principe de l'EDS

Le principe de la spectroscopie EDS consiste à envoyer sous ultra vide un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon afin d'exciter la couche électronique des atomes et provoquer la première ionisation de ces derniers (**Figure 40**).

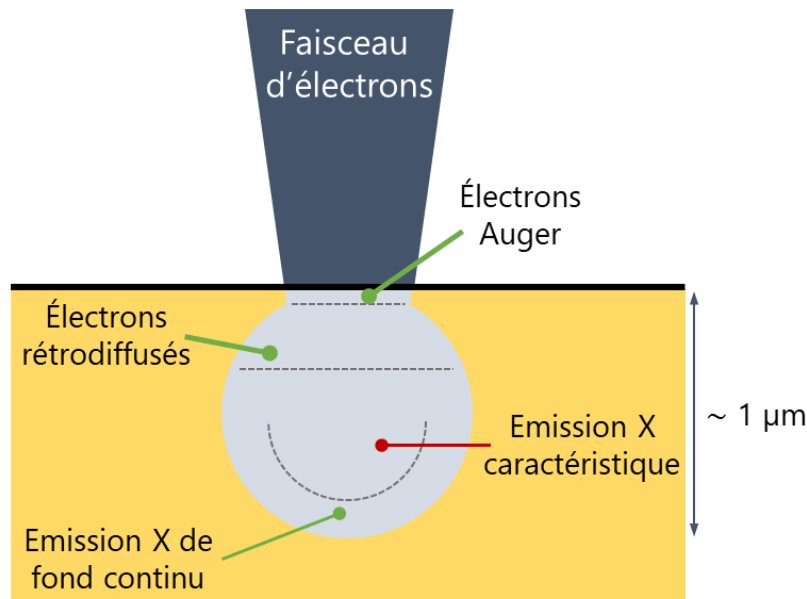


**Figure 40 : Schéma du fonctionnement de spectroscopie EDS**

En se désexcitant, l'électron émet des photons appartenant au domaine des rayons X, qui vont être focalisés puis captés par le détecteur. Chaque atome présente un spectre caractéristique, permettant donc de remonter à la composition du matériau. Les résultats sont présentés sous forme de spectres et sont exprimés en intensité (u.a.) en fonction de l'énergie d'émission (keV). La technique EDS, couplée à la Microscopie Electronique MEB, permet aussi de définir la localisation des atomes dans l'échantillon. Ainsi, en réalisant cette spectroscopie il est possible de localiser les inclusions dans la matrice sur toute l'épaisseur du film lors de l'observation du profil du matériau, aussi nommé cross-section. Ce procédé de visualisation en temps réel de la détection et localisation des atomes se nomme cartographie.

Toutefois, que l'analyse porte sur la composition atomique ou sur la répartition des atomes sur la cross-section, l'excitation par le faisceau d'électrons primaires provoque la réponse d'un

volume 3D présent sous la zone d'impact du faisceau. Le volume analysé se nomme « poire de diffusion » et est montré en **Figure 41**.



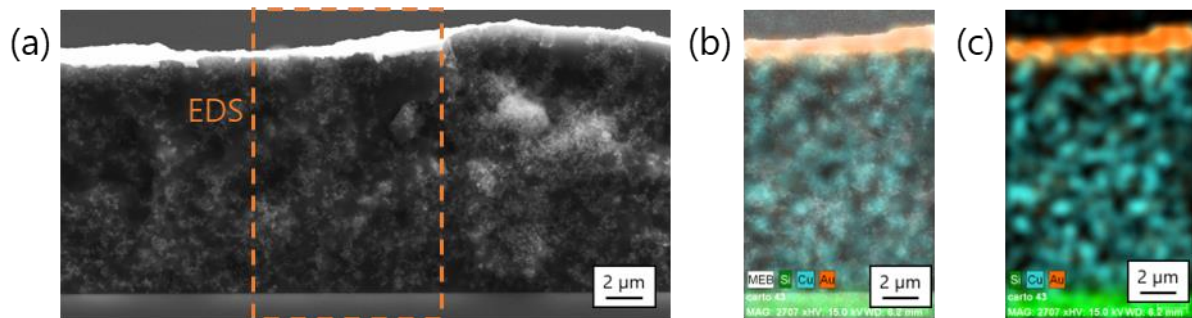
**Figure 41 : Schéma de la poire de diffusion ayant lieu lors de l'application d'un faisceau d'électron**

L'énergie du faisceau d'électrons primaires régule la réponse du matériau. Plus l'énergie du faisceau est élevée, plus les électrons vont pénétrer dans la matière. Afin d'obtenir l'empreinte caractéristique de chaque atome, il est nécessaire de fournir suffisamment d'énergie pour exciter la zone des émissions X caractéristiques. La profondeur de réponse par émission X caractéristique dépend aussi de la nature de la matière analysée et peut s'étendre de 100 nm à 3 µm [66,67].

### **b. Caractérisation des nanocomposites par EDS**

La distribution des nanoparticules étant la clef de voûte des systèmes percolatifs, l'analyse EDS a été réalisée en mode cartographie. La mesure s'est déroulée sous une électrode d'or afin de tenter de corréler la distribution des nanoparticules et les réponses diélectriques. Dans cette analyse le silicium est utilisé comme témoin du bon fonctionnement de la technique. En effet, l'absence de détection de silicium au niveau du substrat permettrait d'indiquer une erreur d'équipement. La **Figure 42** montre l'exemple de la formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v

produite par ultrasonication, et analysée par un faisceau d'électrons de 15 kV permettant la première ionisation de l'or, du cuivre et du silicium.



**Figure 42 : Analyse de la formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v à 15 kV par (a) MEB, (b) superposition MEB et cartographie EDS, (c) cartographie EDS**

Le cliché MEB (**Figure 42.a**) permet d'établir que la répartition des nanoparticules, sphères blanches, n'est pas parfaitement homogène à ce taux de charge. Des zones de films ne présentant pas de nanoparticules sont en effet visibles. La superposition de la cartographie EDS sur le cliché MEB (**Figure 42.b**) permet de confirmer la présence et position des nanoparticules de cuivre dans le film. La cartographie seule (**Figure 42.c**) permet quant à elle de garantir que l'or est présent à la surface de l'électrode et qu'il n'a pas diffusé dans la matrice polymère. La conduction électrique du nanocomposite ne sera donc pas altérée par l'électrode d'or. Enfin, le silicium est bien détecté en bas du film composite. Bien que la répartition locale des nanoparticules ne soit pas homogène, la distribution peut être considérée comme uniforme du point de vue macroscopique. Dans cette étude, le terme uniforme sert à définir que les nanoparticules sont détectées sur la totalité de l'épaisseur du film.

La spectroscopie EDS a donc permis de mettre en lumière l'effet de la sonde à ultrason lors du procédé de dispersion. Cette technique, bien qu'en parti efficace, semble être fortement optimisable afin d'améliorer la déagglomération et la dispersion des nanoparticules, réduisant les zones de vides et limitant l'apparition de chemins de percolation.

La présence de ces chemins de percolation ne seront validés que par les mesures des propriétés diélectriques des formulations nanocomposites.



### III. Détermination des propriétés diélectriques

Pour définir précisément les propriétés diélectriques d'un film, l'épaisseur sous chaque électrode doit être connue, ainsi que l'aire des électrodes. L'épaisseur des électrodes est définie par profilométrie tandis que l'aire des électrodes est déterminée par le masque utilisé lors du dépôt d'or. Le comportement des matériaux est étudié par les techniques usuelles de caractérisation diélectrique : la spectroscopie diélectrique et l'impédancemétrie isochrone. La spectroscopie diélectrique permet de suivre l'évolution de l'impédance du matériau en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. L'impédancemétrie isochrone permet quant à elle de suivre l'évolution du comportement diélectrique du matériau en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué.

#### 1. Détermination de l'épaisseur des films nanocomposites par profilométrie

La profilométrie est une technique mécanique de détermination d'épaisseur de couches minces. Elle consiste à appuyer une pointe conique sur la surface du film à analyser et à déplacer la pointe en ligne droite. Lors du déplacement horizontal, le support de pointe va subir différentes flexions verticales. L'équipement traduit alors les variations verticales comme valeurs de hauteur, donc d'épaisseur. De ce fait, établir une ligne de base parfaitement plane est nécessaire afin d'obtenir une mesure d'épaisseur la plus précise possible. Le masque de lithographie (Figure 29) a ainsi été produit pour permettre de mesurer le wafer de Si de part et d'autre de la bande de nanocomposite lithographié, établissant une ligne de base nette (Figure 43).

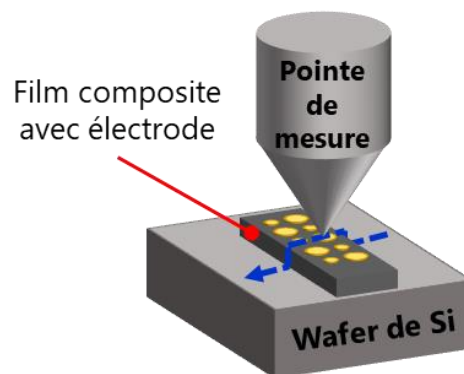
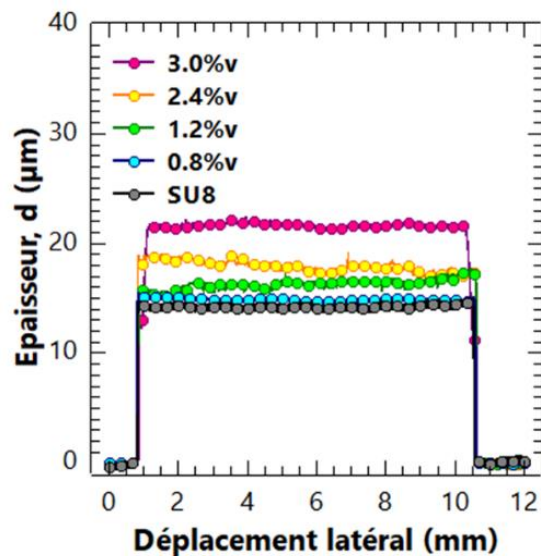


Figure 43 : Schéma du principe de caractérisation par profilométrie appliqué aux nanocomposites

Bien que la profilométrie ne soit pas prévue pour définir la rugosité, la technique permet d'avoir un aperçu des irrégularités de surfaces tels des pics ou cavités de l'ordre de la centaine de nm d'épaisseur. La **Figure 44** présente l'épaisseur des différentes formulations nanocomposites mesurée par profilométrie via « Bruker DektakXT » avec un temps de scan de 100 s, une longueur d'analyse de 12 mm et une force d'appui de pointe de 3 mg.



**Figure 44 : Mesure d'épaisseur médiane des différentes formulations nanocomposites par profilométrie**

Les mesures de profilométrie montrent que la variation du taux de charge en nanoparticules induit une variation d'épaisseur. En augmentant le taux de charge et conservant la même vitesse de dépôt par spin-coating, les films deviennent de plus en plus épais. Ce phénomène montre bien l'influence de la concentration en inclusion  $C_0$  présent dans l'équation de Meyerhofers (**équation 10**). En plus du taux de charge, les conditions de réalisation des films composites doivent être considérés. Les variations de température et d'hygrométrie provoquées par une défaillance du système de ventilation de la salle blanche du laboratoire induisent une modification de la constante  $k$  de l'équation de Meyerhofers (**équation 10**). Il était donc complexe d'obtenir des épaisseurs parfaitement reproductibles. Ainsi, les films présentent une variation d'épaisseur allant de 15  $\mu\text{m}$  pour la SU8™ pure à 22  $\mu\text{m}$  pour les formulations à 3,0%v.

Grâce à la détermination de l'épaisseur de film nanocomposite sous chaque électrode, il est alors possible de définir les propriétés diélectriques précises des différentes formulations nanocomposites pour chaque condensateur.

## 2. Spectroscopie diélectrique

Pour cette technique de caractérisation, un champ électrique est appliqué afin de provoquer une orientation des charges électriques. Il se produit alors une polarisation. Il existe quatre polarisations possibles. Celles-ci sont : la polarisation électronique, la polarisation atomique ou ionique, la polarisation d'orientation et la polarisation interfaciale. Dans le cas de la polarisation électronique, le nuage électronique des atomes subit une déformation et s'oriente par rapport au noyau. La polarisation atomique, ou ionique, est provoquée par l'orientation des atomes, ou ions, suivant le champ électrique. Pour la polarisation d'orientation, ce sont les molécules qui vont s'aligner suivant le champ électrique. Enfin la polarisation interfaciale a lieu dans les matériaux hétérogènes, c'est-à-dire lorsqu'il y a plus d'une phase dans le matériau, provoquant une accumulation de charge au niveau des interfaces. Il s'installe donc une polarisation à l'échelle du matériau. Le champ électrique utilisé dans la spectroscopie diélectrique est un champ électrique alternatif noté AC. Le champ électrique va donc changer de sens de propagation en fonction de sa fréquence  $f$ . Il est ainsi possible d'établir la présence, ou non, d'effets de charge qui correspondent à une latence dans la réponse du matériau.

Du point de vue expérimental, il est apposé une pointe de tungstène sur les deux électrodes, une pointe allant sur l'électrode d'or et l'autre allant sur le substrat de Si p-dopé. Afin de limiter les risques de destruction de l'électrode d'or par accumulation des charges électriques, l'électrode est connectée à la borne positive tandis que le wafer de Si est connecté à la borne négative. L'impédance électrique est alors mesurée, ce qui permet de remonter aux propriétés du matériau. L'impédance complexe  $Z^*$  est défini par l'équation 11 :

$$Z^* = R + jX \quad \text{éq. 11}$$

Où  $R$  est la résistance (en  $\Omega$ ) donc la partie réelle de  $Z^*$ , et  $X$  est la réactance (en  $\Omega$ ) donc la partie imaginaire de  $Z^*$ .

Suivant l'équipement utilisé, cette technique permet de réaliser des mesures sur une gamme de fréquence large, allant du  $\mu\text{Hz}$  au  $\text{THz}$ . Le « NOVOCONTROL Alpha series ZG2 » utilisé durant cette thèse, permet de réaliser des mesures jusqu'à  $10^6$  Hz. Ainsi les mesures d'impédance ont été réalisées entre  $10^2$  Hz et  $10^6$  Hz, avec une tension de  $\pm 3 V_{AC}$ , afin d'étudier le comportement des matériaux dans le domaine des radiofréquences. Cependant une attention particulière est menée au domaine  $10^3 \text{ Hz} < f < 10^4 \text{ Hz}$  correspondant à la gamme de fréquence visée pour l'utilisation de nos condensateurs.

La première propriété intéressante à regarder en spectroscopie diélectrique est l'angle de phase  $\Psi$  qui se calcule comme montré dans l'équation 12 :

$$\Psi = \frac{180}{\pi} \cdot \tan^{-1} \left( \frac{X}{R} \right) \quad \text{éq. 12}$$

Où  $\Psi$  est l'angle de phase (en  $^\circ$ ),  $R$  la résistance (en  $\Omega$ ) et  $X$  la réactance (en  $\Omega$ ).

Ce paramètre correspond à un déphasage du signal de la tension par rapport au signal du courant lorsqu'un champ électrique alternatif est utilisé. La valeur de ce déphasage permet d'établir la nature du composant électronique observé. Lorsque la tension et le courant électrique ne présentent aucun déphasage, cela implique que pour le composant le courant AC se comporte comme un courant DC. Le composant agit alors comme une résistance. Lorsque le déphasage est de  $+90^\circ$ , cela implique que le courant va avoir un retard par rapport à la tension. Le composant se comporte alors comme une bobine. Enfin, lorsque le déphasage est de  $-90^\circ$ , ce qui implique un retard de la tension par rapport au courant, le composant se comporte comme un condensateur. Les valeurs d'angle de phase comprises entre ces bornes présentent donc une réponse « hybride ». En prenant en compte ces comportements non pur, il est possible d'établir huit zones de comportement. Il n'existe cependant pas de consensus sur les valeurs exactes permettant de distinguer les variations de comportement. En effet, il n'est jamais retrouvé l'angle de phase dans les publications traitant de composites diélectriques servant de condensateur. A partir des premiers travaux réalisés durant la thèse nous avons constaté des corrélations de comportement entre la conductivité et l'angle de phase. Ces observations ont conduit à la mise en place des distinctions de zones présentées dans la **Figure 45**.

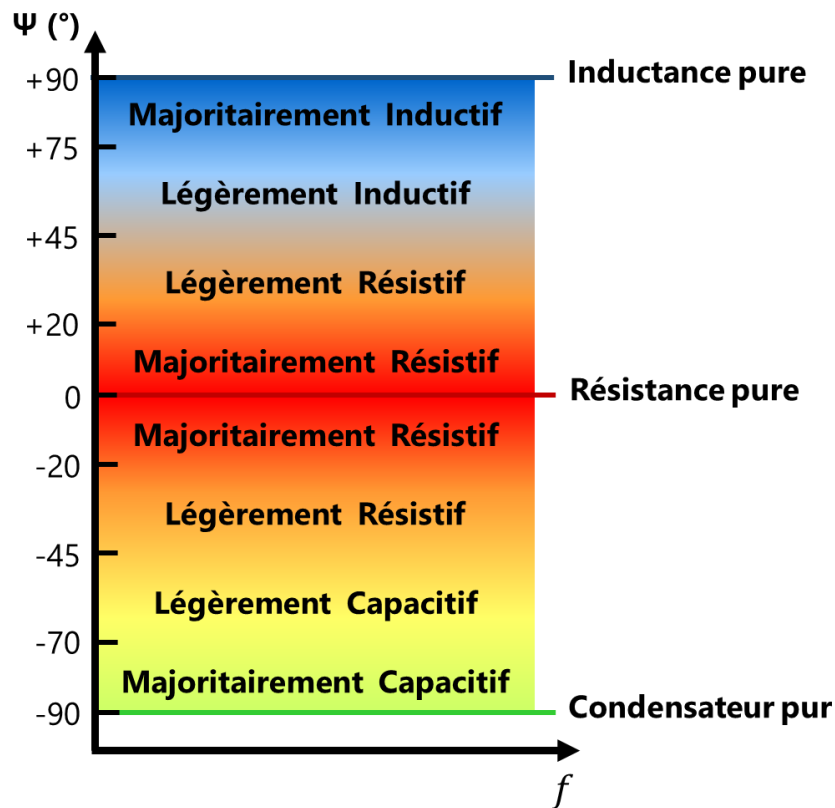


Figure 45 : Schéma de répartition des différents comportements diélectrique en fonction des valeurs d'angle de phase  $\psi$

Le deuxième paramètre d'intérêt sont les pertes diélectriques  $\tan \delta$ . Ces dernières se déterminent à partir de l'impédance comme (équation 13) :

$$\tan \delta = \frac{R}{X} \quad \text{éq. 13}$$

Où  $\tan \delta$  sont les pertes diélectriques,  $R$  la résistance (en  $\Omega$ ) et  $X$  la réactance (en  $\Omega$ ).

Ces pertes servent de témoins de la dissipation énergétique. Le plus souvent il s'agit de dissipation thermique par effet Joule. L'analyse des pertes importe pour la fiabilité du composant. En effet, plus les pertes sont importantes, plus le risque de rupture du composant augmente. L'analyse des pertes  $\tan \delta$  permet de confirmer si le composant étudié est résistif ou non (Figure 46).

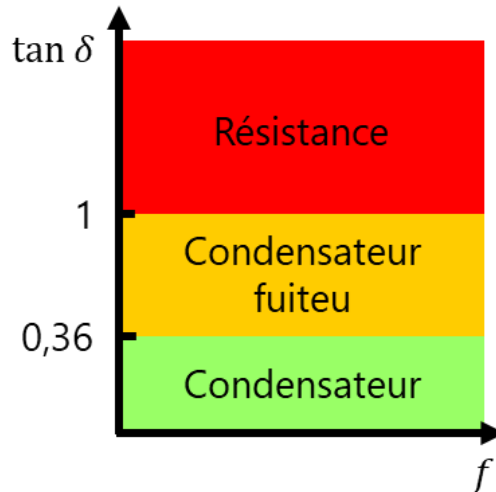


Figure 46 Schéma de répartition des comportements capacitif et résistif en fonction des valeurs des pertes diélectriques  $\tan \delta$

Le troisième paramètre d'intérêt est la conductivité. Cette grandeur est définie à partir de l'impédance suivant l'équation 14 :

$$\sigma' = \frac{e}{S} \cdot \frac{R}{R^2 + X^2} \quad \text{éq. 14}$$

Où  $\sigma'$  est la partie réelle de la conductivité (en  $S \cdot m^{-1}$ ),  $e$  l'épaisseur du film sous l'électrode (en m),  $S$  l'aire de l'électrode d'or (en  $m^2$ ),  $R$  la résistance (en  $\Omega$ ) et  $X$  la réactance (en  $\Omega$ ).

L'analyse de la conductivité permet d'établir, comme lors de l'analyse des pertes diélectriques, si le comportement du composant est résistif ou non. Il s'agit ici de prêter attention à la forme de la courbe de la conductivité en fonction de la fréquence. En effet, la présence d'un plateau indique que la valeur de conductivité, et donc de résistivité, est une constante ne dépendant plus de la fréquence de polarisation. Le plateau permet de définir une gamme de fréquence dans laquelle le composant agit comme une résistance (Figure 47). Si un segment de courbe est une pente positive, alors sur cette gamme de fréquence le composant se comporte comme un condensateur.

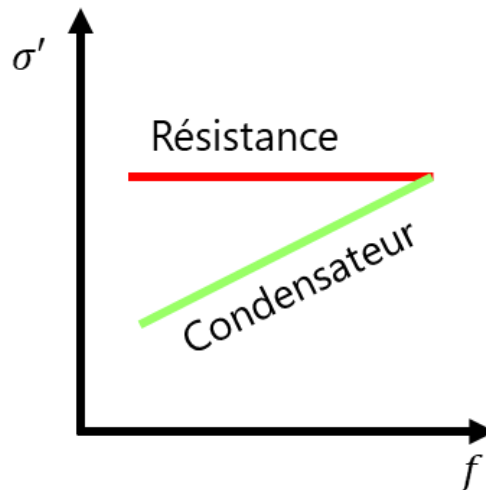


Figure 47 : Schéma de distinction entre comportement capacitif et comportement résistif à partir des variations de conductivité AC  $\sigma'$

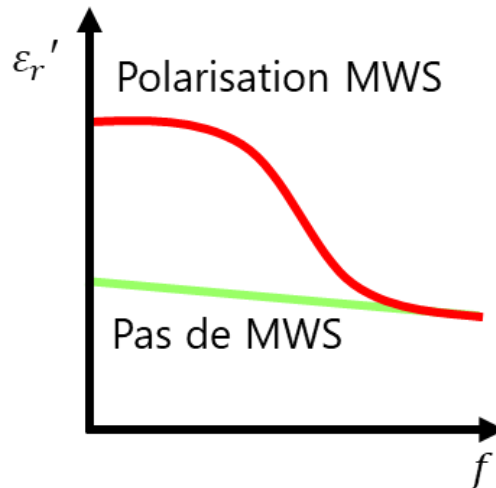
Enfin, le quatrième paramètre est la permittivité relative du composant. Ce paramètre se détermine à partir de l'équation 15 :

$$\varepsilon_r' = \frac{e \cdot X}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot S} \quad \text{éq. 15}$$

Où  $\varepsilon_r'$  est la permittivité relative réelle,  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ),  $S$  l'aire de l'électrode d'or (en  $\text{m}^2$ ),  $f$  la fréquence (en Hz),  $R$  la résistance (en  $\Omega$ ) et  $X$  la réactance (en  $\Omega$ ).

Ce paramètre informe sur les effets de polarisation pouvant se dérouler dans le composant. Compte tenu des conditions expérimentales, à savoir une gamme de fréquence d'analyse comprise entre  $10^2$  et  $10^6$  Hz et la nature hétérogène des matériaux étudiés (présentant deux phases), la polarisation pouvant avoir lieu est la polarisation interfaciale. Cette polarisation, aussi nommée polarisation Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [68,69], décrit une accumulation de charges électriques au niveau de l'interface. La polarisation MWS provoque de ce fait une augmentation des pertes  $\tan \delta$  par échauffements locaux due aux charges électriques retenues. Cet effet est particulièrement visible à basse fréquence car les charges ont suffisamment de temps pour s'aligner avec le champ électrique. La permittivité globale du matériau est donc artificiellement augmentée et ne correspond pas à la permittivité d'un condensateur pur. Cette accumulation de charge provoque aussi un délai dans la polarisation du matériau. En effet, lors

de l'inversion du sens du courant ce sont à la fois le dipôle des inclusions et les charges accumulées en surface qui doivent changer leur placement. L'impact de ce délai est faible aux basses fréquences mais limite fortement la polarisation du matériau à haute fréquence (**Figure 48**).



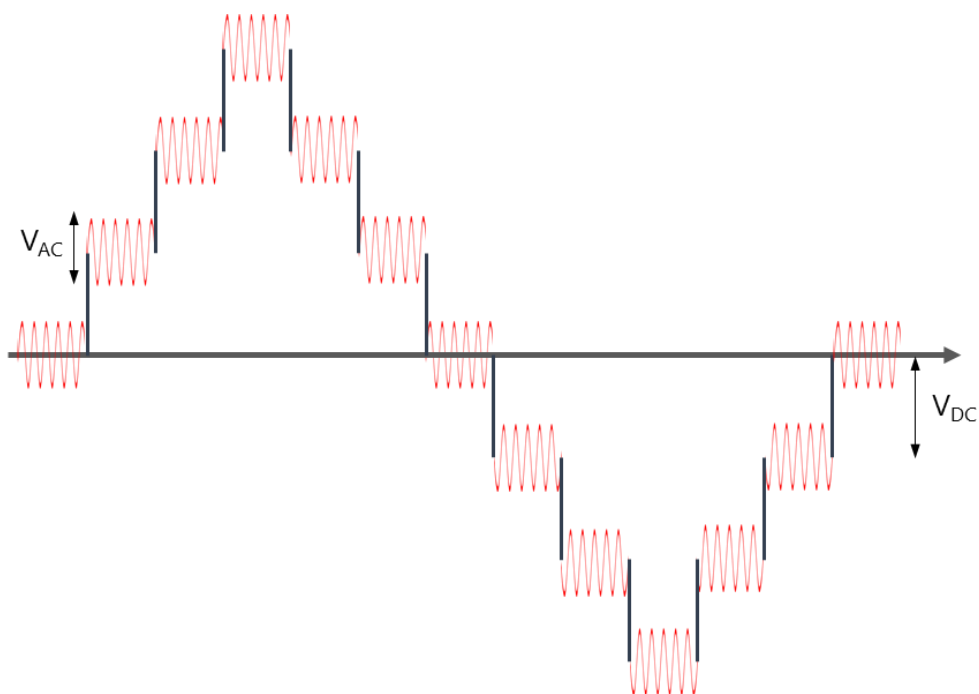
**Figure 48 : Schéma présentant l'évolution de la permittivité  $\epsilon_r'$  en présence ou non de polarisation Maxwell-Wagner-Sillars, en fonction de la fréquence**

La spectroscopie diélectrique permet de définir le comportement du matériau à faible tension AC, cependant le matériau doit pouvoir soutenir une haute tension DC pour pouvoir être utilisé en électronique de puissance. La vérification du comportement sous tension DC des films validés comme condensateurs se fait par impédancemétrie isochrone.

### 3. Impédancemétrie isochrone

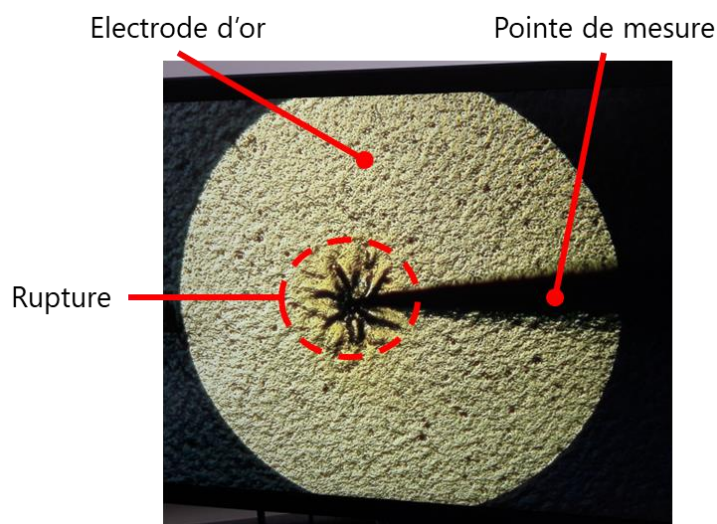
L'impédancemétrie isochrone se base, comme la spectroscopie diélectrique, sur la détermination de l'impédance complexe des matériaux afin d'établir les variations de permittivité diélectrique et de pertes diélectriques. Cependant, la variable est ici la tension du champ électrique et non la fréquence. En effet, une combinaison de champ électrique direct DC et de champ électrique alternatif AC (**Figure 49**) est utilisée. De plus, la fréquence du champ AC est fixe dans cette technique. La technique permet ainsi d'étudier les phénomènes de propagation du courant électrique au sein des nanocomposites jusqu'à rupture.





**Figure 49 : Schéma de répartition de la tension appliquée lors de mesures d'impédancemétrie isochrone**

Du point de vue expérimental, les mesures ont été réalisées par le « AIXact TF2000E » avec une fréquence de 5 kHz et une tension de  $\pm 3 V_{AC}$  pour la partie AC du champ électrique, avec la partie DC pouvant atteindre  $400 V_{DC}$  maximum. Pour les mêmes raisons que la spectroscopie diélectrique, l'électrode d'or est connectée à la borne positive tandis que le wafer de Si est connecté à la borne négative. L'intérêt de l'impédancemétrie isochrone est d'établir deux seuils d'utilisation des matériaux : le seuil d'utilisation optimale des condensateurs et la rupture diélectrique (**Figure 50**).



**Figure 50 : Photo d'une vue au microscope optique d'une électrode d'or suite à la rupture diélectrique**

Dans le cas du seuil d'utilisation optimale, la tension DC maximale applicable au nanocomposite avant qu'il devienne un « condensateur fuité » est recherchée, c'est-à-dire la tension à partir de laquelle le matériau n'agit plus comme un condensateur mais comme une résistance. Dans le cas de la rupture diélectrique il est recherché la tension DC à partir de laquelle le matériau se brise. Ce phénomène est provoqué par l'accumulation des charges électriques dans le matériau, ce qui provoque dans un premier temps des échauffements locaux puis la rupture du matériau.

## CONCLUSION

Au cours de ce chapitre il a été développé le choix des constituants des nanocomposites percolatifs produits, les différents procédés conduisant à la formation de condensateurs sous forme de couches minces et les différentes techniques de caractérisation. Il a pu être détaillé les principes et résultats principaux des techniques de spectroscopie Raman et EDS. La spectroscopie Raman a ainsi établi le degré de cristallinité des écorces de carbone entourant les nanoparticules comme étant : du graphène pour les Cu@C, du graphène avec défauts pour les Ni@C, et enfin du carbone amorphe pour les Co@C. Cette technique de caractérisation a aussi pu montrer la présence d'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  au sein de la poudre de Co@C, ainsi que valider le procédé de fonctionnalisation par l'agent de surface PyrPS. La spectroscopie EDS via son mode cartographie a permis de montrer l'efficacité de la dispersion des nanoparticules par procédé d'ultrasonication. Bien que la répartition découlant du procédé d'ultrasonication ne soit pas homogène, elle demeure néanmoins uniforme sur l'épaisseur du film. Il a aussi été développé la technique de profilométrie permettant de mesurer l'épaisseur des films et il a pu être montré une variation d'épaisseur des films composites. Ces divergences ont pu être imputées à la variation de la concentration en nanoparticules  $C_0$  et de la vitesse d'évaporation du solvant  $k$  présentées par l'équation de Meyerhofers. Enfin, les principes de détermination des propriétés diélectriques par spectroscopie diélectrique et impédancemétrie isochrone ont été développés.

## **CHAPITRE 3 – Spectroscopie diélectrique et seuil de percolation de couches minces nanocomposites CMO Métal/Polymère**

Nous avons vu précédemment comment les différentes formulations nanocomposites ont été fabriquées sous forme de films de 15  $\mu\text{m}$  à 22  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec des taux de charges de 0,8%v, 1,2%v, 2,4%v et 3,0%v. A partir de l'épaisseur précise de chacune des 132 électrodes présentes sur chaque film, le comportement diélectrique global de chaque formulation peut être mesuré. Dans un premier temps, une analyse sous champ et courant exclusivement alternatif (AC) permet d'étudier le comportement du composant de microélectronique produit. L'analyse porte sur une partie du domaine radio-fréquence ( $10^2$  Hz à  $10^6$  Hz) où l'angle de phase, les pertes diélectriques, la conductivité AC et la permittivité relative sont évaluées. Puis dans un second temps le seuil de percolation pour chaque famille nanocomposite est estimé à partir des résultats de spectroscopie diélectrique.

### **I. Spectroscopie diélectrique à basse tension**

La spectroscopie diélectrique est la technique usuelle de caractérisation de composants électroniques AC. Cette technique permet d'établir leur comportement sur de larges gammes de fréquence de champ électrique par mesure de l'impédance complexe. Les quatre paramètres d'intérêt que sont l'angle de phase  $\Psi$ , les pertes diélectriques  $\tan \delta$ , la conductivité AC  $\sigma$  et la permittivité relative  $\epsilon_r$  peuvent par la suite être calculés à partir de l'impédance complexe. L'ensemble de nos systèmes utilisent la SU8™ comme matrice, ainsi la résine seule représente la référence de l'étude. Cette partie va se concentrer dans un premier temps sur les variations d'angle de phase avec le taux de charge en nanoparticules en fonction de la fréquence. Cette grandeur est analysée en premier car elle permet d'établir de manière directe le type de comportement du matériau (capacitif, résistif ou inductif). Dans un second temps les variations des pertes diélectriques et de conductivité AC sont étudiées. Ces dernières permettent de valider, ou d'infirmer, les hypothèses émises avec le déphasage. Enfin, dans un troisième temps les variations de permittivité relative sont étudiées afin de jauger le gain de polarisabilité apporté par les inclusions. A la suite de toutes ces analyses, une étude comparative des formulations nanocomposites est réalisée pour établir laquelle présente le

meilleur compromis de propriétés. L'ensemble des spectres permettant la comparaison graphique des formulations nanocomposites sont présentés en **Annexe 1**.

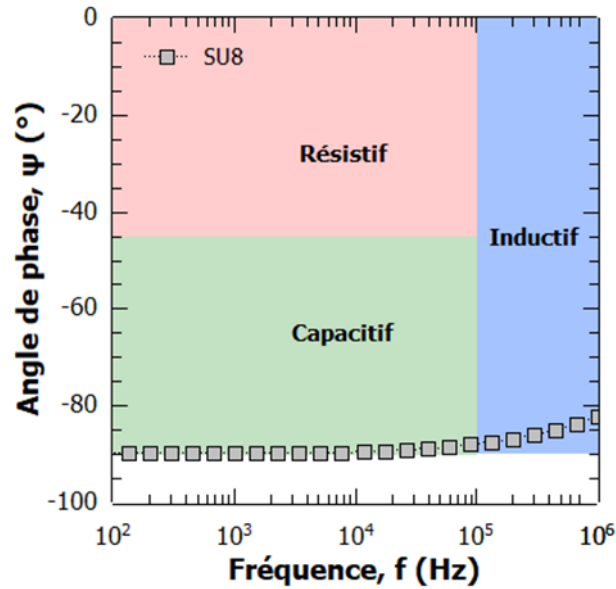
Ce sous chapitre traite aussi des différences de comportement liées à la méthode de fabrication. Il met ainsi en comparaison la meilleure formulation produite par ultrasonication avec son équivalent produit par cisaillement à haute vitesse.

## **1. Spectroscopie diélectrique sur les formulations produites par Ultrasonication**

Les analyses présentées dans cette partie portent sur les films nanocomposites dont la dispersion des inclusions dans la résine a été réalisée par ultrasonication. La méthodologie d'analyse des résultats est présentée à partir de la SU8™ servant de référence. La dispersion des nanoparticules étant le point d'origine des propriétés, les résultats qui suivent portent sur la moyenne de 40 condensateurs pour chaque film.

### **a. Evolution de l'angle de phase $\Psi$ avec le taux de charge**

La variation des valeurs d'angle de phase  $\Psi$  est un indicateur permettant d'établir directement le comportement du composant de microélectronique analysé en fonction de la fréquence. Un matériau diélectrique pur doit présenter une valeur d'angle de phase constante tout en étant proche ou égale à  $-90^\circ$ . La SU8™ est un diélectrique pur, or la **Figure 51** montre une augmentation de valeur d'angle de phase entre  $10^5$  Hz et  $10^6$  Hz. Il s'avère que ces variations ne sont pas liées au matériau mais à la mesure elle-même. D'une part, la fréquence de  $10^6$  Hz est la borne maximum de l'équipement, la précision de mesure diminue donc au voisinage de cette fréquence maximum. D'autre part, les câbles utilisés ainsi que les pointes de mesures participent à la réponse de l'échantillon en ajoutant une inductance parasite. Bien que les mesures au-delà de  $10^5$  Hz soient en partie biaisées, nous avons voulu présenter les spectres sur la totalité de la gamme de mesure afin de fournir une vision globale du comportement des films nanocomposites.



**Figure 51** : Spectre des variations d'angle de phase en fonction de la fréquence à une tension de  $\pm 3 V_{AC}$  pour la SU8™

La **Figure 51** présente une absence de variation de  $\psi$  avec la fréquence ainsi qu'une valeur globale de  $-90^\circ$  entre  $10^2$  Hz et  $10^5$  Hz. La résine possède donc un comportement purement capacitif sur la gamme de fréquence étudiée. L'ajout de nanoparticules dans la résine modifie obligatoirement le caractère purement capacitif cependant le composite produit peut conserver un comportement capacitif. L'analyse des valeurs de déphasage à des fréquences clefs permet d'établir le comportement global des nanocomposites. Les résultats sont ainsi séparés en trois catégories : très capacitif ( $\leq -70^\circ$ ), capacitif ( $-70^\circ < \psi \leq -45^\circ$ ) et résistif ( $> -45^\circ$ ). Les cinq valeurs de fréquence choisies pour comparer les composites entre eux sont  $10^2$  Hz,  $10^3$  Hz,  $5 \cdot 10^3$  Hz,  $10^4$  Hz et  $10^5$  Hz. Ainsi nous pouvons voir l'évolution du comportement sur la totalité de la gamme de fréquence étudiable tout en prêtant une attention particulière sur la gamme d'intérêt de  $10^3$  Hz  $< f_{intéret} < 10^4$  Hz.

Nous nous intéresserons aux formulations à base de Ni@C, puis aux formulations à base Co@C et enfin à celles à base de Cu@C.

### i. Variations d'angle de phase pour les (Ni@C)-PyrPS//SU8

Les formulations nanocomposites à base de nanoparticules de Ni@C ont été analysées par spectroscopie diélectrique entre  $10^2$  Hz et  $10^5$  Hz afin de déterminer le taux de charge maximum pour conserver un comportement capacitif sur la gamme de fréquence d'intérêt. Les valeurs de déphasage de ces matériaux sont présentées dans le **Tableau 1 (Annexe 1.a)**.

**Tableau 1 : Valeurs d'angle de phase des formulations nanocomposites à base de nanoparticules de Ni@C**

		$10^2$ Hz	$10^3$ Hz	$5.10^3$ Hz	$10^4$ Hz	$10^5$ Hz
<b>SU8</b>		-89,742	-89,734	-89,594	-89,399	-87,929
		( $\pm 0,006$ )	( $\pm 0,009$ )	( $\pm 0,048$ )	( $\pm 0,109$ )	( $\pm 0,626$ )
<b>(Ni@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	-81,977	-81,561	-81,566	-81,374	-78,915
		( $\pm 1,86$ )	( $\pm 1,48$ )	( $\pm 1,37$ )	( $\pm 1,63$ )	( $\pm 3,45$ )
	<b>1,2%v</b>	-14,829	-48,698	-62,338	-58,596	-43,696
		( $\pm 6,89$ )	( $\pm 9,15$ )	( $\pm 2,84$ )	( $\pm 2,37$ )	( $\pm 3,55$ )
	<b>2,4%v</b>	-22,081	-53,285	-72,249	-74,257	-53,044
		( $\pm 12,71$ )	( $\pm 14,54$ )	( $\pm 5,80$ )	( $\pm 3,02$ )	( $\pm 2,59$ )
	<b>3,0%v</b>	-6,903	-36,281	-66,366	-71,482	-50,980
		( $\pm 0,88$ )	( $\pm 3,43$ )	( $\pm 1,98$ )	( $\pm 1,14$ )	( $\pm 1,48$ )

La formulation à 0,8%v exprime un comportement fortement capacitif avec des valeurs variant très faiblement aux alentours de  $-81^\circ$ . L'incrément du déphasage était attendu et est concomitant à l'ajout de particule conductrices. Néanmoins, dans ces conditions l'augmentation de l'angle de phase est acceptable. De plus, le faible écart type indique une uniformité de réponses diélectrique, donc une uniformité de dispersion des inclusions dans la matrice.

En augmentant le taux de charge à 1,2%v le matériau commence à présenter des variations bien plus importantes de  $\psi$ . Les valeurs du **Tableau 1** montrent en effet que la formulation à 1,2%v ne forme pas un plateau et de plus ne présente pas de comportement très capacitif sur l'ensemble des fréquences étudiées. Les variations montrent une diminution de l'angle de phase avec la fréquence dans un premier temps, puis d'une augmentation du déphasage dans un deuxième temps. Compte tenu de la formule permettant de calculer le déphasage, présente

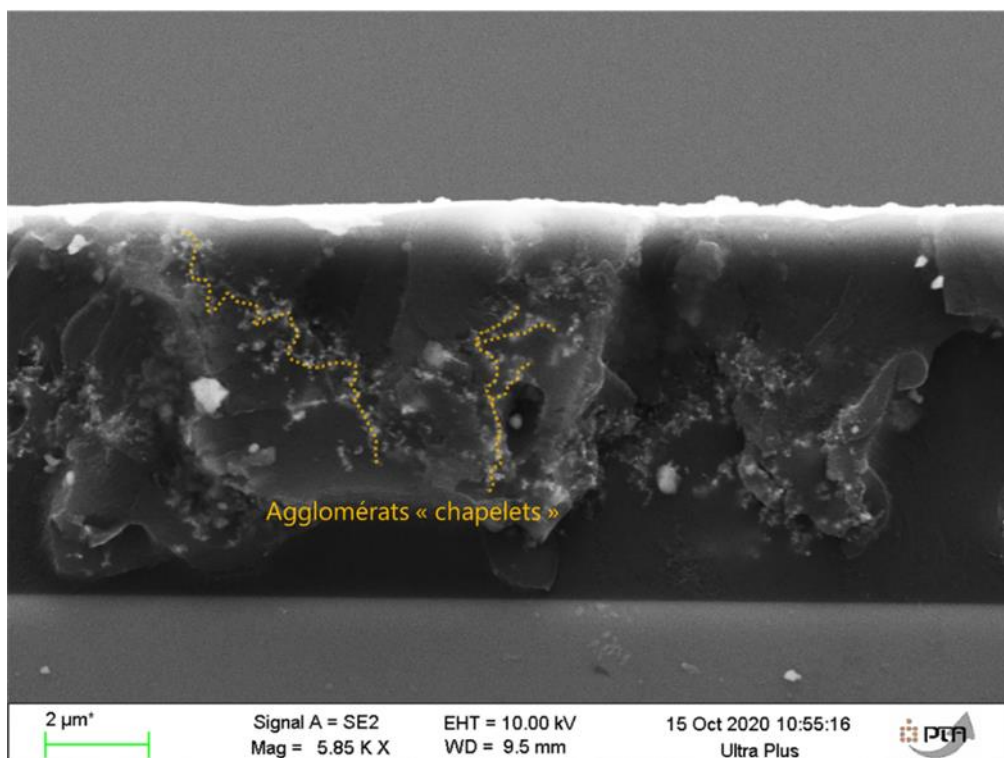
en **équation 12**, la réactance diminue dans un premier temps puis réaugmente. Or la réactance augmente avec la fréquence en présence d'un inducteur mais diminue en présence d'un condensateur comme le montre les **équations 16** et **17** :

$$X_C = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{1}{\omega C} \quad \text{éq. 16}$$

$$X_L = \omega L \quad \text{éq. 17}$$

Avec  $X_C$  la réactance capacitive (en  $\Omega$ ),  $C$  la capacité (en F),  $X_L$  la réactance inductive (en  $\Omega$ ),  $L$  le coefficient d'auto-induction (en H) et  $\omega$  la fréquence angulaire (en rad).

De ce fait, l'augmentation du déphasage avec la fréquence traduit une augmentation de la réactance totale, indiquant la présence d'une inductance. Le spectre indique ainsi que le circuit doit être un RLC et non un RC comme la formulation à 0,8%v. Cette modification de comportement peut être provoqué par l'agencement des nanoparticules dans la matrice. Le Nickel étant magnétique, la réagglomération post fonctionnalisation est inéluctable. Ainsi, la forme des agglomérats doit permettre le passage du courant à travers la matrice diélectrique.

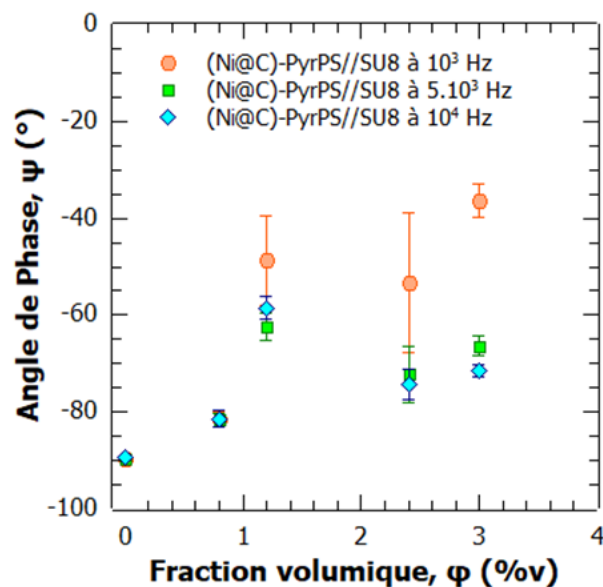


**Figure 52 : Cliché MEB de la formulation (Ni@C)PyrPS//SU8 1,2%v montrant la présence d'agglomérats "chapelets"**



La **Figure 52** montre des agglomérats prenant des formes de « chapelet » qui ont une forte composante verticale. On peut donc supposer que ces derniers peuvent agir comme une multitude de micro-antennes réparties dans le volume, apportant un comportement inductif au matériau. Enfin, l'écart type est bien plus grand dans le cas de cette formulation que celui du nanocomposite à 0,8%v. La dispersion, comme le montre les agglomérats observés au MEB, est loin d'être homogène.

Les formulations à 2,4%v et 3,0%v de Ni@C présentent le même type de comportement que la formulation au taux de charge de 1,2%v. Les deux nanocomposites les plus chargés présentent néanmoins une gamme de fréquence où le comportement est très capacitif. L'auto-assemblage de la structure est donc très aléatoire lorsque des nanoparticules magnétiques comme les Ni@C sont utilisées. Cependant les agglomérats présents dans les formulations chargées doivent aussi prendre une forme de « chapelet » comme l'indique les variations de  $\Psi$  à « haute » fréquence.



**Figure 53 : Variations de l'angle de phase en fonction du taux de charge en Ni@C pour différentes fréquences**

La **Figure 53** ci-dessus montre l'évolution du déphasage avec le taux de charge aux fréquences  $10^3$  Hz,  $5 \cdot 10^3$  Hz et  $10^4$  Hz pour les formulations à base de Ni@C. Cette représentation permet de voir que les valeurs de  $\Psi$  augmentent fortement avec le taux de charge pour cette famille de nanocomposites. Cependant, les valeurs de déphasage pour la (Ni@C)-PyrPS//SU8 1,2%v semblent correspondre à la réponse d'une formulation aberrante, étant donné qu'elle ne

produit pas de variation logique entre la formulation à 0,8%v et celle à 2,4%v. Un souci de formulation de par les conditions expérimentales, l'auto-assemblage ou l'expérimentateur doit avoir eu lieu. Néanmoins, l'évolution du déphasage avec le taux de charge indique un rapprochement au seuil de percolation.

## ii. Variation d'angle de phase pour les (Co@C)-PyrPS//SU8

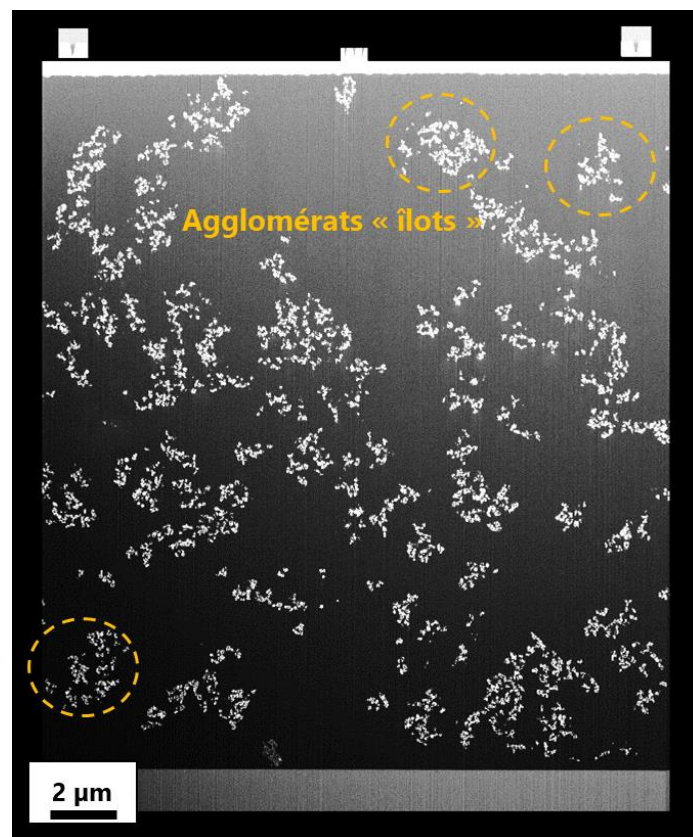
Les résultats précédents sur les (Ni@C)-PyrPS//SU8 ont montré que le magnétisme joue un rôle important dans l'auto-assemblage des nanoparticules dans la matrice, conduisant à une dégradation du caractère capacitif. Le Cobalt est un métal présentant une magnétisation supérieure à celle du Nickel avec des valeurs de 1400 emu/cm<sup>3</sup> et 490 emu/cm<sup>3</sup> respectivement. Compte tenu de l'effet du magnétisme des Ni@C sur la dispersion, il est attendu d'avoir des formations d'agglomérats en plus grand nombre avec les composites à base de Co@C. Les valeurs de déphasage de ces matériaux sont présentées dans le [Tableau 2 \(Annexe 1.b\)](#).

**Tableau 2 : Valeurs d'angle de phase des formulations nanocomposites à base de nanoparticules de Co@C**

		10 <sup>2</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	5.10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>4</sup> Hz	10 <sup>5</sup> Hz
<b>SU8</b>		-89,742 (±0,006)	-89,734 (±0,009)	-89,594 (±0,048)	-89,399 (±0,109)	-87,929 (±0,626)
<b>(Co@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	-87,339 (±0,46)	-87,258 (±0,35)	-86,833 (±0,31)	-86,383 (±0,39)	-83,571 (±1,05)
	<b>1,2%v</b>	-81,023 (±1,54)	-84,150 (±0,55)	-84,794 (±0,49)	-84,892 (±0,46)	-83,899 (±1,38)
	<b>2,4%v</b>	-72,113 (±2,59)	-76,310 (±1,59)	-78,754 (±1,19)	-79,667 (±0,97)	-79,752 (±1,15)
	<b>3,0%v</b>	-74,349 (±3,72)	-77,046 (±2,72)	-78,627 (±2,25)	-79,164 (±2,10)	-78,394 (±2,61)

Dans les cas présents, le magnétisme semble agir dans un sens favorable à la répartition des nanoparticules dans la matrice, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse initiale. En effet, toutes les formulations présentent des valeurs de déphasage inférieures à -70° sur l'ensemble de la gamme de fréquence étudiée. Cependant nous ne pouvons considérer que l'aimantation

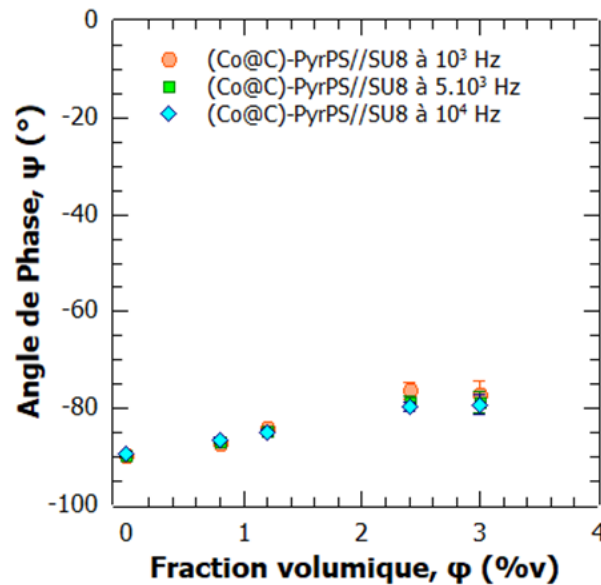
des particules de Co@C aide à la dispersion de particules isolées dans la matrice. Les formulations de (Co@C)-PyrPS//SU8 doivent ainsi posséder des agglomérats limitant la propagation du champ électrique à travers le matériau. De ce fait, la forme globale des agglomérats doit être plus proche d'un ensemble de ou « d'îlots » séparés les uns des autres par de grandes distances, plutôt que former des « chapelets » comme dans le cas des (Ni@C)-PyrPS//SU8. Afin de s'assurer de la présence et de la forme des agglomérats, la formulation la plus chargée a été observée par microscopie. Cette analyse (**Figure 54**) montre bien une différence de forme d'agglomération entre les formulations à base de Ni@C et celles à base de Co@C.



**Figure 54 : Cliché FIB-MEB de la formulation (Co@C)-PyrPS//SU8 3,0%v montrant la présence d'agglomérats "îlots"**

Les agglomérats restent proches les uns des autres, cependant les ramifications et la forme majoritairement verticale des « chapelets » est bien moins prononcé dans le cas présent. En plus de la présence d'agglomérats, la forme de ces derniers joue un rôle particulièrement important dans le comportement des matériaux percolatifs. Cette étude montre clairement que l'homogénéité de distribution des nano-inclusions est le facteur principal contrôlant le

comportement des nanocomposites percolatifs, ce qui explique la grande variation de propriétés de ces matériaux publiés dans la littérature.



**Figure 55 : Variations de l'angle de phase en fonction du taux de charge en Co@C pour différentes fréquences**

La **Figure 55** montre que malgré la présence d'agglomérats, l'ensemble des formulations de (Co@C)-PyrPS//SU8 sont fortement capacitive sur la gamme de fréquence d'intérêt. Le fort magnétisme du Cobalt a permis de limiter la formation de « chapelets » et ainsi la mobilité des électrons. Ces faibles variations du déphasage mènent à penser que le seuil de percolation puisse se trouver au-delà de 3,0%v.

Néanmoins, nous supposons que le magnétisme des particules représente toujours un obstacle supplémentaire à la maîtrise de l'auto-assemblage des inclusions. Ainsi, en l'absence de magnétisme la dispersion devrait être facilitée, ce qui devrait limiter la formation d'agglomérats que ce soit sous forme de « chapelets » ou « d'îlots ».

### iii. Variation d'angle de phase pour les (Cu@C)-PyrPS//SU8

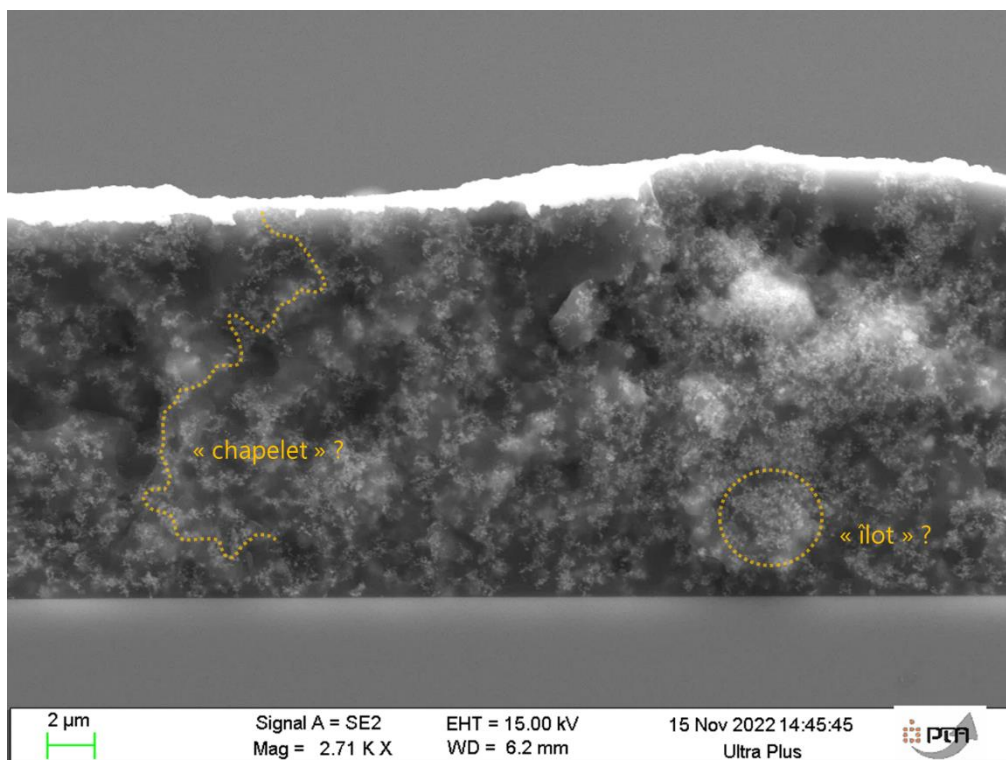
Le magnétisme des nanoparticules induit la formation d'agglomérats dont la forme et taille sont étroitement liées au comportement capacitif ou résistif des nanocomposites percolatifs. En théorie, l'utilisation de nanoparticules non magnétiques comme le Cuivre devrait faciliter la dispersion et tendre vers une répartition homogène des inclusions dans la matrice, puisque

seules les interactions de Van der Walls sont mises en jeu lors de l'agglomération. Les valeurs d'angle de phase en fonction de la fréquence pour les nanocomposites de (Cu@C)-PyrPS//SU8 sont présentées dans le **Tableau 3** et les spectres représentées en **Annexe 1.c**.

**Tableau 3 : Valeurs d'angle de phase des formulations nanocomposites à base de nanoparticules de Cu@C**

		10 <sup>2</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	5.10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>4</sup> Hz	10 <sup>5</sup> Hz
<b>SU8</b>		-89,742	-89,734	-89,594	-89,399	-87,929
		(±0,006)	(±0,009)	(±0,048)	(±0,109)	(±0,626)
<b>(Cu@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	-85,053	-85,860	-86,091	-85,961	-84,179
		(±2,39)	(±2,13)	(±1,79)	(±1,77)	(±2,24)
	<b>1,2%v</b>	-76,135	-77,754	-79,266	-80,174	-82,004
		(±2,42)	(±2,11)	(±1,44)	(±1,26)	(±0,82)
<b>2,4%v</b>	-64,088	-70,389	-73,880	-75,477	-77,453	
	(±2,52)	(±1,72)	(±1,01)	(±0,78)	(±0,96)	
<b>3,0%v</b>	-18,945	-55,491	-56,762	-51,578	-49,961	
	(±2,78)	(±2,21)	(±1,55)	(±0,80)	(±3,40)	

A basse fréquence les valeurs de déphasage augmentent progressivement jusqu'au taux de charge de 2,4%v. Cette augmentation lente de déphasage entre les formulations laisse entendre une plus faible modification de la nanostructure avec le taux de charge pour les formulations nanocomposites à base de Cu@C par rapport à celles à base de Ni@C. Ces faibles variations indiquent que les nanoparticules sont soit isolées soit forment des agglomérats de type « îlots » comme dans le cas des (Co@C)-PyrPS//SU8. Le comportement capacitif diminue cependant fortement entre la formulation à 2,4%v et celle à 3,0%v. Cette augmentation de comportement résistif peut s'expliquer par la diminution de la distance inter-particulaire *D* du fait de l'augmentation de leur nombre, couplé à l'apparition potentielle de « chapelets » verticaux. La présence de « chapelets » est suggérée par les variations de  $\Psi$  avec la fréquence pour cette formulation. Au taux de charge de 3,0%v un effet inductif est en effet observable au-delà de 10<sup>4</sup> Hz. Le nanocomposite (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v présente ainsi un comportement semblable aux formulations de Ni@C à « haut » taux de charge. L'analyse de section par MEB permet de mettre en avant la présence des deux types d'agglomérats dans la formulation à 3,0%v (**Figure 56**).



**Figure 56 : Cliché MEB de la formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v montrant la présence d'agglomérats « chapelets » et "îlots"**

La répartition des nanoparticules dans la matrice rend complexe la détermination de la forme des agglomérats. Le cliché MEB montre aussi ce qui est la distribution la plus uniforme des nanoparticules dans la matrice pour les trois familles de nanocomposites. Ainsi, bien que les valeurs d'angle de phase décrivent un comportement dont la part résistive n'est plus négligeable, la formulation au taux de charge de 3,0%v est le nanocomposite le plus chargé présentant un comportement capacitif sur l'ensemble de ses électrodes. Les variations des pertes  $\tan \delta$  et de la conductivité AC permettront de départager cette formulation avec la formulation à 2,4%v.

La **Figure 57** ci-dessous montre un comportement intermédiaire entre les réponses des (Ni@C)-PyrPS//SU8 et les (Co@C)-PyrPS//SU8. De même que pour les composites à base de Co@C la variation de l'angle de phase suit une pente douce mais atteint des valeurs élevées de  $\Psi$  ( $\sim -50^\circ$ ) comme pour les composites à base de Ni@C.

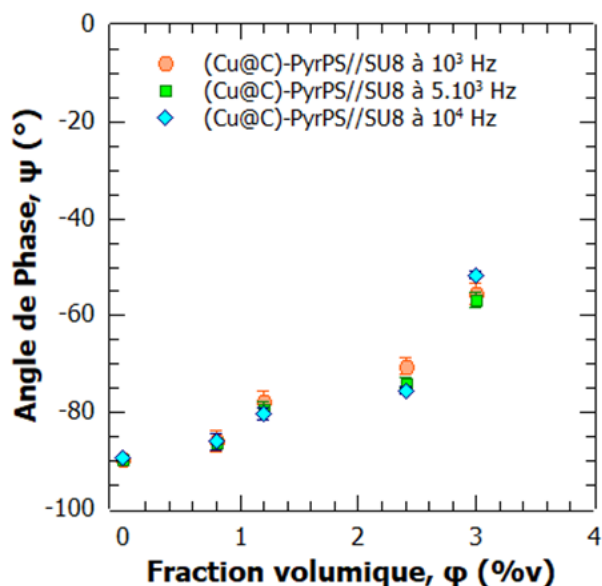
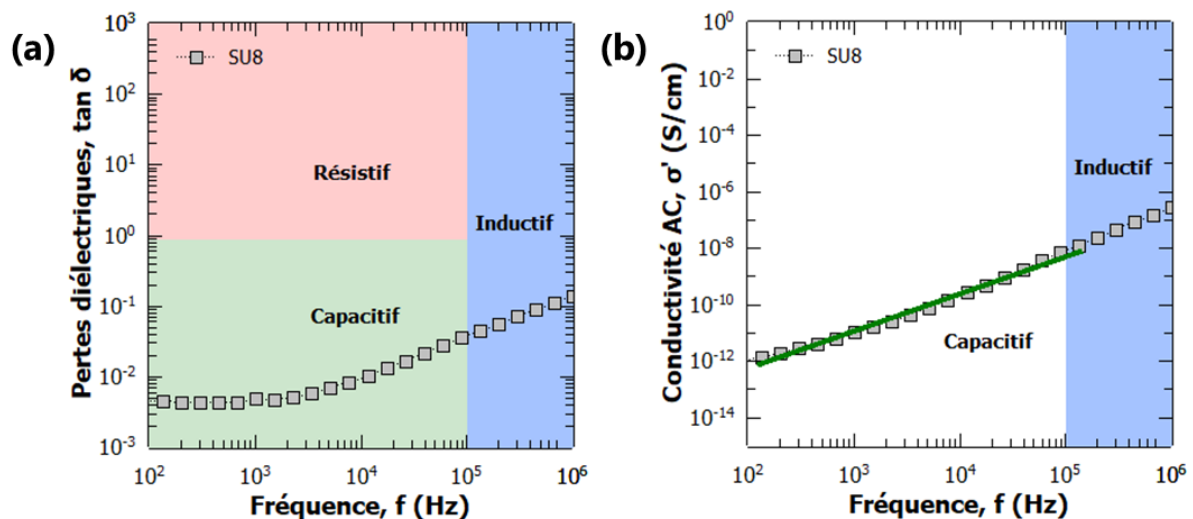


Figure 57 : Variations de l'angle de phase en fonction du taux de charge en Cu@C pour différentes fréquences

L'accroissement des courbes aux différentes fréquences permet d'entrevoir que le seuil de percolation de cette famille de nanocomposite devrait se situer aux alentours de 3,0%v.

#### b. Evolution des pertes diélectriques $\tan \delta$ et de la conductivité AC $\sigma$ avec le taux de charge

L'analyse de ces deux propriétés doit permettre de confirmer les observations faites avec le déphasage. En effet, les pertes diélectriques et la conductivité AC permettent de distinguer un comportement capacitif d'un comportement résistif. Les pertes diélectriques montrent un comportement capacitif lorsque les valeurs de  $\tan \delta$  sont largement inférieures à 1, un comportement résistif lorsque les pertes sont de 1 ou supérieures, et un mélange de comportement capacitif et résistif, aussi appelé capacitif fuité, lorsque les pertes sont comprises entre 0,36 et 1. Avec la conductivité AC, la distinction entre les deux comportements s'observe par les variations des valeurs. Dans le cas d'un comportement résistif, un plateau de valeur s'observe tandis que la conductivité croît avec la fréquence dans le cas d'un comportement capacitif. La Figure 58 montre l'évolution de ces deux paramètres pour la SU8™.



**Figure 58 : Spectres des variations (a) des pertes diélectriques, (b) de la conductivité AC en fonction de la fréquence à une tension de  $\pm 3 V_{AC}$  pour la SU8™**

La SU8™ est un diélectrique pur, les variations de l'angle de phase montraient un comportement très capacitif et cela est confirmé par les valeurs de  $\tan \delta$  largement inférieures à 1, ainsi qu'un accroissement constant de conductivité AC sur toute la gamme de fréquence. L'incrément des pertes entre 10<sup>4</sup> Hz et 10<sup>5</sup> Hz est probablement causé par les molécules permettant la photo-réaction de la résine, agissant ici comme impuretés.

#### **i. Variations des pertes diélectriques et de la conductivité pour les composites (Ni@C)-PyrPS//SU8**

L'analyse des pertes diélectriques et de la conductivité AC des formulations à base de Ni@C a été réalisée pour l'ensemble des nanocomposites sur la gamme de fréquence de 10<sup>2</sup> Hz à 10<sup>5</sup> Hz. Les résultats sont résumés dans le [Tableau 4](#) et représentés en [Annexe 1.d](#).

De la même manière que pour le déphasage, les valeurs de  $\tan \delta$  montrent un accroissement brutal de comportement résistif avec le taux de charge. En effet, ces nanocomposites passent de fortement capacitif au taux de charge de 0,8%v à fortement fuité ou résistif au taux de charge de 1,2%v. Cependant les formulations chargées à 2,4%v et 3,0%v présentent des valeurs de  $\tan \delta$  inférieures à 0,36 (donc un comportement capacitif) pour certaines valeurs de fréquence.



Tableau 4 : Valeurs de pertes diélectriques pour les nanocomposites à base de Ni@C

		10 <sup>2</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	5.10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>4</sup> Hz	10 <sup>5</sup> Hz
<b>SU8</b>		0,004 (±0,0001)	0,005 (±0,0002)	0,007 (±0,0008)	0,010 (±0,0019)	0,036 (±0,0109)
<b>(Ni@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	0,141 (±0,03)	0,149 (±0,03)	0,148 (±0,02)	0,152 (±0,03)	0,197 (±0,06)
	<b>1,2%v</b>	4,739 (±1,76)	0,927 (±0,27)	0,526 (±0,06)	0,613 (±0,06)	1,058 (±0,12)
	<b>2,4%v</b>	4,226 (±2,78)	0,873 (±0,48)	0,325 (±0,11)	0,283 (±0,06)	0,756 (±0,07)
	<b>3,0%v</b>	8,476 (±1,08)	1,386 (±0,17)	0,439 (±0,04)	0,335 (±0,02)	0,811 (±0,04)

Cette non uniformité de comportement avec l'augmentation du taux de charge tend à confirmer que l'auto-assemblage de ces nanoparticules faiblement magnétiques est fortement aléatoire. La différence de structuration doit probablement provenir du nombre et de l'intensité des interactions magnétique apposé sur chaque nanoparticule lors de la mise en forme des couches minces.

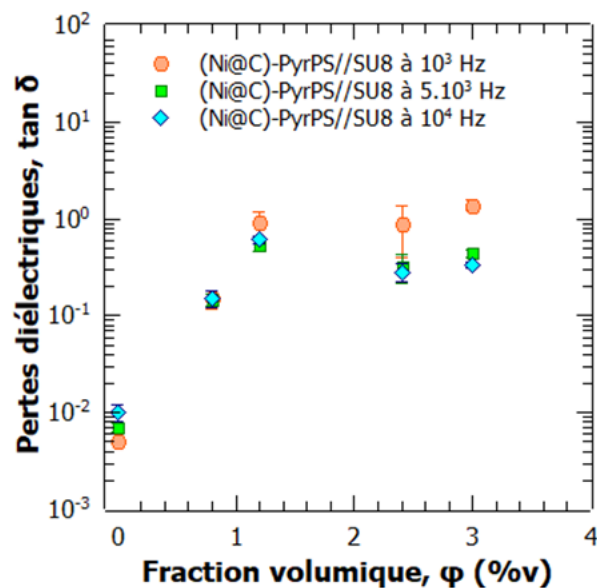


Figure 59 : Variations des pertes diélectriques en fonction du taux de charge en Ni@C pour différentes fréquences

La **Figure 59** montre une augmentation importante des pertes diélectriques lors de l'ajout de nanoparticules dans la matrice. L'augmentation des pertes avec le taux de charge reste relativement faible lors de mesures à fréquence « élevée » mais change drastiquement lors de la diminution en fréquence. Les nanostructures de ces formulations sont ainsi très sensibles au changement de sens du courant, sensibilité provoquée par les agglomérats « chapelets ». Compte tenu des valeurs de  $\tan \delta$ , la formulation à 0,8%v est bien plus capacitive que les autres sur la gamme de fréquence d'intérêt.

Les valeurs et variations de conductivité AC sont présentées dans le **Tableau 5** ci-dessous et les spectres sont représentés dans l'**Annexe 1.e**.

**Tableau 5 : Valeurs de conductivité AC pour les nanocomposites à base de Ni@C**

		10 <sup>2</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	5.10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>4</sup> Hz	10 <sup>5</sup> Hz
<b>SU8</b>		1,36.10 <sup>-12</sup>	1,06.10 <sup>-11</sup>	8,15.10 <sup>-11</sup>	2,71.10 <sup>-10</sup>	6,98.10 <sup>-9</sup>
		(±3,0.10 <sup>-14</sup> )	(±4,1.10 <sup>-13</sup> )	(±9,7.10 <sup>-12</sup> )	(±4,9.10 <sup>-11</sup> )	(±2,1.10 <sup>-9</sup> )
<b>(Ni@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	1,13.10 <sup>-10</sup>	7,37.10 <sup>-10</sup>	3,20.10 <sup>-9</sup>	6,88.10 <sup>-9</sup>	5,66.10 <sup>-8</sup>
		(±3,9.10 <sup>-11</sup> )	(±1,78.10 <sup>-10</sup> )	(±6,44.10 <sup>-10</sup> )	(±1,47.10 <sup>-9</sup> )	(±1,73.10 <sup>-8</sup> )
	<b>1,2%v</b>	2,38.10 <sup>-8</sup>	3,17.10 <sup>-8</sup>	7,74.10 <sup>-8</sup>	1,65.10 <sup>-7</sup>	7,47.10 <sup>-7</sup>
		(±8,9.10 <sup>-9</sup> )	(±9,8.10 <sup>-9</sup> )	(±1,2.10 <sup>-8</sup> )	(±1,2.10 <sup>-8</sup> )	(±1,6.10 <sup>-7</sup> )
	<b>2,4%v</b>	7,03.10 <sup>-8</sup>	8,90.10 <sup>-8</sup>	1,53.10 <sup>-7</sup>	2,87.10 <sup>-7</sup>	3,5.10 <sup>-6</sup>
		(±4,0.10 <sup>-8</sup> )	(±4,0.10 <sup>-8</sup> )	(±3,8.10 <sup>-8</sup> )	(±3,0.10 <sup>-8</sup> )	(±3,9.10 <sup>-7</sup> )
	<b>3,0%v</b>	1,64.10 <sup>-7</sup>	1,78.10 <sup>-7</sup>	2,52.10 <sup>-7</sup>	4,05.10 <sup>-7</sup>	4,25.10 <sup>-6</sup>
		(±1,7.10 <sup>-8</sup> )	(±1,9.10 <sup>-8</sup> )	(±2,0.10 <sup>-8</sup> )	(±2,3.10 <sup>-8</sup> )	(±1,1.10 <sup>-7</sup> )

La formulation de (Ni@C)-PyrPS//SU8 0,8%v montre un incrément de conductivité sur l'ensemble de la gamme de fréquence. Il n'y a donc aucune trace de comportement résistif pour ce matériau. Par contre, les formulations aux taux de charge de 1,2%v et plus, montrent une quasi-absence de variation de  $\sigma$  en dessous de 5.10<sup>3</sup> Hz, puis une augmentation au-dessus de 5.10<sup>3</sup> Hz. Le comportement résistif supposé en dessous de 5.10<sup>3</sup> Hz pour les nanocomposites à 1,2%v, 2,4%v et 3,0%v par les valeurs de déphasage et de pertes diélectriques, est confirmé par les valeurs de conductivité.

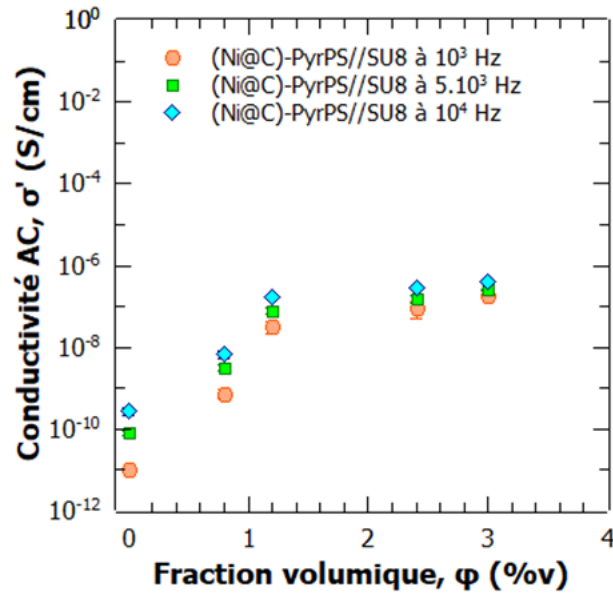


Figure 60 : Variations de conductivité AC en fonction du taux de charge en Ni@C pour différentes fréquences

La **Figure 60** montre une forte augmentation de la conductivité entre la formulation à 0,8%v et celle à 3,0%v. Néanmoins, l'écart est bien plus faible entre les formulations à 1,2%v et 3,0%v. De plus, les valeurs de  $\sigma'$  pour la formulation à 3,0%v sont presque superposées indiquant une indifférence de la réponse diélectrique en fonction de la fréquence, et donc la présence d'un comportement résistif fort. Malgré la suspensions que le point à 1,2%v soit aberrant, les données ainsi présentées dans la **Figure 60** font entendre que le comportement du matériau ne varie que faiblement au-delà de 0,8%v. Une explication possible serait que dès 1,2%v les agglomérats « chapelets » soient suffisamment grand pour provoquer des chemins de conduction. De ce fait, il serait possible que le seuil de percolation de cette famille de nanocomposites se situe entre 1,2%v et 3,0%v.

Ces résultats permettent donc d'établir définitivement que la formulation de (Ni@C)-PyrPS//SU8 la plus chargée et présentant un comportement capacitif est le nanocomposite à 0,8%v.

**ii. Variation des pertes diélectriques et de la conductivité pour les nanocomposites de (Co@C)-PyrPS//SU8**

Les nanocomposites de Co@C-PyrPS//SU8 ont montré peu de variations d'angle de phase ainsi que des valeurs proches de  $-90^\circ$  pour l'ensemble des formulations. Il est donc attendu à priori que les pertes diélectriques de ces matériaux soient toutes inférieures à 0,36. Les résultats sont présentés en **Tableau 6** et **Annexe 1.f**.

**Tableau 6 : Valeurs de pertes diélectriques pour les nanocomposites à base de Co@C**

		<b>10<sup>2</sup> Hz</b>	<b>10<sup>3</sup> Hz</b>	<b>5.10<sup>3</sup> Hz</b>	<b>10<sup>4</sup> Hz</b>	<b>10<sup>5</sup> Hz</b>
<b>SU8</b>		0,004	0,005	0,007	0,010	0,036
		(±0,0001)	(±0,0002)	(±0,0008)	(±0,0019)	(±0,0109)
<b>(Co@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	0,046	0,048	0,055	0,063	0,113
		(±0,01)	(±0,01)	(±0,01)	(±0,01)	(±0,02)
	<b>1,2%v</b>	0,158	0,102	0,091	0,089	0,107
		(±0,03)	(±0,01)	(±0,01)	(±0,01)	(±0,02)
	<b>2,4%v</b>	0,324	0,244	0,199	0,182	0,181
		(±0,05)	(±0,03)	(±0,02)	(±0,02)	(±0,02)
	<b>3,0%v</b>	0,282	0,231	0,202	0,192	0,206
		(±0,07)	(±0,05)	(±0,04)	(±0,04)	(±0,05)

Comme attendu, les valeurs de  $\tan \delta$  sont inférieures à 0,36 pour l'ensemble des formulations sur la totalité de la gamme de fréquence étudiée. De plus, il y a peu de variations des pertes sur la gamme de fréquence d'intérêt. La distance séparant les différents agglomérats « îlots » doit ainsi limiter efficacement la mobilité des électrons dans le matériau et donc les échauffements locaux.

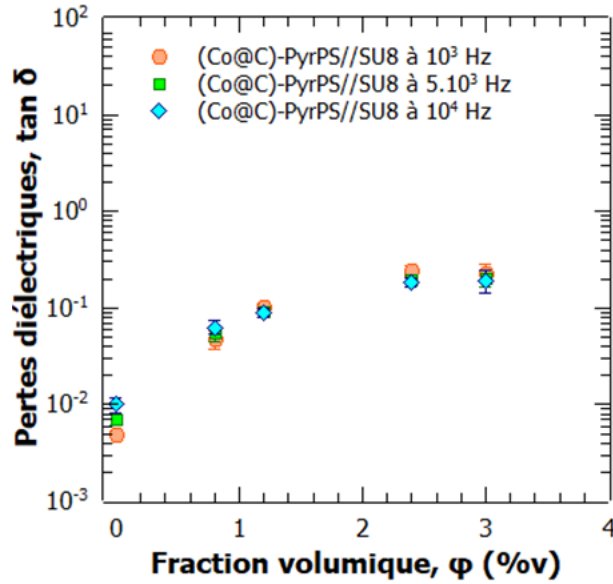


Figure 61 : Variations des pertes diélectriques en fonction du taux de charge en Co@C pour différentes fréquences

La Figure 61 montre une faible variation de pertes diélectriques entre l'ensemble des formulations à base de Co@C. Cette présence de variation de faible intensité indique probablement que les formulations étudiées sont éloignées du seuil de percolation.

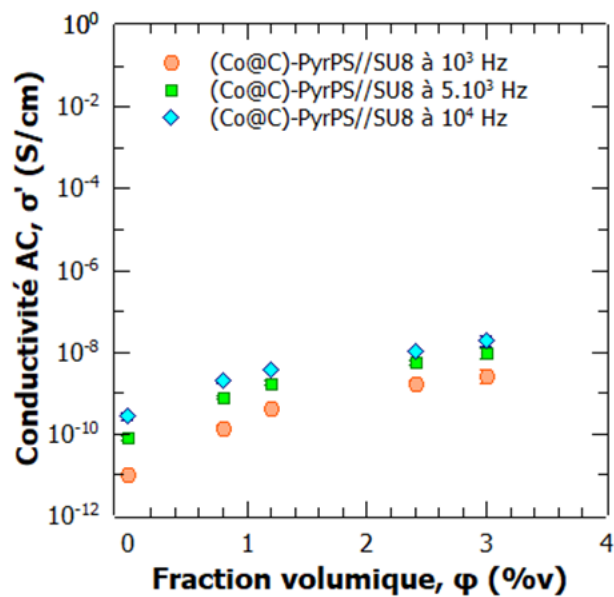
Les variations de conductivité AC sont quant à elles présentées dans le Tableau 7 et l'Annexe 1.g.

Tableau 7 : Valeurs de conductivité AC pour les nanocomposites à base de Co@C

	10 <sup>2</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	5.10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>4</sup> Hz	10 <sup>5</sup> Hz	
<b>SU8</b>	1,36.10 <sup>-12</sup> (±3,0.10 <sup>-14</sup> )	1,06.10 <sup>-11</sup> (±4,1.10 <sup>-13</sup> )	8,15.10 <sup>-11</sup> (±9,7.10 <sup>-12</sup> )	2,71.10 <sup>-10</sup> (±4,9.10 <sup>-11</sup> )	6,98.10 <sup>-9</sup> (±2,1.10 <sup>-9</sup> )	
<b>(Co@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	1,93.10 <sup>-11</sup> (±3,8.10 <sup>-12</sup> )	1,43.10 <sup>-10</sup> (±2,0.10 <sup>-11</sup> )	7,94.10 <sup>-10</sup> (±8,7.10 <sup>-11</sup> )	1,99.10 <sup>-9</sup> (±2,3.10 <sup>-10</sup> )	2,49.10 <sup>-8</sup> (±4,0.10 <sup>-9</sup> )
	<b>1,2%v</b>	9,97.10 <sup>-11</sup> (±2,1.10 <sup>-11</sup> )	4,31.10 <sup>-10</sup> (±5,5.10 <sup>-11</sup> )	1,77.10 <sup>-9</sup> (±2,0.10 <sup>-10</sup> )	3,75.10 <sup>-9</sup> (±4,4.10 <sup>-10</sup> )	3,08.10 <sup>-8</sup> (±7,4.10 <sup>-9</sup> )
	<b>2,4%v</b>	4,07.10 <sup>-10</sup> (±9,4.10 <sup>-11</sup> )	1,68.10 <sup>-9</sup> (±2,8.10 <sup>-10</sup> )	5,67.10 <sup>-9</sup> (±7,7.10 <sup>-10</sup> )	1,07.10 <sup>-8</sup> (±1,3.10 <sup>-9</sup> )	6,65.10 <sup>-8</sup> (±7,6.10 <sup>-9</sup> )
	<b>3,0%v</b>	5,86.10 <sup>-10</sup> (±2,4.10 <sup>-10</sup> )	2,70.10 <sup>-9</sup> (±9,2.10 <sup>-10</sup> )	9,71.10 <sup>-9</sup> (±2,9.10 <sup>-9</sup> )	1,90.10 <sup>-8</sup> (±5,3.10 <sup>-9</sup> )	1,25.10 <sup>-7</sup> (±3,0.10 <sup>-8</sup> )

La conductivité croît avec la fréquence et ce pour l'ensemble des formulations à base de Co@C. Les différentes formulations testées ont donc un comportement fortement capacitif lorsque soumises à bas champ électrique.

La **Figure 62** montre que pour tous les taux de charge la conductivité varie avec la fréquence. L'ensemble des formulations testés ne présentes donc pas de comportement résistif. De plus, le gain de conductivité AC est bien plus faible dans le cas des (Co@C)-PyrPS//SU8 que celui des (Ni@C)-PyrPS//SU8. Cette plus faible variation tend à confirmer le postulat fait avec les pertes diélectriques : les formulations de (Co@C)-PyrPS//SU8 étudiées doivent présenter des taux charge relativement éloignés du seuil de percolation.



**Figure 62 : Variations de la conductivité AC en fonction du taux de charge en Co@C pour différentes fréquences**

La concordance des résultats de déphasage, pertes diélectrique et conductivité AC montrent ainsi que la formulation capacitive avec le plus haut taux de charge en Co@C est la formulation (Co@C)-PyrPS//SU8 3,0%v.

### iii. Variation des pertes diélectriques et de la conductivité pour les nanocomposites (Cu@C)-PyrPS//SU8

Les variations d'angle de phase pour les formulations à base de Cu@C ont montré un fort comportement capacitif jusqu'au taux de charge de 2,4%v, puis un éloignement à ce comportement au taux de charge de 3,0%v. Les valeurs de pertes diélectriques servant à appuyer ou infirmer ces propos sont présentés en **Tableau 8** et **Annexe 1.h**.

**Tableau 8 : Valeurs de pertes diélectriques pour les nanocomposites à base de Cu@C**

		10 <sup>2</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	5.10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>4</sup> Hz	10 <sup>5</sup> Hz
SU8		0,004	0,005	0,007	0,010	0,036
		(±0,0001)	(±0,0002)	(±0,0008)	(±0,0019)	(±0,0109)
(Cu@C)-PyrPS//SU8	0,8%v	0,087	0,072	0,068	0,071	0,102
		(±0,04)	(±0,04)	(±0,03)	(±0,03)	(±0,04)
	1,2%v	0,247	0,217	0,190	0,173	0,140
		(±0,05)	(±0,04)	(±0,03)	(±0,02)	(±0,01)
	2,4%v	0,487	0,357	0,289	0,259	0,223
		(±0,06)	(±0,03)	(±0,02)	(±0,01)	(±0,02)
	3,0%v	2,988	0,690	0,656	0,793	0,845
		(±0,48)	(±0,06)	(±0,04)	(±0,02)	(±0,10)

Les valeurs de pertes diélectriques pour les formulations à 0,8%v et 1,2%v dénotent d'un comportement fortement capacitif sur toute la gamme de fréquence étudiée. La formulation nanocomposite à 2,4%v présente quant à elle ce comportement sur la gamme de fréquence d'intérêt, s'éloignant du comportement capacitif pur aux basses fréquences. Enfin, la formulation à 3,0%v est caractérisée par un comportement capacitif fuité sur la gamme de fréquence d'intérêt et présente un comportement résistif à basse fréquence. Tout comme le déphasage, les valeurs de  $\tan \delta$  montrent que la formulation à 3,0%v reste capacitive malgré un éloignement important au comportement capacitif pur.

La **Figure 63** ci-dessous montre une augmentation acceptable des pertes diélectriques sur l'ensemble des taux de charges étudiés. La formulation à 3,0%v est cependant proche de la

valeur limite de 1 indiquant l'apparition de comportement résistif, mais aussi que le seuil de percolation devrait être proche de 3,0%v.

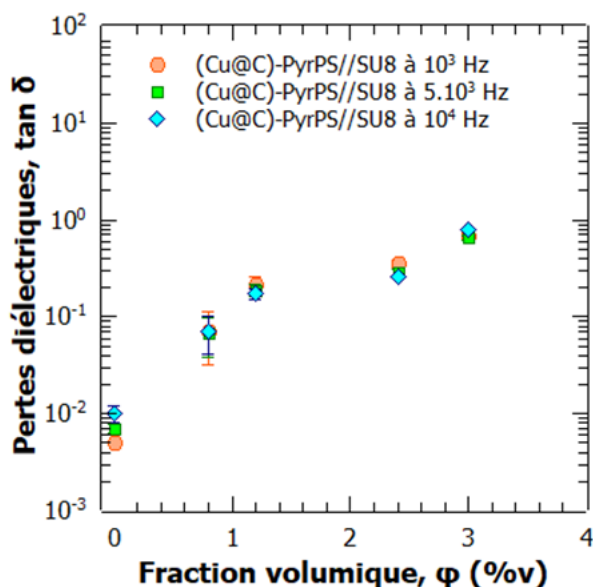


Figure 63 : Variations des pertes diélectriques en fonction du taux de charge en Cu@C pour différentes fréquences

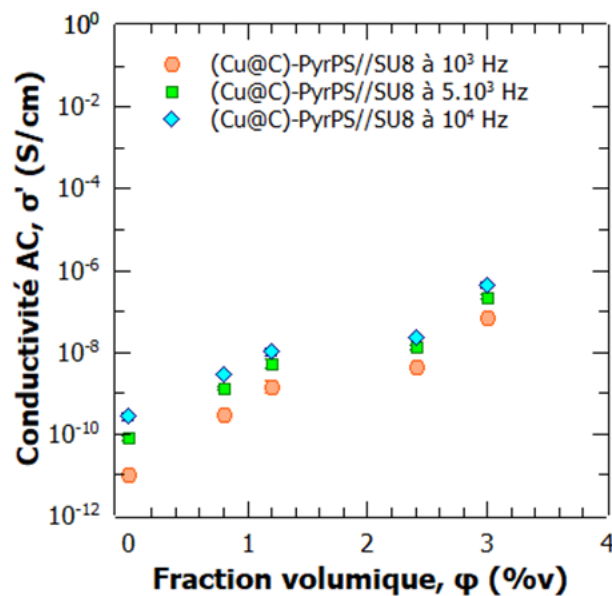
Les variations de conductivité AC vont permettre de trancher entre la formulation à 2,4%v et celle à 3,0%v de Cu@C comme le nanocomposite capacitif le plus chargé. Ces valeurs de conductivité sont répertoriées dans le **Tableau 9** et sont représentées dans l'**Annexe 1.i**.

Tableau 9 : Valeurs de conductivité AC pour les nanocomposites à base de Cu@C

		$10^2$ Hz	$10^3$ Hz	$5 \cdot 10^3$ Hz	$10^4$ Hz	$10^5$ Hz
<b>SU8</b>		$1,36 \cdot 10^{-12}$ ( $\pm 3,0 \cdot 10^{-14}$ )	$1,06 \cdot 10^{-11}$ ( $\pm 4,1 \cdot 10^{-13}$ )	$8,15 \cdot 10^{-11}$ ( $\pm 9,7 \cdot 10^{-12}$ )	$2,71 \cdot 10^{-10}$ ( $\pm 4,9 \cdot 10^{-11}$ )	$6,98 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 2,1 \cdot 10^{-9}$ )
	<b>0,8%v</b>	$5,02 \cdot 10^{-11}$ ( $\pm 2,8 \cdot 10^{-12}$ )	$2,92 \cdot 10^{-10}$ ( $\pm 1,5 \cdot 10^{-11}$ )	$1,31 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 8,2 \cdot 10^{-11}$ )	$2,94 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 2,0 \cdot 10^{-10}$ )	$2,96 \cdot 10^{-8}$ ( $\pm 4,0 \cdot 10^{-9}$ )
<b>(Cu@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>1,2%v</b>	$2,88 \cdot 10^{-10}$ ( $\pm 1,2 \cdot 10^{-10}$ )	$1,49 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 4,9 \cdot 10^{-10}$ )	$5,44 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 1,3 \cdot 10^{-9}$ )	$1,03 \cdot 10^{-8}$ ( $\pm 2,0 \cdot 10^{-9}$ )	$5,26 \cdot 10^{-8}$ ( $\pm 7,2 \cdot 10^{-9}$ )
	<b>2,4%v</b>	$1,17 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 2,4 \cdot 10^{-10}$ )	$4,28 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 6,2 \cdot 10^{-10}$ )	$1,32 \cdot 10^{-8}$ ( $\pm 1,3 \cdot 10^{-9}$ )	$2,35 \cdot 10^{-8}$ ( $\pm 1,9 \cdot 10^{-9}$ )	$1,18 \cdot 10^{-7}$ ( $\pm 1,2 \cdot 10^{-8}$ )
	<b>3,0%v</b>	$4,68 \cdot 10^{-8}$ ( $\pm 9,0 \cdot 10^{-9}$ )	$6,96 \cdot 10^{-8}$ ( $\pm 8,7 \cdot 10^{-9}$ )	$2,29 \cdot 10^{-7}$ ( $\pm 2,4 \cdot 10^{-8}$ )	$4,37 \cdot 10^{-7}$ ( $\pm 7,8 \cdot 10^{-8}$ )	$1,31 \cdot 10^{-6}$ ( $\pm 1,6 \cdot 10^{-7}$ )



L'ensemble des formulations montre un accroissement de la conductivité avec la fréquence. Cette augmentation entre  $10^2$  Hz et  $10^3$  Hz pour le (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v est néanmoins bien plus faible, indiquant un début de plateau. De ce fait la formulation à 3,0%v commence à présenter un comportement résistif en dessous de  $10^3$  Hz. La **Figure 64** montre néanmoins que le plateau indicateur de comportement résistif n'est pas présent sur la gamme de fréquence d'intérêt au vu de l'absence de chevauchement des points à 3,0%v.



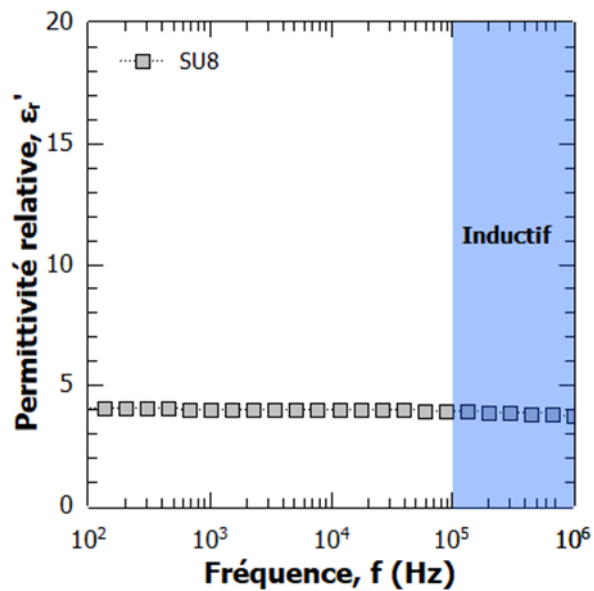
**Figure 64** : Variations de la conductivité AC en fonction du taux de charge en Cu@C pour différentes fréquences

Ainsi, la formulation à base de Cu@C présentant un comportement capacitif sur la totalité de la gamme de fréquence étudiée est la (Cu@C)-PyrPS//SU8 2,4%v, néanmoins le choix se porte sur la formulation à 3,0%v lorsqu'il est considéré la gamme de fréquence  $10^3$  Hz à  $10^4$  Hz.

### c. Evolution de la permittivité relative $\epsilon_r'$ avec le taux de charge

Le dernier paramètre diélectrique permettant de réaliser la comparaison des formulations nanocomposites est la permittivité relative. En effet, le but de ces travaux est de mettre au point des matériaux capacitifs avec une permittivité relative excédant la valeur de 100. Cependant, plusieurs phénomènes peuvent provoquer un incrément des valeurs de  $\epsilon_r'$ . La cause parasite la plus probable pour les systèmes hétérogènes est la polarisation interfaciale

(polarisation MWS). Cette polarisation, causée par l'accumulation de charges électriques aux interface inclusion-matrice provoque un profil particulier sur les spectres où un incrément exponentiel à lieu avec la diminution de la fréquence puis un incrément bien plus faible à lieu. La présence de cette polarisation MWS indique un manque d'homogénéité de dispersion des charges dans la matrice. En l'absence de polarisation parasite la permittivité relative augmente uniformément avec la diminution de fréquence. La **Figure 65** ci-dessous présente les variations de permittivité de la SU8™ avec la fréquence.



**Figure 65 : Spectre des variations de la permittivité relative en fonction de la fréquence à une tension de  $\pm 3 V_{AC}$  pour la SU8™**

Les variations de  $\epsilon_r'$  de la SU8™ ne présentent pas la forme caractéristique de la polarisation interfaciale. De plus, les valeurs de permittivité varient faiblement entre  $10^2$  Hz et  $10^5$  Hz, les potentielles impuretés observées avec les pertes diélectriques ne semblent pas provoquer de modification au niveau de la polarisabilité du matériau.

#### **i. Variation des valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites (Ni@C)-PyrPS//SU8**

Un certain nombre de publications ont montré que de hautes valeurs de pertes peuvent être accompagnées de hautes valeurs de permittivité [39–41]. Compte tenu des variations et des valeurs de  $\tan \delta$  pour les (Ni@C)-PyrPS//SU8 à « haut » taux de charge, il est attendu un

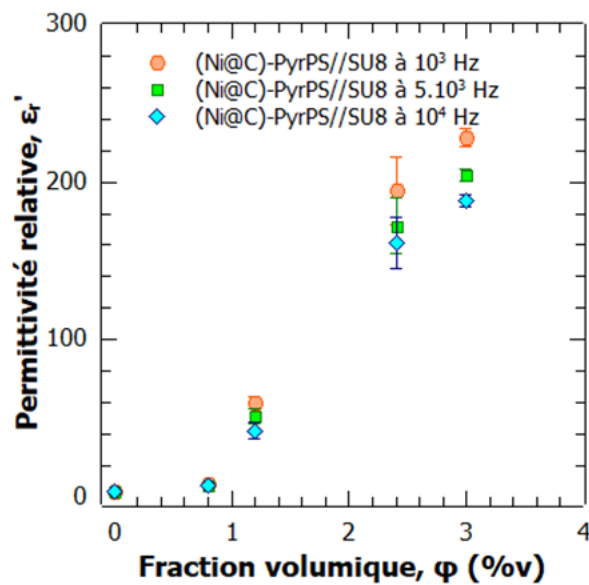
accroissement important de permittivité. Les mesures de spectroscopie diélectrique conduisent au **Tableau 10** et au spectre en **Annexe 1.j**.

**Tableau 10 : Valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites à base de Ni@C**

		<b>10<sup>2</sup> Hz</b>	<b>10<sup>3</sup> Hz</b>	<b>5.10<sup>3</sup> Hz</b>	<b>10<sup>4</sup> Hz</b>	<b>10<sup>5</sup> Hz</b>
<b>SU8</b>		4,059 (±0,03)	4,039 (±0,03)	4,024 (±0,03)	4,011 (±0,03)	3,953 (±0,03)
<b>(Ni@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	10,322 (±1,07)	8,640 (±0,605)	7,496 (±0,38)	7,017 (±0,31)	5,930 (±0,226)
	<b>1,2%v</b>	67,036 (±3,49)	60,079 (±3,42)	51,365 (±4,46)	42,171 (±5,43)	14,376 (±1,91)
	<b>2,4%v</b>	244,251 (±28,70)	194,573 (±21,34)	172,157 (±17,53)	161,445 (±16,58)	94,994 (±5,80)
	<b>3,0%v</b>	261,503 (±6,70)	228,246 (±5,60)	201,440 (±4,01)	188,379 (±3,87)	107,586 (±5,08)

La formulation à 0,8%v montre un gain non négligeable de permittivité avec la fréquence mais est loin de la valeur cible. Néanmoins, les valeurs et le spectre ne montrent pas la présence d'un gain exponentiel de permittivité avec la diminution de fréquence. Cette formulation capacitive ne présente pas de polarisation MWS. Les formulations à plus de 0,8%v présentent quant à elles une augmentation de permittivité faisant suite à la polarisation interfaciale [70]. Dans le cas de la formulation à 1,2%v le drastique incrément de permittivité à lieu entre 10<sup>5</sup> Hz et 10<sup>4</sup> Hz où  $\epsilon_r'$  évolue de 14,376 à 42,171, soit une augmentation de +193%. Dans le cas des formulations à 2,4%v et 3,0%v l'origine de l'augmentation exponentielle de permittivité se déroule à plus haute fréquence et n'est donc pas présente dans le tableau. La forme de « chapelets » des agglomérats dans les nanocomposites à base de Ni@C doit, par favorisation de mobilité suivant l'axe du champ électrique externe, provoquer une accumulation importante des charges un sein du matériau. Ainsi, les valeurs recherchées de permittivité supérieure à 100 sont atteintes quasi-exclusivement suite à l'accumulation de charges électriques aux interfaces.

La **Figure 66** montre un profil assez atypique de variation de permittivité. En écartant les points à 1,2%v considérés comme aberrants, on peut voir qu'il n'est pas possible de relier la formulation à 2,4%v et celle à 3,0%v par la même fonction exponentielle qui ferait intervenir les formulations à 0%v et 0,8%v. De ce fait, soit les valeurs de permittivité de la formulation à 2,4%v sont trop élevées, soit celles de la formulation à 3,0%v sont trop faibles, soit le seuil de percolation se situe entre 2,4%v et 3,0%v, la formulation à 3,0%v se trouvant sur la partie post percolation provoquant une diminution de la permittivité.



**Figure 66 : Variations de la permittivité relative en fonction du taux de charge en Ni@C pour différentes fréquences**

Le problème majeur des formulations à base de Ni@C est donc la forme et la disposition des agglomérats. Une nanostructure non orientée ou moins orientée suivant l'axe du champ électrique devrait limiter le phénomène de polarisation interfaciale et augmenter le seuil de percolation.

## ii. Variation des valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites (Co@C)-PyrPS//SU8

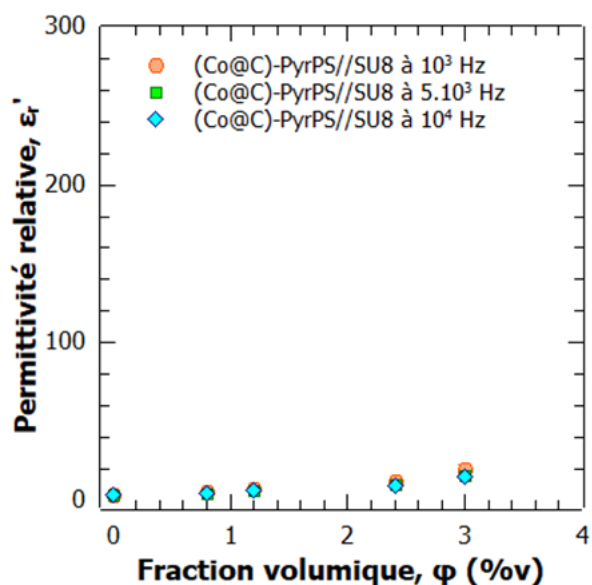
La dispersion des nanoparticules de Co@C diffère fortement de celle des nanoparticules de Ni@C. La forme globalement sphérique des agglomérats de Co@C doit en théorie limiter la mobilité des charges électriques au sein du matériau, réduisant drastiquement la probabilité

d'accumulation de charges aux interfaces. Les valeurs de permittivités pour les (Co@C)-PyrPS//SU8 sont résumées dans le **Tableau 11** et représentées dans l'**Annexe 1.k**.

**Tableau 11 : Valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites à base de Co@C**

		<b>10<sup>2</sup> Hz</b>	<b>10<sup>3</sup> Hz</b>	<b>5.10<sup>3</sup> Hz</b>	<b>10<sup>4</sup> Hz</b>	<b>10<sup>5</sup> Hz</b>
<b>SU8</b>		4,059	4,039	4,024	4,011	3,953
		(±0,03)	(±0,03)	(±0,03)	(±0,03)	(±0,03)
<b>(Co@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	5,560	5,268	5,016	4,888	4,530
		(±0,14)	(±0,09)	(±0,08)	(±0,07)	(±0,06)
	<b>1,2%v</b>	8,394	7,409	6,784	6,503	5,870
		(±0,36)	(±0,23)	(±0,17)	(±0,18)	(±0,11)
	<b>2,4%v</b>	16,642	12,155	9,943	9,135	7,527
		(±1,46)	(±0,60)	(±0,32)	(±0,30)	(±0,20)
	<b>3,0%v</b>	26,398	20,005	16,455	15,078	12,333
		(±5,02)	(±2,72)	(±1,70)	(±1,32)	(±0,70)

Ces valeurs montrent l'absence de phénomène de polarisation MWS. Il n'y a en effet aucune fréquence étudiée pour laquelle un incrément exponentiel de permittivité est observé. Cependant, l'augmentation de permittivité par rapport à la SU8™ est bien plus faible que pour les nanocomposites à base de Ni@C, et aucune formulation de (Co@C)-PyrPS//SU8 ne parvient à atteindre la valeur cible de 100. En l'absence d'accumulation de charges aux interfaces, la polarisation globale du matériau dépend de la polarisation des agglomérats. Cependant, cette polarisation d'agglomérat s'apparente à la polarisation d'une seule particule de la taille de l'agglomérat. En effet, les charges des particules présentes à l'intérieur de l'agglomérat se compensent, ne laissant que les charges aux extrémités de l'agglomérat comme charges disponibles. Les formulations de Co@C ont montrées des agglomérats « îlots » présentant une taille appartenant au domaine microscopique et non nanoscopique. Ainsi, ces matériaux n'arrivent pas à tirer le potentiel complet des inclusions nanométriques de Co@C, réduisant le gain de permittivité à ce que des microparticules de Co@C pourraient fournir.



**Figure 67 : Variations de la permittivité relative en fonction du taux de charge en Co@C pour différentes fréquences**

La **Figure 67** montre bien que le gain de permittivité avec le taux charge ne montre pas de gain exponentiel de permittivité. Ce graphe exprime bien que les agglomérats « îlots » sont un avantage certain pour le contrôle des pertes diélectriques mais que ces matériaux sont plus proches de micro-composites que de nanocomposites. De ce fait, les formulations ne tirent pas profit de la taille des inclusions métalliques. Le graphe permet aussi de confirmer qu'en l'absence de modification de dispersion des inclusions de Co@C, le seuil de percolation des nanocomposites (Co@C)-PyrPS//SU8 doit être supérieur à 3,0%v.

### **iii. Variation des valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites (Cu@C)-PyrPS//SU8**

Les formulations à base nanoparticules de Cu@C ont montré la présence d'agglomérats « îlots » et d'agglomérats « chapelets ». Il est ainsi attendu que des formulations de (Cu@C)-PyrPS//SU8 présentent une augmentation de permittivité par polarisation interfaciale comme pour les (Ni@C)-PyrPS//SU8. Les variations de  $\epsilon_r'$  sont résumées dans le **Tableau 12** et représentées dans l'**Annexe 1.I**.

Tableau 12 : Valeurs de permittivité relative pour les nanocomposites à base de Cu@C

		10 <sup>2</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	5.10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>4</sup> Hz	10 <sup>5</sup> Hz
SU8		4,059	4,039	4,024	4,011	3,953
		(±0,03)	(±0,03)	(±0,03)	(±0,03)	(±0,03)
(Cu@C)-PyrPS//SU8	0,8%v	7,802	7,132	6,697	6,475	5,926
		(±0,30)	(±0,27)	(±0,27)	(±0,23)	(±0,21)
	1,2%v	15,690	12,183	10,046	9,211	7,670
		(±2,35)	(±1,14)	(±0,62)	(±0,39)	(±0,19)
	2,4%v	31,840	21,154	15,920	14,087	10,860
		(±2,74)	(±1,06)	(±0,59)	(±0,46)	(±0,23)
	3,0%v	210,640	179,525	123,669	85,350	31,727
		(±18,59)	(±18,91)	(±19,85)	(±12,75)	(±2,02)

Les formulations à base de Cu@C ne montrent aucun effet de polarisation interfaciale jusqu'au taux de charge de 2,4%v. Pour ces trois formulations la permittivité croit proportionnellement avec la diminution de la fréquence, cependant aucune d'elles ne permet d'atteindre la valeur de permittivité cible de 100. La formulation à 3,0%v présente quant à elle un effet de polarisation interfaciale ainsi que des valeurs de permittivité supérieure à 100 lorsque la fréquence est inférieure à 10<sup>4</sup> Hz.

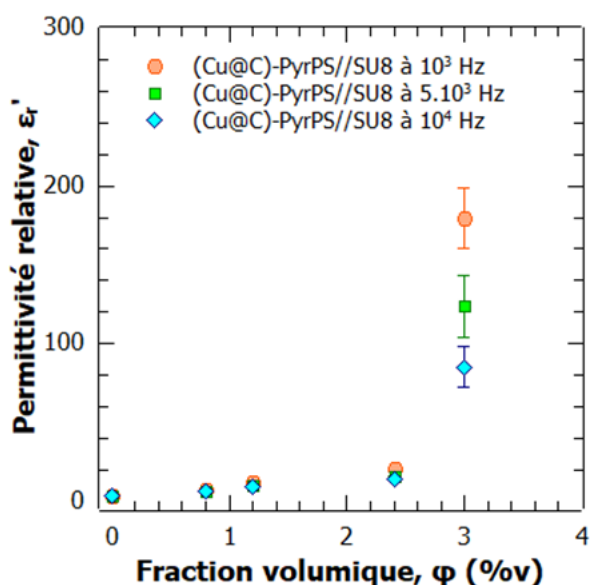


Figure 68 : Variations de la permittivité relative en fonction du taux de charge en Cu@C pour différentes fréquences

La **Figure 68** montre une différence de réponse importante pour la formulation à 3,0%v en fonction de la fréquence d'analyse, contrairement aux trois autres formulations. La concurrence entre le comportement capacitif et résistif, induit par la structure composée de « chapelets » et « d'îlots », en fonction de la fréquence se traduit par une différence de polarisation des inclusions. De plus, il y a de faibles variations de permittivité entre 0,8%v et 2,4%v puis un incrément exponentiel entre 2,4%v et 3,0%v. Ce comportement traduit bien la proximité du seuil de percolation au taux de charge de 3,0%v.

#### **d. Conclusion : Détermination de la meilleure formulation de condensateur couche mince à forte permittivité obtenu par ultrasonication**

L'objectif de cette étude est de produire une formulation nanocomposite dont les pertes diélectriques sont inférieures à 1 et la permittivité supérieure à 100 pour une gamme de fréquence comprise entre  $10^3$  Hz et  $10^4$  Hz. L'analyse paramètre par paramètre pour chacune des formulations a permis de distinguer les nanocomposite film capacitifs des résistifs ainsi que le gain de permittivité, et ce pour une gamme de fréquence de  $10^2$  Hz à  $10^5$  Hz. Afin de départager les matériaux produits nous avons décidé de fixer la fréquence à  $5.10^3$  Hz. Le **Tableau 13** ci-dessous résume les valeurs d'angle de phase, de pertes diélectriques, de conductivité AC et de permittivité pour la SU8™ et chacune des formulations nanocomposites fabriquées par ultrasonication.

Les trois familles de formulations fabriquées utilisent des nanoparticules cœur@écorce avec un cœur métallique de Ni, Co ou Cu et une écorce de carbone de type graphène. Ces trois populations diffèrent de par leurs propriétés magnétiques, Ni étant le moins magnétique, le Co le plus magnétique, et le Cu non magnétique. Les résultats obtenus suite à la spectroscopie diélectrique et aux techniques d'imagerie ont montré une corrélation entre le caractère résistif, liés à l'agglomération des nanoparticules, et le magnétisme. Les nanoparticules de Ni forment des agglomérats sous forme de chaînes, nommés « chapelets », avec des ramifications et une forte composante verticale. Les nanoparticules de Co forment des agglomérats



majoritairement sphériques dont la forme ressemble à des « îlots ». Enfin les nanoparticules de Cu forment des agglomérats de type « îlots » et « chapelets ».

**Tableau 13 : Tableau récapitulatif des valeurs d'angle de phase, pertes diélectriques, conductivité AC et permittivité relative pour les douze formulations nanocomposites produites par Ultrasonication sous un champ électrique de  $\pm 3 V_{AC}$  à 5 kHz**

		$\Psi$ (°)	$\tan \delta$	$\sigma'$ (S/cm)	$\epsilon_r'$
<b>SU8</b>		-89,594 ( $\pm 0,048$ )	0,007 ( $\pm 0,0008$ )	$8,15 \cdot 10^{-11}$ ( $\pm 9,7 \cdot 10^{-12}$ )	4,024 ( $\pm 0,03$ )
<b>(Ni@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	-81,566 ( $\pm 1,37$ )	0,148 ( $\pm 0,02$ )	$3,20 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 6,4 \cdot 10^{-10}$ )	7,496 ( $\pm 0,38$ )
	<b>1,2%v</b>	-62,338 ( $\pm 2,84$ )	0,526 ( $\pm 0,06$ )	$7,74 \cdot 10^{-8}$ ( $\pm 1,2 \cdot 10^{-8}$ )	51,365 ( $\pm 4,46$ )
	<b>2,4%v</b>	-72,249 ( $\pm 5,80$ )	0,325 ( $\pm 0,11$ )	$1,53 \cdot 10^{-7}$ ( $\pm 3,8 \cdot 10^{-8}$ )	172,157 ( $\pm 17,53$ )
	<b>3,0%v</b>	-66,366 ( $\pm 1,98$ )	0,439 ( $\pm 0,04$ )	$2,52 \cdot 10^{-7}$ ( $\pm 2,0 \cdot 10^{-8}$ )	201,440 ( $\pm 4,01$ )
<b>(Co@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	-86,833 ( $\pm 0,31$ )	0,055 ( $\pm 0,01$ )	$7,94 \cdot 10^{-10}$ ( $\pm 8,7 \cdot 10^{-11}$ )	5,016 ( $\pm 0,08$ )
	<b>1,2%v</b>	-84,794 ( $\pm 0,49$ )	0,091 ( $\pm 0,01$ )	$1,77 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 2,0 \cdot 10^{-10}$ )	6,784 ( $\pm 0,17$ )
	<b>2,4%v</b>	-78,754 ( $\pm 1,19$ )	0,199 ( $\pm 0,02$ )	$5,67 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 7,7 \cdot 10^{-10}$ )	9,943 ( $\pm 0,32$ )
	<b>3,0%v</b>	-78,627 ( $\pm 2,25$ )	0,202 ( $\pm 0,04$ )	$9,71 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 2,9 \cdot 10^{-9}$ )	16,455 ( $\pm 1,70$ )
<b>(Cu@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	-86,091 ( $\pm 1,79$ )	0,068 ( $\pm 0,03$ )	$1,31 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 8,2 \cdot 10^{-11}$ )	6,697 ( $\pm 0,27$ )
	<b>1,2%v</b>	-79,266 ( $\pm 1,44$ )	0,190 ( $\pm 0,03$ )	$5,44 \cdot 10^{-9}$ ( $\pm 1,3 \cdot 10^{-9}$ )	10,046 ( $\pm 0,62$ )
	<b>2,4%v</b>	-73,880 ( $\pm 1,01$ )	0,289 ( $\pm 0,02$ )	$1,32 \cdot 10^{-8}$ ( $\pm 1,3 \cdot 10^{-9}$ )	15,920 ( $\pm 0,59$ )
	<b>3,0%v</b>	-56,762 ( $\pm 1,55$ )	0,656 ( $\pm 0,04$ )	$2,29 \cdot 10^{-7}$ ( $\pm 2,4 \cdot 10^{-8}$ )	123,669 ( $\pm 19,85$ )

Les formulations à base de Ni@C ont montré que le comportement capacitif est maintenu uniquement au taux de charge de 0,8%v. Dès que le taux de charge augmente à 1,2%v le comportement résistif devient majoritaire en dessous de  $5.10^3$  Hz. Les formulations à base de Co@C présentent quant à elles un comportement fortement capacitif pour tous les taux de charge étudiés. Enfin, au sein de la famille des nanocomposites à base de Cu@C, la formulation à 2,4%v présente un comportement plus capacitif que la 3,0%v, cependant cette dernière reste une formulation capacitive. Du point de vue de l'amélioration de permittivité, seules les formulations de (Ni@C)-PyrPS//SU8 2,4%v, (Ni@C)-PyrPS//SU8 3,0%v et (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v présentent une permittivité supérieure à 100 à la fréquence de référence de  $5.10^3$  Hz. La formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v étant la seule formulation sur les trois à présenter un comportement majoritairement capacitif, cette dernière est considérée comme étant la meilleure formulation nanocomposites produite.

Par rapport aux données que l'on peut trouver dans la littérature [24–26], le nanocomposite à base de Cu@C à 3,0%v présente un incroyable gain de permittivité, avec une augmentation raisonnable de pertes diélectrique, compte tenu de la quantité de nanoparticules utilisées. En effet, Wang *et al.* atteignent une permittivité de 700 mais avec des pertes de 400, pour un taux de charge de 8%w de carbone dans du PDMS, Liao *et al.* présentent un matériau à 9%v de TiO<sub>2</sub> dans du P(VDF-HFP) avec une permittivité de 18 et des pertes de 0,1, ou encore Cao *et al.* montrent une permittivité de 50 avec des pertes de  $6.10^{-2}$  pour leur nanocomposite de SiC@PDA dans PVDF pour un taux de charge de 40%w. Bien qu'encore imparfaites, nos formulations nanocomposites sont une amélioration du rapport quantité d'inclusion-gain de propriétés diélectrique, notamment du point de vue de la permittivité. L'augmentation des pertes reste cependant importante dans nos procédés et doit être adressée.

La dispersion par ultrasonication a permis de produire un matériau répondant au cahier des charges du projet de thèse. Cependant ses variations de  $\Psi$ ,  $\tan \delta$ ,  $\sigma'$  et  $\epsilon_r'$ , ainsi que les techniques d'imagerie, laissent entendre que la dispersion de inclusions dans la matrice SU8™ peut être améliorée. En effet, la méthode de dispersion par ultrasonication dans la résine visqueuse qu'est la SU8™ n'arrive pas à empêcher la réagglomération des nanoparticules sous forme « d'îlots » ou de « chapelets ». La méthode de dispersion par cisaillement à haute vitesse,

spécialisée pour les milieux visqueux, devrait permettre d'améliorer la dispersion des inclusions et donc les propriétés diélectriques des nanocomposites percolatifs.

## **2. Comparaison des réponses diélectriques de la meilleure formulation nanocomposite suivant la méthode de dispersion**

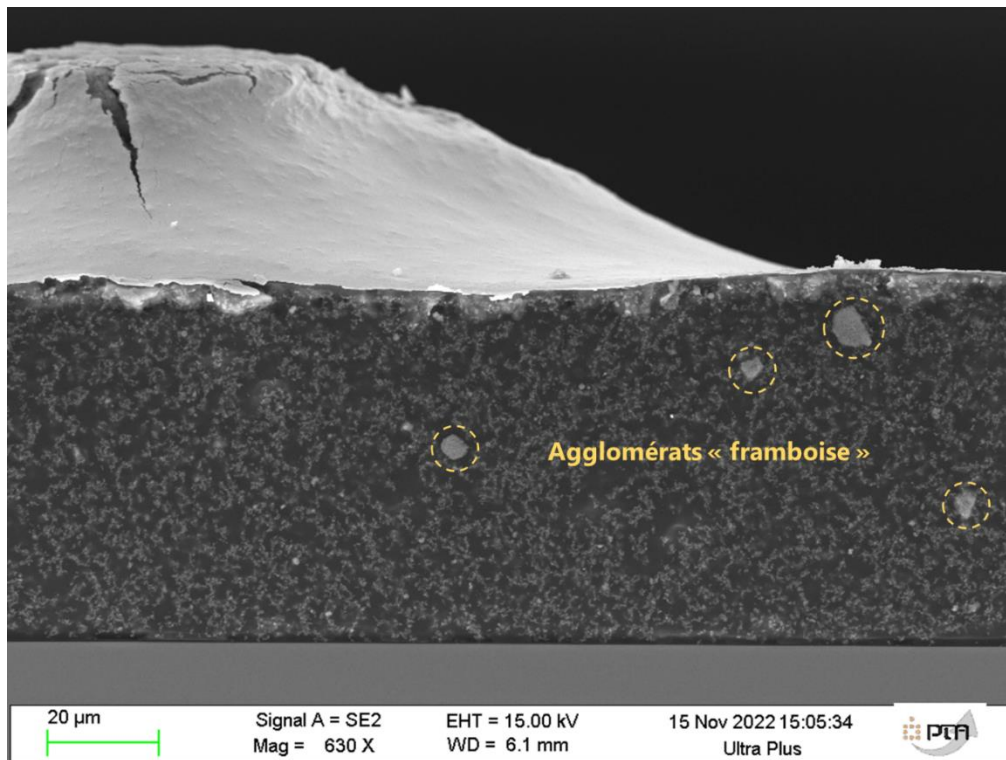
La formulation nanocomposite de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v est la plus prometteuse des douze formulations réalisées par ultrasonication de par son comportement capacitif, ses pertes diélectriques acceptables et le gain de permittivité. Cependant l'ultrasonication ne semble pas être une technique suffisamment puissante pour empêcher la formation d'agglomérats. Le procédé de cisaillement à haute vitesse a été développé pour permettre un mélange uniforme de solutions à hautes viscosités. Cette technique sied donc à nos systèmes. L'augmentation de la qualité de dispersion des inclusions dans la matrice, par réduction ou élimination des agglomérats de type « chapelet » et « îlots », devrait conduire à un matériau plus capacitif. Néanmoins, la méthode de cisaillement produit dans la résine de nombreuses bulles qui ne peuvent être éliminées dans leur totalité. Ainsi, les bulles peuvent aussi modifier le comportement du matériau.

Dans cette partie, la formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produite par cisaillement à haute vitesse est nommée (Cu@C)\*Cisaillement et son alter égo produite par ultrasonication est nommée (Cu@C)\*Ultrason. La (Cu@C)\*Cisaillement diffère de la (Cu@C)\*Ultrason sur le plan de l'épaisseur du film et de la rugosité de surface. La formulation préparée par cisaillement présente en effet une épaisseur plus importante, à savoir une cinquantaine de micromètres d'épaisseur contre les ~22  $\mu\text{m}$  de la formulation préparée par ultrasonication. De plus, la version produite par cisaillement présente ponctuellement des pics allant jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Compte tenu de la difficulté de mesurer les électrodes de cette nouvelle formulation, la moyenne avec les écarts types présentés dans le **Tableau 14** ci-dessous porte sur 15 électrodes contre les 40 de la (Cu@C)\*Ultrason. L'ensemble des spectres comparatifs des deux formulations sont présentés en **Annexe 2**.

**Tableau 14 : Valeurs d'angle de phase, pertes diélectrique, conductivité AC et permittivité relative des formulations de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produites par Ultrasonication et Cisaillement haute vitesse sous un champ électrique de  $\pm 3 V_{AC}$**

		10 <sup>2</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	5.10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>4</sup> Hz	10 <sup>5</sup> Hz
$\psi$ (°)	Ultrason	-18,945 (±2,78)	-55,491 (±2,21)	-56,762 (±1,55)	-51,578 (±0,80)	-49,961 (±3,40)
	Cisaillement	-42,801 (±0,76)	-56,871 (±1,43)	-61,758 (±0,40)	-59,871 (±1,64)	-57,901 (±5,38)
tan $\delta$	Ultrason	2,988 (±0,48)	0,690 (±0,06)	0,656 (±0,04)	0,793 (±0,02)	0,845 (±0,10)
	Cisaillement	1,080 (±0,03)	0,662 (±0,04)	0,537 (±0,01)	0,581 (±0,04)	0,637 (±0,13)
$\sigma'$ (S/cm)	Ultrason	4,68.10 <sup>-8</sup> (±9,0.10 <sup>-9</sup> )	6,96.10 <sup>-8</sup> (±8,7.10 <sup>-9</sup> )	2,29.10 <sup>-7</sup> (±2,4.10 <sup>-8</sup> )	4,37.10 <sup>-7</sup> (±7,8.10 <sup>-8</sup> )	1,31.10 <sup>-6</sup> (±1,6.10 <sup>-7</sup> )
	Cisaillement	9,37.10 <sup>-9</sup> (±1,1.10 <sup>-9</sup> )	2,30.10 <sup>-8</sup> (±3,4.10 <sup>-9</sup> )	6,37.10 <sup>-8</sup> (±5,6.10 <sup>-9</sup> )	1,21.10 <sup>-7</sup> (±1,5.10 <sup>-8</sup> )	4,86.10 <sup>-7</sup> (±8,5.10 <sup>-8</sup> )
$\epsilon_r'$	Ultrason	210,640 (±18,59)	179,525 (±18,91)	123,669 (±19,85)	85,350 (±12,75)	31,727 (±2,02)
	Cisaillement	116,965 (±15,11)	61,320 (±6,08)	41,522 (±3,99)	32,506 (±3,51)	15,979 (±1,92)

Les valeurs de déphasage montrent un gain direct de comportement capacitif pour la méthode de cisaillement. L'effet est d'autant plus visible à basse fréquence où la (Cu@C)\*Cisaillement est à -42,801° contre -18,945° pour la (Cu@C)\*Ultrason à 10<sup>2</sup> Hz. La (Cu@C)\*Cisaillement est aussi la plus capacitive aux autres fréquences étudiées mais avec une amélioration plus faible. Les résultats précédents ont montré que l'impact de la nanostructuration des inclusions sur le comportement capacitif est d'autant plus visible que la fréquence diminue. Ainsi, ces valeurs de déphasage indiquent comme attendu une dispersion des inclusions de plus haute qualité. Les clichés MEB tendent à montrer une répartition plus uniforme des nanoparticules dans la matrice malgré la présence de quelques agglomérats « framboise » (Figure 69) extrêmement volumineux et ponctuels. Ces agglomérats devront impérativement être éliminés dans de futures études.



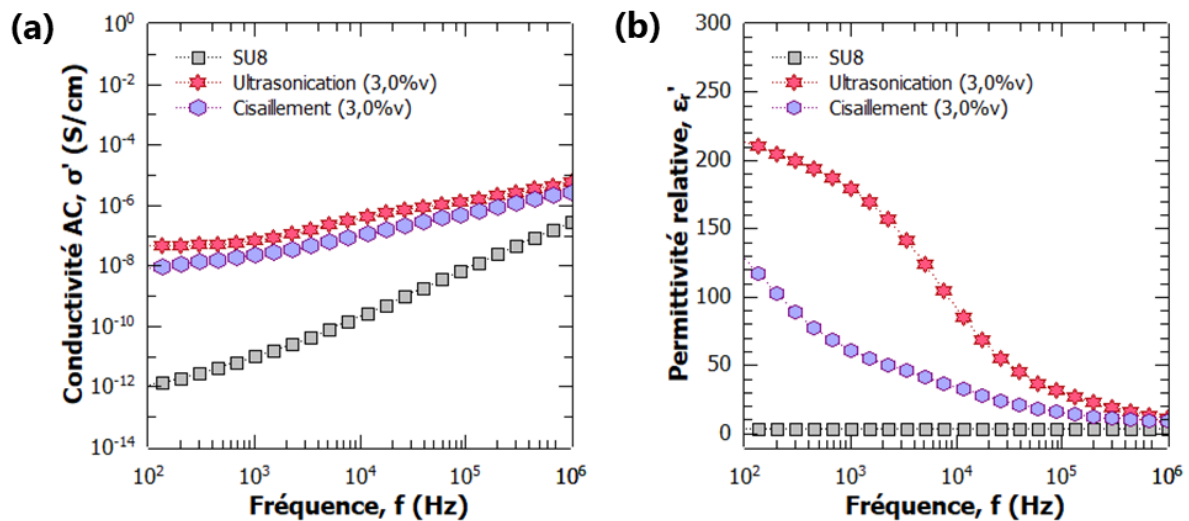
**Figure 69 : Cliché MEB de la formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v préparé par la méthode de cisaillement à grande vitesse**

Bien que la dispersion en soit pas encore parfaite, la **Figure 69** montre une amélioration de ce qui est présenté en **Figure 56**. Il y a en effet moins de zones de « vide » et la dimension verticale de la nanostructure a perdu en importance, conduisant à une formation plus isotrope. Néanmoins ces déductions restent à l'appréciation des observateurs et ne peuvent pas suffire pour définir le gain d'homogénéité. Le MEB est trop limité pour l'étude de la nanostructuration des matériaux percolatifs.

La formulation (Cu@C)\*Cisaillement présente aussi des valeurs de  $\tan \delta$  inférieures à (Cu@C)\*Ultrason sur l'ensemble de la gamme de fréquence étudiée. L'amélioration des valeurs des pertes atteint au maximum une réduction de 0,212 à  $10^4$  Hz. Les valeurs de pertes diélectriques appuient l'hypothèse d'un comportement plus capacitif dans le cas de la formulation obtenu par cisaillement. Cette hypothèse est d'autant plus appuyée par la conductivité AC de cette nouvelle formulation, montrant un comportement parfaitement linéaire de  $10^2$  Hz à  $10^5$  Hz tout en ayant des valeurs de  $\sigma'$  plus faible que dans le cas de (Cu@C)\*Ultrason (**Figure 70**).

Ce gain non négligeable de caractère capacitif s'accompagne cependant d'un incrément de permittivité plus faible dans le cas de la (Cu@C)\*Cisaillement. Sur la gamme de fréquence

d'intérêt, donc entre  $10^3$  Hz et  $10^4$  Hz, la formulation obtenue par cisaillement à haute vitesse présente au maximum une  $\varepsilon_r'$  de 61,320 à  $10^3$  Hz. La formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v est capable de répondre au cahier des charges lorsque produite par ultrasonication mais ne l'est plus lors de la production par cisaillement. Néanmoins, l'effet de polarisation interfaciale est absent lors d'une analyse entre  $10^3$  Hz et  $10^5$  Hz. Ainsi, le gain de permittivité est uniquement lié à la structure interne et non aux accumulations de charges interfaciales (Figure 70).



**Figure 70 : Comparaison des formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produites par ultrasonication ou cisaillement à haute vitesse suivant (a) la conductivité AC, (b) la permittivité relative en fonction de la fréquence à  $\pm 3 V_{AC}$**

En changeant de méthode de dispersion des nanoparticules dans la matrice, la formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v a pu montrer un meilleur comportement capacitif, lui permettant de réduire l'accumulation de charges aux interfaces inclusion-matrice. Néanmoins le gain de permittivité est bien moindre. De plus, il est fortement probable que les bulles d'air piégées dans la résine provoquent des modifications de la propagation du champ électrique au travers du matériau, altérant la réponse du matériau. En l'état, l'amélioration du caractère capacitif et du contrôle des pertes diélectrique n'est pas suffisante pour compenser la perte de permittivité et la présence de défauts dans la matrice. De ce fait, jusqu'à la mise en place d'une méthode permettant d'éliminer 100% des bulles d'air incorporées durant le procédé de cisaillement à haute vitesse, la méthode de production de films nanocomposite par ultrasonication permet d'obtenir le meilleur ratio pertes diélectriques – permittivité relative à ce taux de charge.

## II. Estimation du seuil de percolation $\varphi_C$ par la théorie de la percolation (PT)

Le seuil de percolation  $\varphi_C$  peut être déterminé suivant deux théories, rassemblant au total trois modèles mathématiques. Ces théories sont la Théorie des Milieux Effectifs (EMT) et la Théorie de la Percolation (PT). La théorie EMT [29,30] regroupe les modèles Maxwell-Garnett (MG) et Bruggeman symétrique (BS), et la théorie PT [30,31] possède un modèle du même nom. Pour être utilisées, les théories EMT nécessitent de considérer des matériaux biphasés dont la répartition des phases est parfaitement homogène. De plus, les modèles MG et BS fixent respectivement le seuil de percolation aux valeurs de 1 et 0,33. Compte tenu de l'écart à l'homogénéité présente dans nos matériaux et des valeurs de spectroscopie diélectrique indiquant des seuils de percolation bien inférieurs à 0,33, nous utilisons la théorie PT pour estimer le seuil de percolation de nos différents nanocomposites. Le modèle de la théorie PT présente comme avantage de pouvoir modéliser les variations de conductivité AC, d'angle de phase et de pertes diélectriques des matériaux percolatifs. L'ensemble des équations utilisées dans cette partie d'estimation du seuil de percolation sont donc les suivantes :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \cdot \left( \frac{\varphi_C - \varphi}{\varphi_C} \right)^{-s} \quad \sigma_{eff} = \sigma_m \cdot \left( \frac{\varphi_C - \varphi}{\varphi_C} \right)^{-t} \quad \varphi < \varphi_C \quad \text{éq. 18}$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{1}{\varepsilon_m \cdot (\varphi - \varphi_C)^s} \quad \sigma_{eff} = \sigma_i \cdot \left( \frac{\varphi - \varphi_C}{1 - \varphi_C} \right)^t \quad \varphi > \varphi_C \quad \text{éq. 19}$$

$$\tan \delta_{eff} = \frac{\sigma_{eff}}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{eff}} \quad \text{éq. 20}$$

$$\psi_{eff} = \left[ \frac{180}{\pi} \cdot \tan^{-1}(\tan \delta_{eff}) \right] - 90 \quad \text{éq. 21}$$

Où  $\varepsilon_{eff}$  est la permittivité relative effective du matériau,  $\varepsilon_m$  est la permittivité relative de la matrice,  $\varphi_C$  est le seuil de percolation,  $\varphi$  est la fraction volumique,  $s$  est l'exposant critique lié à la permittivité,  $\sigma_{eff}$  est la conductivité AC effective du matériau (en S/m),  $\sigma_m$  est la conductivité AC de la matrice (en S/m),  $\sigma_i$  est la conductivité AC des inclusions (en S/m),  $t$  est l'exposant critique lié à la conductivité,  $\tan \delta_{eff}$  sont les pertes diélectriques effectives du

matériau,  $f$  est la fréquence d'analyse (en Hz),  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,854187.10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>),  $\Psi_{eff}$  est l'angle de phase effectif du matériau (en °).

Les **équations 18** et **19** ont été utilisées pour réaliser les Fit des données expérimentales tandis que les **équations 20** et **21** ont été utilisées pour recalculer les valeurs de pertes diélectriques et d'angle de phase à partir des Fit, il s'agit alors de simulations.

Les résultats de spectroscopie diélectrique orientent l'estimation du seuil de percolation  $\varphi_c$  entre 2,4%v et 3,0%v pour les (Ni@C)-PyrPS//SU8, à une valeur supérieure à 3,0%v pour les (Co@C)-PyrPS//SU8 et aux alentours de 3,0%v pour les (Cu@C)-PyrPS//SU8 à 5 kHz. La détermination des valeurs des exposants critique se fait à priori à partir des valeurs « universelles » [32], donc avec  $s$  compris entre 0,8 et 1, tout en gardant à l'esprit que ces valeurs peuvent fortement varier [33–35]. Les valeurs utilisées pour réaliser l'ensemble des Fit sont présentées dans le **Tableau 13**.

## 1. Seuil de percolation pour les nanocomposites à base de Ni@C

La recherche du seuil de percolation par Fit des données expérimentale a conduit pour les nanocomposites (Ni@C)-PyrPS//SU8 à la détermination de valeurs distinctes de seuil de percolation  $\varphi_c$  (**Figure 71**). Le Fit sur la permittivité conduit à une estimation de seuil de percolation à 2,944%v qui est en adéquation avec la supposition que nous avons fait à partir des résultats de spectroscopie diélectrique. Le Fit sur la conductivité AC estime quant à lui le seuil de percolation à 0,806%v qui est très éloigné de l'hypothèse initiale et du résultat obtenu avec la permittivité. Les exposant critique pour ces deux Fit ont été définis respectivement à 2,35 et 0,85. L'exposant critique  $t$  de la conductivité respecte les valeurs « universelles » tandis que la valeur de l'exposant critique  $s$  est à la limite de ce qui est retrouvé dans la littérature. Le fait que  $s$  soit en dehors des bornes « universelles » peut indiquer un éloignement au caractère isotrope de la nanostructure présente dans la matrice. Cet état de fait a été validé par les clichés MEB (**Figure 52**) avec la présence d'agglomérats « chapelets » orientés verticalement qui provoquent un effet non négligeable sur le comportement des matériaux. Le comportement capacitif fuiteu a été mis en avant par la spectroscopie diélectrique, et la recherche du seuil de percolation permet de montrer à quel point les défauts d'homogénéité peuvent conduire à un éloignement du comportement idéal théorique.



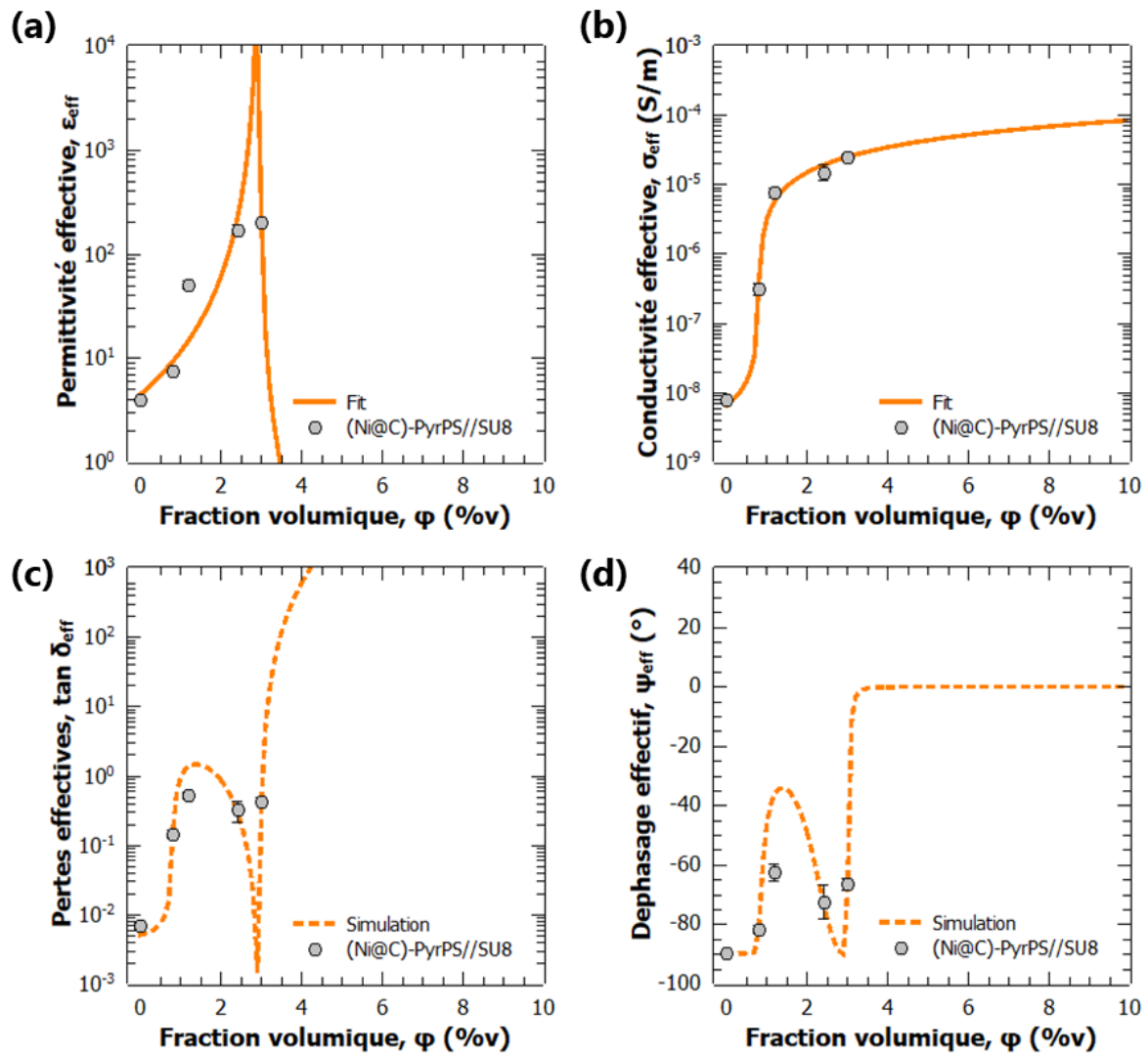
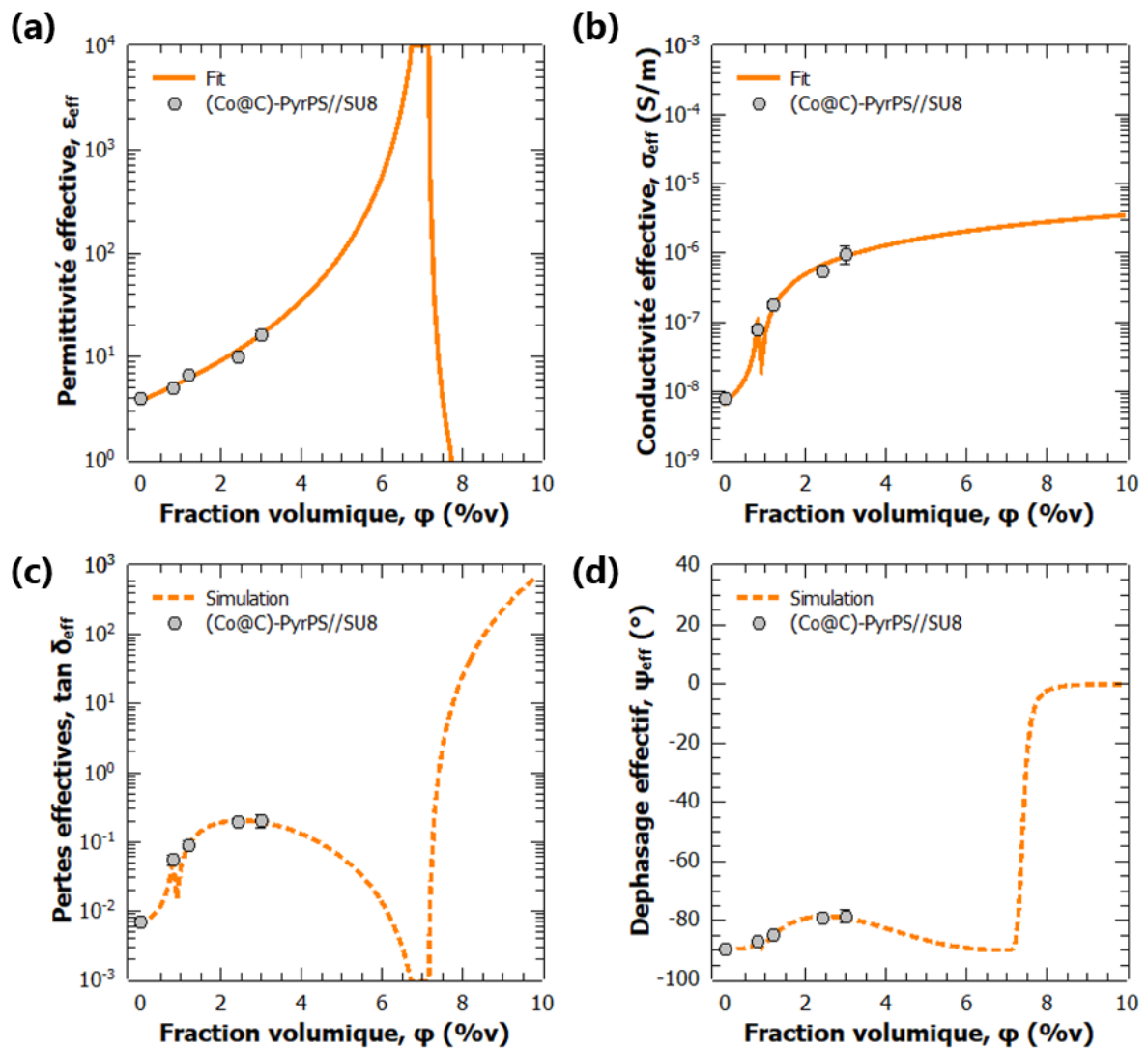


Figure 71 : Application des différentes lois de percolation à 5 kHz et  $\pm_{AC}$  sur (a) la permittivité relative, (b) la conductivité AC, (c) l'angle de phase, (d) les pertes diélectriques pour les formulations à base de Ni@C

Les simulations des pertes diélectriques et de l'angle de phase montrent qu'il semble y avoir un effet de concurrence entre l'accroissement de permittivité et celui de la conductivité. Jusqu'à la « percolation conductive », les valeurs de conductivité augmentent plus rapidement que les valeurs de permittivité, ce qui entraîne une augmentation de  $\tan \delta$  et  $\psi$ . Puis, une fois la percolation conductive dépassée,  $\sigma$  croît plus lentement que  $\epsilon$  provoquant une diminution des pertes diélectriques et de l'angle de phase. Une fois la « percolation de permittivité » atteinte, le ratio conductivité-permittivité s'inverse à nouveau et provoque la ré-augmentation des pertes diélectriques et du déphasage.

## 2. Seuil de percolation pour les nanocomposites à base de Co@C

Suite à la spectroscopie diélectrique, les nanocomposites de (Co@C)-PyrPS//SU8 ont montré un comportement très capacitif pour l'ensemble des formulations étudiées. Il est donc attendu de la part de ces matériaux de présenter un seuil de percolation supérieur à 3,0%v. L'application des différentes formules de la Théorie de la Percolation sur les nanocomposites à base de Co@C conduit à la **Figure 72**.



**Figure 72 :** Application des différentes lois de percolation à 5 kHz et  $\pm 3$  V<sub>AC</sub> sur (a) la permittivité relative, (b) la conductivité AC, (c) l'angle de phase, (d) les pertes diélectriques pour les formulations à base de Co@C

De même que pour les nanocomposites à base de Ni@C, les Fit de la permittivité et de la conductivité ont montré la présence de deux seuils de percolation. La « percolation de

permittivité » est atteinte au taux de charge de 4,000%v tandis que la « percolation conductive » est déterminée à 0,859%v. Ces seuils de percolation sont obtenus avec les exposant critiques respectifs de valeurs 1,15 et 0,94. L'exposant critique  $s$  n'est toujours pas dans les bornes des valeurs « universelles » mais en est proche. La nanostructuration sous forme « d'îlots » (**Figure 54**) des agglomérats de Co@C doit ainsi limiter l'apparition du caractère fuite par sa disposition plus isotrope que les « chapelets ». Comme pour la famille des nanocomposite Ni@C, la permittivité et la conductivité sont aussi en concurrence dans les nanocomposites à base de Co@C mais avec une plus faible intensité.

La réalisation du Fit sur la conductivité s'accompagne d'un décrochage des valeurs entre l'avant et l'après « percolation conductive ». La présence de cette discontinuité laisse entendre que la théorie semi-empirique qu'est la PT ne permet pas d'établir une équation expliquant parfaitement le comportement de nos matériaux et que les valeurs de seuil de percolation obtenu ne sont que des estimations.

### **3. Seuil de percolation pour les nanocomposites à base de Cu@C**

Comme pour les nanocomposites à base de Ni@C et Co@C, les Fit de la permittivité et de la conductivité ont conduit à la détermination de deux seuils de percolations. Le seuil de « percolation de la permittivité » serait ainsi atteint à 3,072%v et celui de la « permittivité conductrice » à 0,838%v avec comme exposant critiques respectifs 0,999 et 1,000 (**Figure 73**). Une fois de plus, deux seuils de percolations sont déterminés par les Fit. Cependant, dans le cas des (Cu@C)-PyrPS//SU8, les deux exposants critiques font partie des valeurs « universelles » contrairement aux deux autres familles de nanocomposites. Cette distinction permet d'établir que la distribution des nanoparticules sous forme de « chapelets » et « d'îlots » observées dans la **Figure 56** produit une isotropie de nanostructure supérieure aux deux autres familles. La présence de « chapelets » dans ces nanocomposites augmente tout de même le comportement résistif, conduisant à un seuil de percolation plus faible que pour les (Co@C)-PyrPS//SU8.

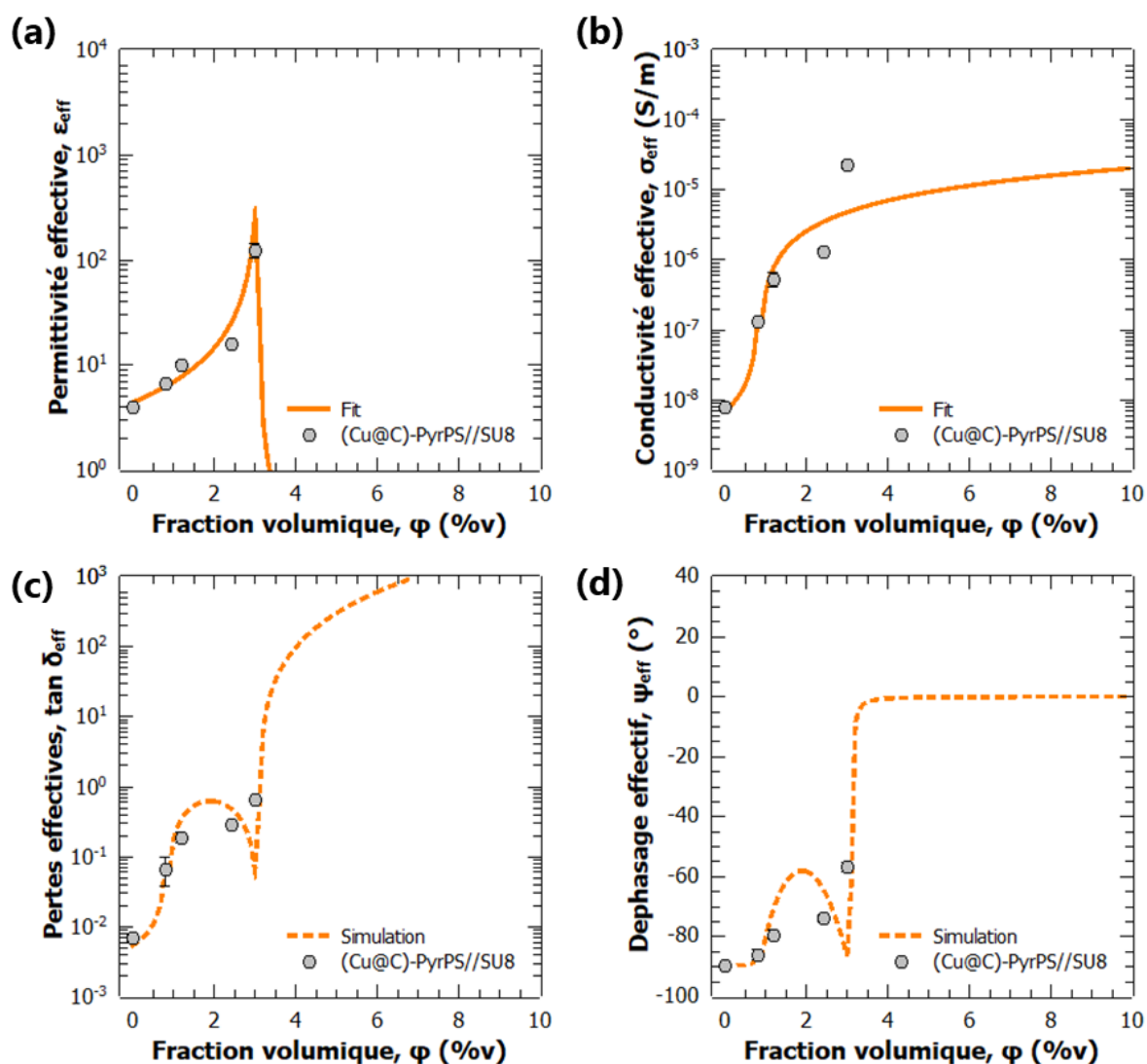


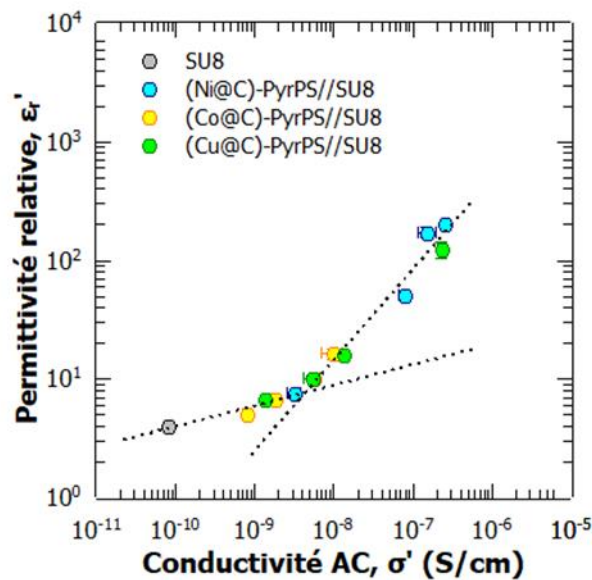
Figure 73 : Application des différentes lois de percolation 5 kHz et  $\pm 3$  V<sub>AC</sub> (a) la permittivité relative, (b) la conductivité AC, (c) l'angle de phase, (d) les pertes diélectriques pour les formulations à base de Cu@C

La Figure 73.a montre un maximum de permittivité pour les (Cu@C)-PyrPS//SU8 bien plus faible que pour les deux autres familles de nanocomposites. Bien qu'il soit presque invisible dans la Figure 73.b, un décrochage s'observe entre les deux équations de conductivité pré et post percolation. Les lois de théorie de percolation ne semblent donc pas pouvoir décrire parfaitement le comportement de ces nanocomposites.

#### 4. Conclusion sur les seuils de percolation

Les modèles de la théorie semi-empirique de la percolation ne sont pas suffisants pour décrire parfaitement le comportement des matériaux produits. Leur utilisation permet

néanmoins d'estimer les seuils de percolation et informe ainsi sur la marge d'amélioration possible pour chacune des familles nanocomposites étudiées. L'utilisation de ces lois de puissance a permis de mettre en avant la présence de deux seuils de percolations. Pour les trois systèmes étudiés il y a toujours la « percolation conductive » à très faible taux de charge (< 1%v) puis la « percolation de permittivité » à lieu. Le seuil de percolation est a priori attendu comme unique cependant l'étude de l'évolution de la permittivité en fonction de la conductivité offre des éléments de réponse (**Figure 74**).



**Figure 74 : Evolution de la permittivité en fonction de la conductivité pour l'ensemble des formulations nanocomposites produites par ultrasonication**

A partir des deux formules de l'équation 18 nous pouvons établir que (équation 22) :

$$\log(\varepsilon_{eff}) \propto \frac{s}{t} \cdot \log(\sigma_{eff}) \quad \text{éq. 22}$$

Où  $\varepsilon_{eff}$  est la permittivité relative effective du matériau,  $\sigma_{eff}$  est la conductivité AC effective du matériau (en S/m),  $s$  est l'exposant critique lié à la permittivité et  $t$  est l'exposant critique lié à la conductivité,

La **Figure 74** montre la présence de deux pentes pour décrire l'évolution des valeurs. Dans un premier temps, à faible taux de charge, la conductivité croît plus que la permittivité puis

l'inverse se produit. Ce changement de comportement peut traduire une modification de nanostructure, avec le taux de charge, non observable par technique d'imagerie classique. Néanmoins l'application des lois de percolations a permis de montrer que seules les (Cu@C)-PyrPS//SU8 peuvent être approchées par l'utilisation d'exposants critique appartenant au domaine des valeurs « universelles » avec  $s$  et  $t$  respectivement à 0,999 et 1,000. Les (Co@C)-PyrPS//SU8 sont estimables avec les valeurs 1,15 et 0,94 tandis que les (Ni@C)-PyrPS//SU8 le sont avec les exposants critiques à 2,35 et 0,85. Les seuils de percolations estimés sur la permittivité ont aussi permis de valider les hypothèses émises lors de l'analyse par spectroscopie diélectrique :  $\varphi_{C_{Ni@C}}$  estimé à 2,944%v (supposé compris entre 2,4%v et 3,0%v),  $\varphi_{C_{Co@C}}$  estimé à 4,000%v (supposé supérieur à 3,0%v) et  $\varphi_{C_{Cu@C}}$  estimé à 3,072%v (supposé aux alentours de 3,0%v).

## CONCLUSION

Ce chapitre a permis de montrer le comportement diélectrique des douze formulations nanocomposites produites suivant la voie de production par ultrasonication, ainsi que pour la formulation produite par « high-shear mixing ». Les formulations à base de Ni@C ont montré une forte dépendance vis-à-vis de la fréquence et du taux de charge. Cette dépendance est bien plus faible dans le cas des nanocomposites à base de Cu@C et quasiment absente dans le cas des nanocomposites à base de Co@C. Ces différences de comportement ont été appuyées par une différence de nanostructuration observable par microscopie électronique. La structure des (Ni@C)-PyrPS//SU8 présente une anisotropie suivant la direction du champ électrique externe, bien plus importante que pour ses deux homologues. L'analyse comparative des douze formulations nanocomposites a permis de définir la (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v comme la meilleure formulation produite car répondant au cahier des charges pour la permittivité ( $> 100$ ) et les pertes diélectriques ( $< 1$ ). Cette formulation se place en challenger des matériaux retrouvés dans la littérature avec un gain important de permittivité par rapport à l'augmentation des pertes diélectriques, mais aussi par rapport à la faible quantité d'inclusions utilisées. La dispersion par cisaillement à haute vitesse s'est révélée efficace pour disperser les nanoparticules de Cu@C dans la matrice visqueuse qu'est la SU8™, assurant une homogénéité supérieure à ce qui a été observé par la méthode d'ultrasonication. Le matériau nanocomposite produit par cette méthode a montré un caractère capacitif supérieur, avec de plus faibles pertes diélectriques et valeurs de permittivité que son alter égo produit par ultrasonication. Néanmoins ces modifications de comportement peuvent être imputées en parti aux bulles d'airs présentes dans la matrice et pouvant altérer la propagation du champ électrique au sein du matériau. La méthode de dispersion par cisaillement à haute vitesse doit être améliorée pour pouvoir rivaliser avec la méthode de dispersion par ultrasonication. Enfin, deux seuils de percolation ont pu être estimés pour chaque famille nanocomposite. L'origine des deux seuils de percolation provient d'un effet de concurrence entre l'incrément de la permittivité et de celui de la conductivité. Cela a conduit aux seuils de 0,806%v et 2,944%v pour les composites à base de Ni@C, 0,859%v et 4,000%v pour ceux à base de Co@C, 0,838%v et 3,072%v pour ceux à base de Cu@C. On note néanmoins que l'augmentation de permittivité est intrinsèquement corrélée à l'augmentation de conductivité, ce qui risque d'être problématique pour la tenue en tension.

## **CHAPITRE IV – Tenue sous haute tension de couches minces nanocomposites CMO Métal/Polymère et mécanismes de conduction**

La spectroscopie diélectrique a permis de définir le comportement des matériaux nanocomposites à basse fréquence et a montré une formulation nanocomposite respectant le cahier des charges de permittivité et des pertes diélectriques. Cependant, ce même cahier des charges établit que le matériau doit soutenir une tension de 800 V. Les formulations doivent donc être mesurées à haute tension de sorte à définir la tension maximum d'utilisation optimale et la tension de claquage. Compte tenu de l'épaisseur de nos films, 15  $\mu\text{m}$  à 22  $\mu\text{m}$ , les valeurs de champ électriques ciblés sont comprises entre 0,53 MV/cm et 0,32 MV/cm. L'ensemble des formulations nanocomposites ont été étudiées sous haute tension afin d'observer l'impact du taux de charge et de la forme des agglomérats sur ces deux valeurs de tension recherchées. Les mesures ne se déroulent pas sous champ électrique AC mais sous champ purement DC ou sous champ combinant DC et AC. Ce dernier, alliant champ continu et alternatif permet d'atteindre de hautes tensions tout en permettant de conserver un signal complexe, conduisant ainsi à des valeurs d'impédance complexe. Les mesures de Capacité en fonction de la tension sont donc réalisées sous ce champ électrique DC+AC et sert à établir la tension optimale d'utilisation. Ces mesures permettent aussi de définir les variations de permittivité et de pertes diélectriques avec la tension et le taux de charge, ainsi que mettre en évidence les mécanismes de conduction. Le champ purement DC est ensuite utilisé pour établir les la tension de claquage.

### **I. Mesures Capacité – Tension (C - V) : Détermination de la gamme de champ électrique d'utilisation optimale**

Ces mesures permettent dans un premier temps de vérifier les résultats obtenus avec la spectroscopie diélectrique. En effet, en fixant  $V_{DC}$  proche de zéro avec un  $V_{AC}$  de 3 V et la fréquence à  $5.10^3$  Hz les conditions sont très proches de celles utilisées lors de la spectroscopie diélectrique. Cette étape permet de vérifier la concordance des mesures et permet de s'assurer de la bonne mise en place de la technique. Les mesures de permittivité et de pertes



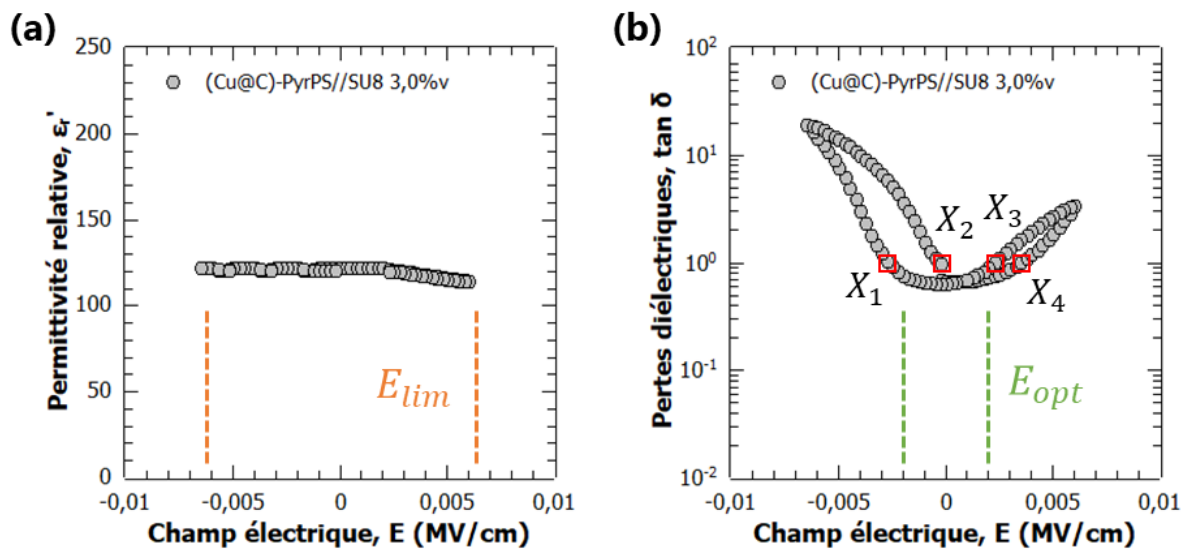
diélectriques obtenues par impédancemétrie isochrone sont présentées dans le **Tableau 15** ci-dessous.

**Tableau 15 : Comparaison des valeurs de permittivité et de pertes diélectriques sous  $\pm 3 V_{AC}$  à 5 kHz, mesurée par impédance isochrone et spectroscopie diélectrique**

		Impédancemétrie isochrone		Spectroscopie diélectrique	
		$\epsilon_r'$	$\tan \delta$	$\epsilon_r'$	$\tan \delta$
<b>(Ni@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	7,623	0,255	7,496 ( $\pm 0,38$ )	0,148 ( $\pm 0,02$ )
	<b>1,2%v</b>	51,560	0,498	51,365 ( $\pm 4,46$ )	0,526 ( $\pm 0,06$ )
	<b>2,4%v</b>	160,52	0,517	172,157 ( $\pm 17,53$ )	0,325 ( $\pm 0,11$ )
	<b>3,0%v</b>	220,385	0,463	201,440 ( $\pm 4,01$ )	0,439 ( $\pm 0,04$ )
<b>(Co@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	5,108	0,057	5,016 ( $\pm 0,08$ )	0,055 ( $\pm 0,01$ )
	<b>1,2%v</b>	6,385	0,076	6,784 ( $\pm 0,17$ )	0,091 ( $\pm 0,01$ )
	<b>2,4%v</b>	9,034	0,430	9,943 ( $\pm 0,32$ )	0,199 ( $\pm 0,02$ )
	<b>3,0%v</b>	19,020	0,341	16,455 ( $\pm 1,70$ )	0,202 ( $\pm 0,04$ )
<b>(Cu@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	7,615	0,123	6,697 ( $\pm 0,27$ )	0,068 ( $\pm 0,03$ )
	<b>1,2%v</b>	12,428	0,292	10,046 ( $\pm 0,62$ )	0,190 ( $\pm 0,03$ )
	<b>2,4%v</b>	15,612	0,402	15,920 ( $\pm 0,59$ )	0,289 ( $\pm 0,02$ )
	<b>3,0%v</b>	122,102	0,706	123,669 ( $\pm 19,85$ )	0,656 ( $\pm 0,04$ )

Les résultats ne présentent pas de différence significative de valeurs de permittivités ou de pertes diélectriques à très faible tension DC et confirment le comportement des matériaux mesurés en spectroscopie diélectrique.

L'analyse par impédance isochrone permet de définir deux gammes de tension ou champ électrique, par établissement de la valeur « d'overflow » (fournie par l'équipement et véritable boîte noire). La première gamme est nommée gamme limite et correspond à la tension maximum que peut soutenir le matériau sans présenter aucune détérioration. Cette gamme est définie directement par la valeur de « l'overflow ». La deuxième gamme est la gamme d'utilisation optimale, correspondant à la gamme de tension comprise dans la gamme limite pour laquelle les pertes diélectriques ne dépassent pas la valeur seuil de 1. La **Figure 75** présente les différentes bornes appliquées sur la formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produite par ultrasonication.



**Figure 75 : Spectres d'impédancemétrie isochrone de la formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produite par ultrasonication montrant les variations de (a) permittivité, (b) de pertes diélectriques avec le champ électrique DC+AC**

Les deux spectres, et plus particulièrement le spectre des pertes diélectriques, montrent que les mesures ne sont pas symétriques. Ce phénomène est observable sur l'ensemble des formulations nanocomposites produites (**Annexe 3**). Cela s'explique par la nature de nos matériaux. En effet, les capacités étudiées sont des capacités Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS) et non Métal-Isolant-Métal (MIM), la propagation des électrons varie donc suivant l'électrode. Les valeurs de bornes de gamme limite sont ainsi déterminées comme la moyenne

entre les absolus de la plus grande valeur de tension négative supportée et la plus grande valeur de tension positive supportée. Les bornes de gamme optimale d'utilisation sont définies quant à elle par l'équation suivante (équation 23) :

$$E_{opt} = \frac{|X_1| + |X_2| + |X_3| + |X_4|}{4} \quad \text{éq. 23}$$

Où  $|X_1|$ ,  $|X_2|$ ,  $|X_3|$ ,  $|X_4|$ , sont les valeurs absolues de champ électrique (en MV/cm) pour lesquelles  $\tan \delta$  est égal à 1.

Les mêmes principes de déterminations ont été appliqué aux valeurs de tension DC. Ainsi, l'ensembles des valeurs de  $V_{lim}$ ,  $E_{lim}$ ,  $V_{opt}$  et  $E_{opt}$  sont répertoriées dans le **Tableau 16** ci-dessous.

**Tableau 16 : Détermination de la tension et champ électrique limite ainsi que de la tension et champ électrique optimum pour l'ensembles des formulations nanocomposites produites par ultrasonication**

		$V_{lim}$ (V)	$E_{lim}$ (MV/cm)	$V_{opt}$ (V)	$E_{opt}$ (MV/cm)
<b>(Ni@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	130,06	0,0859	74,11	0,0489
	<b>1,2%v</b>	6,03	0,0036	3,60	0,0022
	<b>2,4%v</b>	3,56	0,0021	2,58	0,0014
	<b>3,0%v</b>	3,01	0,0015	2,37	0,0011
<b>(Co@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	179,97	0,1195	179,97	0,1195
	<b>1,2%v</b>	44,60	0,0250	34,79	0,0195
	<b>2,4%v</b>	18,07	0,0085	3,24	0,0015
	<b>3,0%v</b>	6,07	0,0028	4,31	0,0020
<b>(Cu@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	51,07	0,0341	51,07	0,0341
	<b>1,2%v</b>	30,06	0,0183	20,72	0,0126
	<b>2,4%v</b>	20,04	0,0135	6,80	0,0046
	<b>3,0%v</b>	9,04	0,0063	2,88	0,0020

La première chose qui peut être notée est l'éloignement à la valeur recherchée par le cahier des charges, pour l'ensembles des formulations nanocomposites. En effet, nous visions des matériaux de 15  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pouvant soutenir 800 V, ce qui représente un champ électrique compris entre 0,53 MV/cm et 0,32 MV/cm respectivement. La plus haute valeur de  $E_{lim}$  mesurée est obtenue pour la formulation (Co@C)-PyrPS//SU8 0,8%v avec une valeur de 0,1195 MV/cm. De plus, l'augmentation du taux de charge provoque constamment une diminution de  $E_{lim}$ , quelle que soit la famille nanocomposite étudiée. Cette diminution ne semble cependant pas directement proportionnelle au taux de charge. En effet, les valeurs de  $E_{lim}$  pour les formulations à base de Ni@C changent de  $8,59.10^{-2}$  MV/cm à  $3,6.10^{-3}$  MV/cm entre la formulation à 0,8%v et celle à 1,2%v, mais diminue à  $2,1.10^{-3}$  MV/cm lorsque le taux de charge augmente à 2,4%v. Ce phénomène peut aussi s'observer pour les formulations à base de Co@C mais avec une réduction plus faible de  $E_{lim}$  changeant de  $11,95.10^{-2}$  MV/cm à  $2,50.10^{-2}$  MV/cm. La famille des nanocomposites à base de Cu@C quant à elle ne présente pas cette forte réduction de  $E_{lim}$  entre la formulation à 0,8%v et celle à 1,2%v. Ces différences de comportement avec la tension doivent être liées aux différences de nanostructures entre les différentes familles nanocomposites.

L'impact de la nanostructure peut aussi se constater par les variations de permittivité et des pertes diélectriques avec la tension. Le **Tableau 17** regroupe les valeurs de  $\epsilon_r'$  et  $\tan \delta$  aux borne négative, positive et à 0 V<sub>DC</sub> pour chaque formulation nanocomposite.

Au très faible taux de charge de 0,8%v les trois familles de nanocomposites ne présentent pas de variation significative de  $\epsilon_r'$  avec la tension. Par contre, les pertes diélectriques augmentent avec la tension. L'application d'un champ DC influe ainsi sur l'augmentation du caractère résistif des matériaux percolatifs en imposant un sens de polarisation, altérant la circulation des électrons dans le matériau. De plus une structuration sous un seul type d'agglomérats favorise l'apparition du caractère résistif. En effet, les formulations de Co@C avec leurs agglomérats « îlots » voient leur comportement résistif drastiquement augmenter avec la tension lorsque le taux de charge dépasse 0,8%v. Il en va de même pour les formulations à base Ni@C et leurs agglomérats « chapelets ». Les formulations à base de Cu@C, composées « d'îlots » et de « chapelets » montrent des valeurs plus importantes de pertes diélectriques que les deux autres familles mais pour des tensions appliquées bien plus élevées.

Tableau 17 : Valeurs de permittivité relative et pertes diélectriques aux bornes limites de tension et à 0 V<sub>DC</sub> 5 kHz pour l'ensemble des formulations nanocomposites produites par ultrasonication

			$-E_{lim}$	0	$+E_{lim}$
(Ni@C)-PyrPS//SU8	0,8%v	$\epsilon_r'$	7,526	7,623	7,633
		$\tan \delta$	1,7238	0,2555	1,7654
	1,2%v	$\epsilon_r'$	21,024	51,560	39,635
		$\tan \delta$	6,1805	0,4997	1,4399
	2,4%v	$\epsilon_r'$	142,453	160,523	153,475
		$\tan \delta$	3,8535	0,5174	0,6513
	3,0%v	$\epsilon_r'$	209,382	220,385	201,293
		$\tan \delta$	1,0092	0,4626	1,6553
(Co@C)-PyrPS//SU8	0,8%v	$\epsilon_r'$	5,116	5,108	5,115
		$\tan \delta$	0,1765	0,0570	0,1722
	1,2%v	$\epsilon_r'$	6,327	6,385	6,385
		$\tan \delta$	1,3007	0,0768	1,1040
	2,4%v	$\epsilon_r'$	10,089	9,034	9,427
		$\tan \delta$	4,4467	0,4307	4,4179
	3,0%v	$\epsilon_r'$	16,245	19,020	17,032
		$\tan \delta$	2,8543	0,3409	1,1558
(Cu@C)-PyrPS//SU8	0,8%v	$\epsilon_r'$	7,512	7,615	7,523
		$\tan \delta$	0,5676	0,1230	0,4992
	1,2%v	$\epsilon_r'$	9,714	12,428	11,115
		$\tan \delta$	2,2954	0,2922	1,5269
	2,4%v	$\epsilon_r'$	14,513	15,612	14,834
		$\tan \delta$	7,3394	0,4020	3,6519
	3,0%v	$\epsilon_r'$	122,634	122,102	114,481
		$\tan \delta$	19,1249	0,7065	3,4174

La présence de ces deux types d'agglomérats et d'une distribution potentiellement plus homogène permet de réduire les accumulations de charges localement, favorisant la conservation d'un comportement capacitif. L'agencement des particules dans la matrice doit

aussi permettre de réduire le comportement fuité des formulations de Cu@C par rapport à leurs alter égo à base de Ni@C et Co@C. Une fois de plus, la formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v montre qu'elle possède le plus grand potentiel de toutes les formulations fabriquées, en ayant une gamme de tension limite plus grande que pour les formulation aux taux de charge de 2,4%v et 3,0%v à base de Ni@C et de Co@C. De plus, la permittivité diélectrique de cette formulation varie peu avec la tension mais est cependant accompagnée d'une gamme de tension optimale faible et améliorable.

La formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produite par Cisaillement, la (Cu@C)\*Cisaillement, avait montré une dispersion semblant la plus homogène de toutes les formulations et devrait donc permettre de soutenir une tension plus élevée tout en maîtrisant les pertes diélectriques.

**Tableau 18 : Tableau comparatif des gammes de tension limite et optimum d'utilisation pour les nanocomposites (Cu@C)\*Ultrason et (Cu@C)\*Cisaillement à 5 kHz**

	$V_{lim}$ (V)	$E_{lim}$ (MV/cm)	$V_{opt}$ (V)	$E_{opt}$ (MV/cm)
<b>(Cu@C)*Ultrason</b>	9,04	0,0063	2,88	0,0020
<b>(Cu@C)*Cisaillement</b>	9,97	0,0037	4,88	0,0018

La comparaison de la (Cu@C)\*Cisaillement à la (Cu@C)\*Ultrason (**Tableau 18**) montre que le nanocomposite produit par cisaillement à haute vitesse présente un  $E_{lim}$  inférieur à celui de la formulation (Cu@C)\*Ultrason. Les bulles d'air piégées dans la matrice doivent provoquer des modifications de propagation de champ électrique favorisant l'apparition de courants de fuite. Cependant les valeurs de  $E_{opt}$  sont très proches pour ces deux formulations nanocomposites, les défauts provoqués par les bulles étant compensés par une meilleure distribution des nanoparticules.

Le nanocomposite produit par cisaillement présente aussi de faibles variations de permittivité en fonction du champ électrique externe appliqué (**Figure 76.a**). Du point de vue des pertes diélectriques (**Figure 76.b**) les deux formulations sont équivalentes sur la totalité de  $E_{lim}$  supporté par la (Cu@C)\*Cisaillement. Les deux formulations présentant le même taux de charge en nanoparticules, la différence de comportement doit être causée par la plus grande

rugosité de surface du nanocomposite produit par cisaillement ainsi que par la présence de bulles.

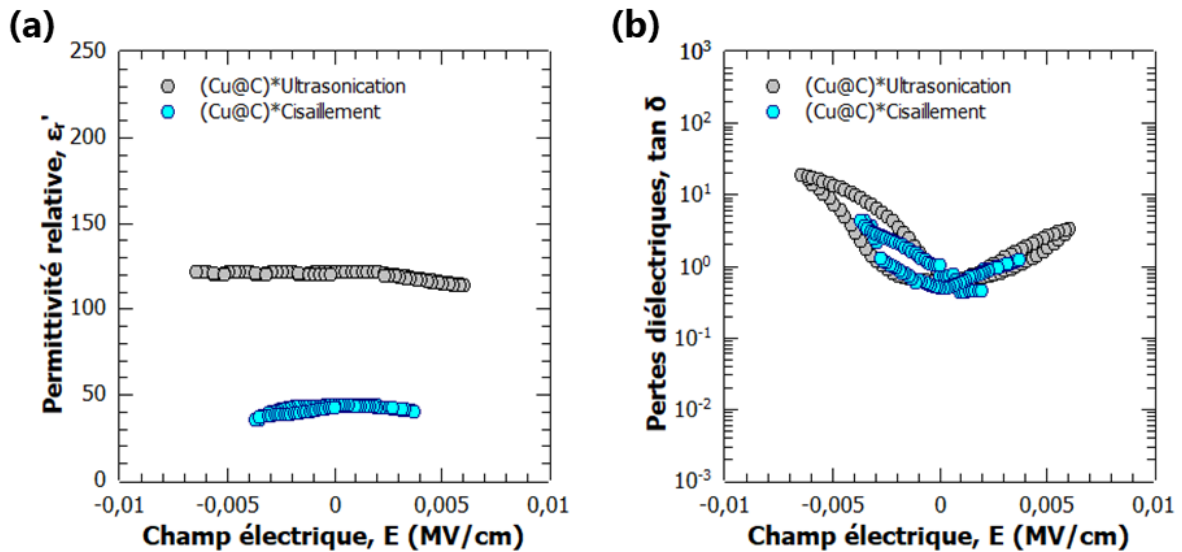


Figure 76 : Comparaison des comportements diélectrique sous tension variable des composites (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produits par ultrasonication et cisaillement haute vitesse avec (a) les variations de permittivité, (b) les variations de pertes diélectriques à 5 kHz

Afin d'avoir plus d'éléments de compréhension sur le comportement de chacun des nanocomposites, l'analyse de la variation du courant en fonction de la tension peut être bénéfique. En effet, suivant le phénomène de conduction présent dans les matériaux, différentes considérations peuvent être faites. De plus, ces analyses permettent de définir la dernière limite physique d'importance pour nos matériaux, à savoir le champ de claquage  $E_b$ .

## II. Mesures Courant – Tension (I – V) : détermination des mécanismes de conduction électrique et du champ de claquage $E_b$

La mesure du passage du courant en fonction de la tension appliquée permet, par analyse graphique, de déterminer les mécanismes de conduction électrique ayant lieu au travers des matériaux. Compte tenu de la nature hétérogène percolative de nos systèmes, la tension appliquée sur les matériaux joue un rôle important dans la mobilité des charges électriques. Suivant les travaux de différentes équipes de recherches, les données I – V peuvent être

transformées afin de permettre une détermination graphique et mathématique de différents phénomènes de conduction probables.

Dans un second temps, ces mesures permettent de vérifier le dernier point du cahier des charges qu'est le champ de claquage des nanocomposites. Pour le respecter, les formulations devraient soutenir une tension de 800 V soit un  $E_b$  compris entre 0,53 MV/cm et 0,32 MV/cm pour des épaisseurs de film comprises entre 15  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ . Cependant les mesures C – V ont montré que la plus haute valeur de  $V_{lim}$  est de 180 V, pour un  $E_{lim}$  de 0,1195 MV/cm, pour la formulation (Co@C)-PyrPS//SU8 0,8%v. Cette partie du cahier ne peut probablement pas être atteinte dans les conditions de production actuelle. Compte tenu des valeurs de  $V_{lim}$  (**Tableau 16** et **Tableau 18**), les mesures I – V sont ainsi réalisées sur « Keithley 2400 » pouvant fournir au maximum 200 V<sub>DC</sub>. Toutes les formulations présentent un  $V_{lim}$  inférieur à 180 V<sub>DC</sub>, le champ de claquage doit être atteignable pour toutes. De ce fait, la limitation de tension du « Keithley 2400 » ne représente pas une contrainte.

### **1. Détermination des mécanismes de conceptions se déroulant au sein des nanocomposites percolatifs sous $E_{lim}$**

Cette analyse se base sur les travaux de Zhang *et al.* [71] ainsi que de Ikuno *et al.* [72]. Ces deux équipes ont montré des méthodes mathématiques de détermination des phénomènes de conduction. La méthode de Zhang *et al.* consiste à considérer trois modes possibles de conduction : la conduction par contact ohmique, la conduction saltatoire et la conduction par émission Fowler-Nordheim. Pour avoir lieu, la conduction par contact ohmique nécessite qu'un métal soit en contact avec un semi-conducteur. Les nanocomposites étudiés sont composés de nanoparticules métal@carbone déposée sur un wafer semi-conducteur de Si. De ce fait la probabilité de contact entre ces deux éléments est négligeable, tout comme la possibilité de conduction par contact ohmique.

Le deuxième type de conduction possible, la conduction saltatoire, est un mécanisme indépendant du temps mais dépendant de la température. Cette conduction a lieu lorsque les niveaux énergétiques dans la matière condensée sont délocalisés et que l'énergie thermique est suffisante pour permettre une mobilité des électrons [73]. La distance que peuvent ainsi parcourir les électrons dépend de l'agitation thermique qu'ils présentent. L'équipe de Zhang



*et al.* présente ainsi que des phénomènes de conduction saltatoire ont lieu lorsque la densité de courant suit l'équation suivante (**équation 24**) :

$$J = A_H \cdot \sinh(B_H \cdot E) \quad \text{éq. 24}$$

avec

$$A_H = 2 \cdot n \cdot q \cdot \lambda \cdot \nu \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B \cdot T}}$$

$$B_H = \frac{\lambda \cdot q}{2 \cdot k_B \cdot T}$$

Où  $J$  est la densité de courant ( $A/m^2$ ),  $n$  la concentration en électron,  $q$  la charge électrique d'un électron ( $-1,602 \cdot 10^{-19}$  C),  $\lambda$  la distance de saut (en m),  $\nu$  la fréquence de tentative de saut (en Hz),  $E_a$  l'énergie d'activation (J/mol),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.380649 \cdot 10^{-23}$  m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>),  $T$  la température absolue (K) et  $E$  le champ électrique (en MV/m). Lorsque la densité de courant suit cette équation, les électrons se déplacent de trous en trous leur permettant de traverser la matière isolante. Cette mobilité étant liée à l'agitation thermique, la conduction saltatoire permet un déplacement sur de faibles distances.

Enfin le troisième mode de conduction possible, l'émission Fowler-Nordheim, est un mécanisme probabiliste faisant intervenir la physique quantique. Les électrons se comportent ainsi comme des ondes ayant un coefficient de transmission et un coefficient de réflexion lorsqu'ils changent de milieu. Le coefficient de transmission traduit ainsi la probabilité d'un électron de traverser une barrière que la physique considérerait comme infranchissable. Ce mécanisme a lieu lorsqu'un champ électrique externe est appliqué, induisant une certaine « perméation » du solide vis-à-vis du flux d'électrons. Zhang *et al.* ont défini que l'émission Fowler-Nordheim peut avoir lieu dans un milieu si la densité de courant suit la fonction suivante (**équation 25**) :

$$J = A_{FN} \cdot E^2 \cdot e^{-\frac{B_{FN}}{E}} \quad \text{éq. 25}$$

Où  $J$  est la densité de courant ( $A/m^2$ ),  $A_{FN}$  un facteur (en  $A/V^2$ ),  $B_{FN}$  est une constante liée à la barrière énergétique (MV/m) et  $E$  le champ électrique (en MV/m).

Tout comme la conduction saltatoire, la conduction par émission Fowler-Nordheim permet aux électrodes de traverser des milieux qu'ils ne devraient pas pouvoir. Cependant, la conduction Fowler-Nordheim diffère aussi de la conduction saltatoire de par l'origine du déplacement des

charges électriques. En effet, dans le mécanisme Fowler-Nordheim le mouvement des électrons est induit par le champ électrique et non issu de l'agitation thermique. De fait, les phénomènes Fowler-Nordheim s'observent suite à l'application d'un champ électrique de plus haute intensité qu'à ceux où la conduction saltatoire s'observe. La conséquence principale de cette différence de fonctionnement est une plus grande distance parcourable par les électrons suivant l'effet F-N.

Ikuno *et al.* ont montré que le déplacement des électrons à travers des nano-feuillets de Si greffés par des molécules isolantes se réalise par effet tunnel suivant l'approximation de Simmons [74]. L'approximation de Simmons décrivant la probabilité d'effet tunnel lorsqu'un système est constitué de deux électrodes de nature identiques sont séparées par une fine couche isolante. A partir de cette approximation, Ikuno *et al.* établissent que les électrons peuvent se déplacer via effet tunnel direct ou par effet tunnel Fowler-Nordheim. Afin de distinguer les deux modes de conduction, l'équipe présente une méthode d'analyse mathématique et graphique. Les données  $I - V$  doivent être transformées en  $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{V}$ . Cette méthode met en avant une valeur minimum de  $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$  donnant une valeur de tension de transition  $V_{trans}$  entre les deux mécanismes. Les deux régimes de conduction deviennent alors différenciables en répondant aux critères suivants :

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto \begin{cases} \ln\left(\frac{1}{V}\right) & \text{Tunnel Direct} & (V < V_{trans}) \\ -\left(\frac{1}{V}\right) & \text{Tunnel Fowler-Nordheim} & (V > V_{trans}) \end{cases}$$

Les deux régimes se présentent alors comme dans la **Figure 77** ci-dessous.

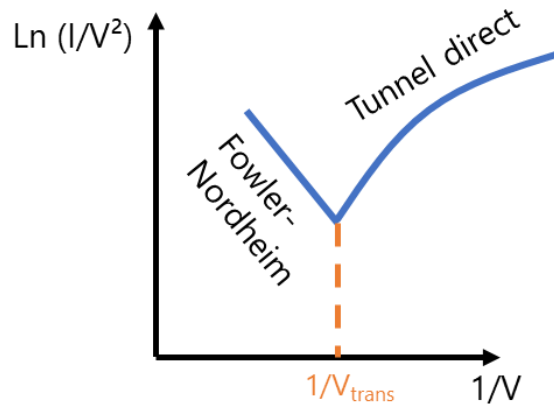


Figure 77 : Schéma de la différenciation du mode de conduction par effet tunnel direct ou Fowler-Nordheim lors de représentation graphique de  $\ln(I/V^2) = f(1/V)$

Dans notre système l'approximation de Simmons, et donc la simplification par Ikuno *et al.*, peut s'appliquer en considérant que le déplacement des électrons se déroule entre les nanoparticules. Ainsi, le système correspond à deux nanoparticules fonctionnalisées et séparées par la résine SU8™. Afin de s'affranchir des différences d'épaisseur de film ainsi que d'électrodes, les résultats  $I - V$  sont transformés en  $\ln(J/E^2)$  en fonction de  $1/E$ .

Cette représentation des variations de courant avec la tension pour la formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produite par ultrasonication est montrée en Figure 78, les autres courbes étant présentées en Annexe 4.

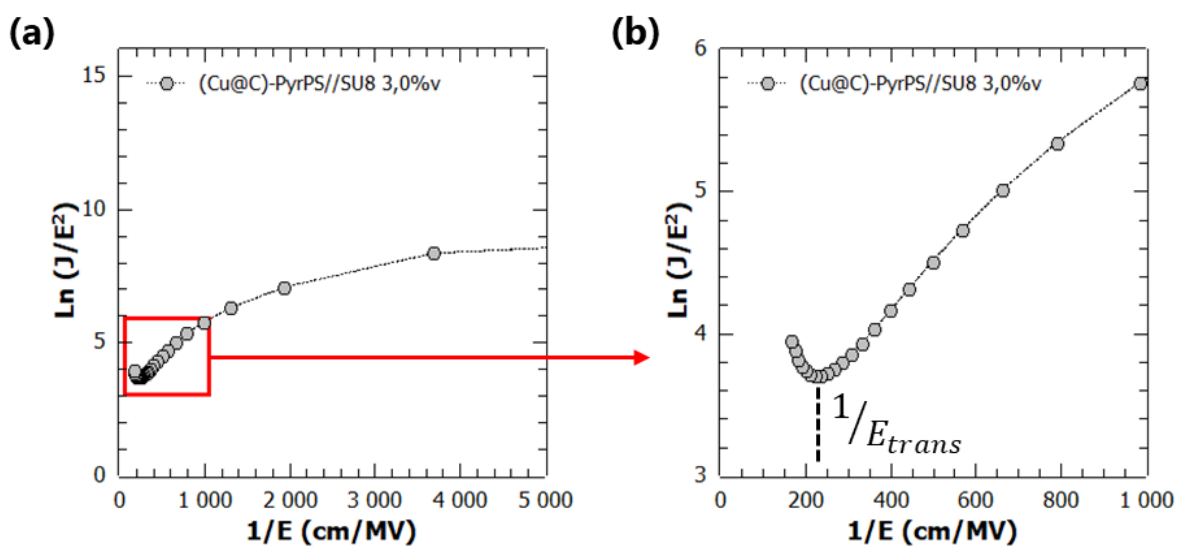


Figure 78 : Spectre  $I - V$  du nanocomposite (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v servant à mettre en avant les mécanismes de conduction par effet tunnel

La courbe représentative de la formulation à base de Cu@C au taux de charge de 3,0%v montre bien la présence de deux régimes : une variation linéaire et donc directement proportionnelle à  $1/E$ , puis une variation en cloche proportionnelle à un logarithme. Les deux phénomènes de conduction par effet tunnel ont donc lieu dans ce nanocomposite. De plus, à haute valeur de champ électrique donc à faible  $1/E$ , aucun plateau de valeur n'est observé indiquant une absence de conduction ohmique à « haute » tension. De ces trois comportements, la conduction ohmique est absente à « haute » tension pour l'ensemble des formulations nanocomposites produites par ultrasonication. La conduction par effet tunnel direct a aussi lieu dans l'ensemble des formulations mais la conduction par effet Fowler-Nordheim n'apparaît pas dans les formulations de (Co@C)-PyrPS//SU8 à plus de 0,8%v. Cette observation n'est pas suffisante en elle-même pour définir que les formulations nanocomposites à base de Co@C avec des taux de charge supérieurs à 0,8%v ne peuvent présenter de conduction par effet tunnel Fowler-Nordheim. Cependant cette absence permet d'affirmer que pour des valeurs de tension inférieures à leurs  $V_{lim}$  respectives seule la conduction par effet tunnel peut avoir lieu pour ces formulations. A partir des différents spectres nous avons pu établir les valeurs de  $1/E_{trans}$  ainsi que  $E_{trans}$  pour chacune des formulations nanocomposites. Ces valeurs de transitions sont répertoriées dans le **Tableau 19** ci-dessous.

La transition de conduction tunnel direct à conduction tunnel Fowler-Nordheim se déroule à des valeurs de champ électrique plus faible à mesure que le taux de charge en particules augmente. La nanostructure impacte directement la mise en place de cette conduction tunnel. En effet, dans le cas de la (Co@C)-PyrPS//SU8 1,2%v un champ électrique de 0,0250 MV/cm ne permet pas l'application d'émission Fowler-Nordheim alors que cela est le cas pour la (Ni@C)-PyrPS//SU8 1,2%v à 0,0021 MV/cm et la (Cu@C)-PyrPS//SU8 1,2%v à 0,0093 MV/cm. La quantité d'agglomérats « chapelets » dans la structure favorise ainsi la conduction Fowler-Nordheim. Casser ces agglomérats doit ainsi conduire à une augmentation de  $E_{trans}$ .

Tableau 19 : Valeurs de champ électrique de transition entre effet tunnel direct et effet tunnel Fowler-Nordheim pour chaque formulation nanocomposite produite par ultrasonication

		$1/E_{trans}$ (cm/MV)	$E_{trans}$ (MV/cm)
<b>(Ni@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	49,09	0,0204
	<b>1,2%v</b>	472,80	0,0021
	<b>2,4%v</b>	868,52	0,0012
	<b>3,0%v</b>	787,95	0,0013
<b>(Co@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	14,99	0,0667
	<b>1,2%v</b>	40	0,0250
	<b>2,4%v</b>	120,25	0,0083
	<b>3,0%v</b>	381,69	0,0026
<b>(Cu@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	62,01	0,0161
	<b>1,2%v</b>	107,90	0,0093
	<b>2,4%v</b>	174,91	0,0057
	<b>3,0%v</b>	221,89	0,0045

Le cas de la formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produite par cisaillement est assez particulier car il ne répond pas exactement suivant les modèles d'effets tunnel direct et Fowler-Nordheim (**Figure 79**). Contrairement à la formulation produite par ultrasonication, les valeurs de  $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$  de la formulation produite par cisaillement montrent de fortes variations ponctuelles.

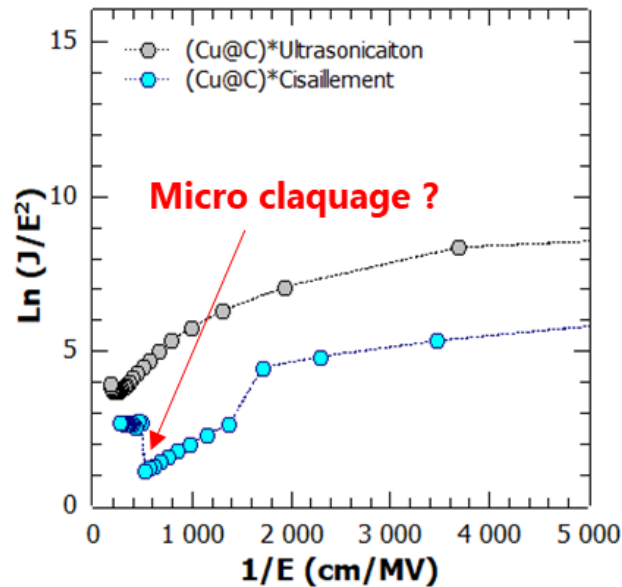


Figure 79 : Spectres I -V des nanocomposite (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v préparé par ultrasonication et cisaillement pour mettre en avant les mécanismes de conduction par effet tunnel

Dans cette situation il est impossible de définir s'il y a un réel minimum local traduisant la présence d'un  $E_{trans}$  ou s'il s'agit d'un micro claquage du matériau. Cependant, compte tenu de la forme global de la courbe, le matériau semble être soumis à la conduction par effet tunnel direct. La conduction par effet tunnel Fowler-Nordheim ne peut pas, par contre, être avérée ou infirmée. L'impact des bulles d'air sur la propagation du champ électrique est tel que de nombreux effets parasites peuvent s'observer.

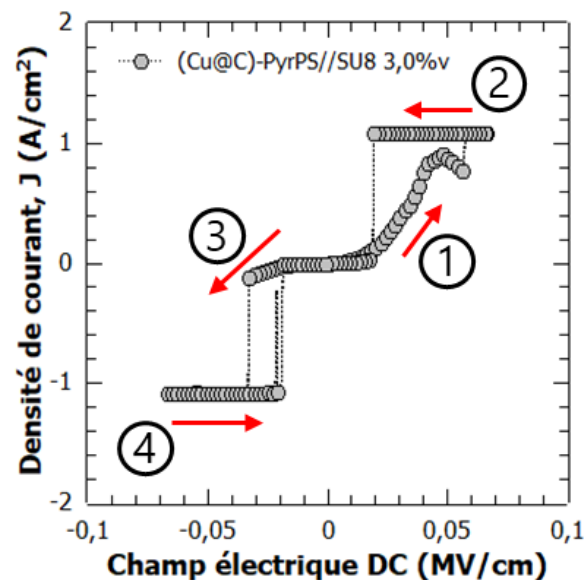
La détermination des mécanismes de conduction pour chaque formulation étant faite, il reste à estimer la valeur de champ de claquage  $E_b$  pour chaque formulation. Pour cela un champ électrique purement DC est augmenté jusqu'à rupture ou bien jusqu'à la valeur maximum de tension de l'équipement.

## 2. Détermination du champ de claquage $E_b$

Dans le même esprit que pour les mesures C – V, les valeurs de tension sont transformées en valeurs de champ électrique appliqué afin de faciliter la comparaison. De même, afin de s'affranchir des différences de tailles des électrodes d'or, les valeurs de courant sont transformées en valeurs de densités de courant  $J$ . La réalisation des mesures a cependant été accompagnée de problèmes techniques. Pour certaines formulations le software utilisé lors des

mesures n'autorisait pas de continuer la rampe après rupture du matériau et fournissait un fichier vide. Cette section va donc déterminer le champ électrique DC maximum, vérifiable graphiquement, que peuvent soutenir les matériaux.

Les résultats obtenus pour la (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v sont présentés dans la **Figure 80**, les autres formulations sont présentées dans l'**Annexe 5**.



**Figure 80** : Spectre J – E de la formulation (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v servant à définir le champ de claquage  $E_b$

Pour cette formulation nanocomposite, l'augmentation de champ électrique s'accompagne d'un incrément de densité de courant jusqu'à un maximum puis diminue. La densité de courant augmente par la suite de façon abrupte avant de demeurer à une valeur stable lors de la descente en tension. Cette valeur fixe de densité de courant n'est pas liée à la compliance de courant de la mesure et doit ainsi dépendre de mécanismes internes. Le spectre ne montre aucun effet de rupture diélectrique complète du matériau. En effet, lors d'une rupture complète le matériau devrait présenter uniquement une valeur nulle de densité de courant suite à la rupture du matériau, quelle que soit la tension appliquée. Or, durant l'expérimentation de multiples ruptures de surface ont pu être constatées tout au long de l'hystérésis. La première « rupture » non visible du matériau doit avoir lieu à  $4,80 \cdot 10^{-2}$  MV/cm et la deuxième, visible par destruction partielle de l'électrode d'or, est liée à l'incrément abrupt de densité de courant à  $5,67 \cdot 10^{-2}$  MV/cm. Malgré la rupture visible de l'électrode d'or ainsi que des ruptures internes du matériau, les variations de I en fonction de V restent mesurables. De par sa nature

nanocomposite, le film est difficile à rompre complètement. En effet, pour obtenir sa rupture complète le matériau doit être soumis à une contrainte suffisante pour détruite tous les chemins de conduction possible. Cette particularité permet aussi au matériau de fonctionner, à plus faible rendement, malgré une ou plusieurs ruptures fortuites. Il serait aussi possible que le matériau présente des phénomènes de cicatrisation. Les travaux de thèse de Jean-Hervé TORTAI [75] ont montré que ce phénomène a lieu quand l'électrode est vaporisée radialement pendant la durée de vie de l'arc électrique et que la rupture du diélectrique sous cet arc ne génère pas un pont conducteur permanent. Ce mécanisme conduit alors à une extinction de l'arc et un isolement électrique. L'étude de ce phénomène de cicatrisation reste une piste ouverte car elle n'a pas pu être étudiée au cours de la thèse. Le phénomène de multiples ruptures a été observé sur la totalité des formulations étudiées, à l'exception des trois formulations au taux de charge de 0,8%v qui n'ont présentés aucunes ruptures jusqu'à 200 V<sub>DC</sub> (**Annexe 5**).

De nombreuses hypothèses peuvent être formulées dans le but d'expliquer les réponses de chacune des formulations nanocomposites, cependant nous manquons de preuves pour les confirmer. Ces hypothèses sont :

- 1) La rupture de l'électrode peut provoquer une modification de la zone de contact entre l'électrode et la pointe de mesure. Ce changement de contact peut influencer sur la propagation des électrons ou encore leur captation.
- 2) Lors de l'augmentation de la tension les électrons se déplacent sur des distances de plus en plus grandes. Pour une partie, les charges électriques s'accumulent au niveau des interfaces inclusion-matrice, provoquant des échauffements locaux et conduisant à des ruptures localisées. Ainsi, les chemins de conduction se raréfient, conduisant à une diminution de la densité de courant mesurée. Le matériau, fortement fragilisé à l'intérieur et possédant bien moins de chemins de conduction possible qu'au début de la mesure, voit la quantité de charges fortement augmenter sur les rares chemins de conduction restant conduisant à la rupture visible de l'électrode. Avec la baisse progressive de tension l'accumulation des charges aux interfaces diminue et permet aux charges de se déplacer de nouveau.
- 3) La nanostructure du matériau doit pouvoir provoquer des étapes d'accumulation des charges puis de « libération » des charges. Le courant se propage par l'intermédiaire



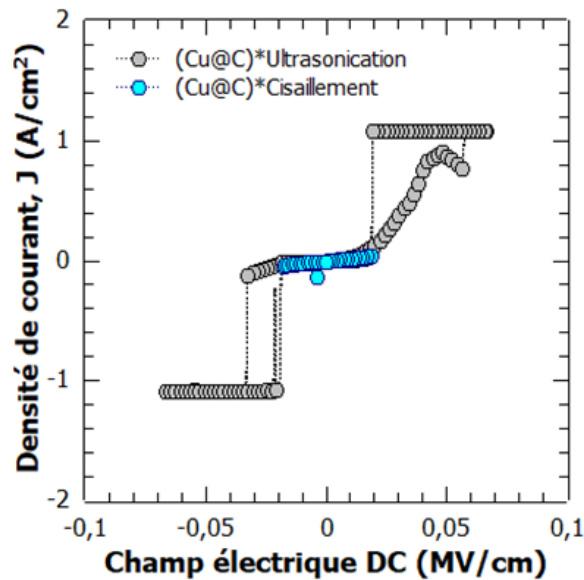
des nanoparticules, or si le gap énergétique séparant les particules est trop grand, les charges ne peuvent se déplacer. De ce fait, les charges s'accumulent aux interfaces. En augmentant la tension les charges regagnent en mobilité. Lors de la redescente en tension, la majorité des défauts de structure provoquant des chemins de conduction sont rompu et les charges se déplacent plus uniformément avec la tension.

Les valeurs de tension de claquage attribuée dans le **Tableau 20** ci-dessous sont obtenues par détermination visuelle du claquage de l'électrode et par observation de la courbe sur les mesures en tension comprises entre  $0 V_{DC}$  et  $+E_b$ .

**Tableau 20 : Valeurs de tension et champ de claquage pour chaque formulation nanocomposites produite par ultrasonication**

		$V_b$ (V)	$E_b$ (MV/cm)
<b>(Ni@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	-	-
	<b>1,2%v</b>	192	0,1140
	<b>2,4%v</b>	> 100	> 0,0544
	<b>3,0%v</b>	48	0,0236
		(redescente en tension)	(redescente en tension)
<b>(Co@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	-	-
	<b>1,2%v</b>	100	0,0569
	<b>2,4%v</b>	90	0,0461
	<b>3,0%v</b>	29	0,0128
		(redescente en tension)	(redescente en tension)
<b>(Cu@C)-PyrPS//SU8</b>	<b>0,8%v</b>	-	-
	<b>1,2%v</b>	196	0,1138
	<b>2,4%v</b>	> 100	> 0,0647
	<b>3,0%v</b>	85	0,0567

La formulation à base de Cu@C produite par cisaillement, comme les formulations de (Cu@C)-PyrPS//SU8 et (Ni@C)-PyrPS//SU8 à 2,4%v, fait partie des mesures dont la rupture n'a pu être enregistrée. Sous l'application d'un champ électrique de 20 V<sub>DC</sub>, le nanocomposite (Cu@C)\*Cisaillement présente une hystérésis semblable aux formulations à faible taux de charge, c'est-à-dire une hystérésis quasi-parfaite (**Figure 81**).



**Figure 81** : Spectre J – E des formulations (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produites par ultrasonication et cisaillement servant à définir le champ de claquage  $E_b$

Le (Cu@C)\*Cisaillement soutient un champ électrique d'environ  $1,86 \cdot 10^{-2}$  MV/cm ce qui correspond à un champ électrique 3 fois plus faible que pour le (Cu@C)\*Ultrason. Dès lors, nous pouvons confirmer que les bulles d'air représentent un véritable problème pour une utilisation pratique du matériau composite. Cette donnée rend ainsi la qualification du procédé de dispersion par cisaillement complexe. En effet, même si la dispersion des nanoparticules serait de meilleure qualité que lors de dispersion par ultrasonication, l'incorporation d'air annule tout gain de propriétés qui auraient pu en découler. En l'état, le procédé de dispersion par high-shear mixing ne représente pas une alternative viable à la voie traditionnelle de dispersion par ultrasonication. La formulation de (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produite par ultrasonication reste donc le nanocomposite présentant le meilleur compromis de propriétés diélectriques produits au cours de cette thèse.

## CONCLUSION

Ce chapitre a permis de mettre en avant le lien entre nanostructure, mécanismes de conduction et tension de claquage. Par l'intermédiaire de ces mesures nous avons pu établir une gamme de tension d'utilisation optimale et une gamme de tension limite d'utilisation. Les résultats ont montré que les formulations présentant un axe principal d'alignement des inclusions comme les (Ni@C)-PyrPS//SU8 et (Cu@C)-PyrPS//SU8 voient leur permittivité diminuer avec l'augmentation du champ électrique. Cette diminution de permittivité s'accompagne d'une augmentation des pertes diélectriques, traduisant la circulation de charges électriques au sein des matériaux. Cette circulation d'électrons peut être le fruit de deux mécanismes de conduction : l'effet tunnel direct et l'effet tunnel (ou émission) Fowler-Nordheim. Ces deux mécanismes diffèrent de par l'énergie nécessaire à leur fonctionnement et agissent ainsi sur des échelles de longueurs différentes. La conduction par effet tunnel direct apparaît à faible tension et permet de transgresser des barrières énergétiques sur de faibles distances. L'effet tunnel Fowler-Nordheim nécessite plus d'énergie mais permet l'émission d'électrons sur de plus longues distances que la conduction par effet tunnel direct. La transition entre ces deux phénomènes a pu être observée par application de la méthode de Ikuno *et al.* [72] sur les données I – V de nos nanocomposites. Sur les douze formulations produites par ultrasonication, les formulations de (Co@C)-PyrPS//SU8 au taux de charge de 1,2%, 2,4% et 3,0% n'ont pu montrer cette transition. Le champ électrique supporté par ces échantillons avant « overflow » ne permettant pas d'observer la potentielle présence de mécanisme Fowler-Nordheim dans ces matériaux. La tension de claquage a seulement été estimée pour l'ensemble des formulations nanocomposites puisque ces dernières se sont montrées capable de subir de multiples claquages internes et externe tout en continuant de fonctionner.

La formulation produite par cisaillement à haute vitesse a montré, à cause de ses bulles piégées en son sein, de nombreuses faiblesses par rapport à son équivalente produite par ultrasonication. Du point de vue de la permittivité et des pertes, les variations sont semblables à celles observées avec la (Cu@C)\*Ultrasonication, cependant la (Cu@C)\*Cisaillement soutien un champ électrique plus faible avant « overflow ». De plus, cette formulation présente un comportement erratique lors de l'utilisation de la méthode de Ikuno *et al.* ne permettant pas de conclure sur la nature des mécanismes de conduction. Enfin, la (Cu@C)\*Cisaillement soutien un champ électrique plus faible avant claquage.

Ce chapitre permet également de conclure qu'il est peu vraisemblable que des matériaux nanocomposites CMO Métal/Polymère au voisinage de la percolation puissent être utilisés pour la haute tension. En effet, nous avons vu que la permittivité croit alors que la conductivité du matériau elle-même augmente de plusieurs décades. Cette hausse de conductivité est rédhibitoire pour des applications haute tension, et comme observé dans ce chapitre, aucun composite n'approche les hautes tensions. Hormis une formulation révolutionnaire permettant d'atteindre le seuil de percolation pour la permittivité sans pour autant atteindre la percolation pour la conductivité, de tels matériaux restent utilisables uniquement en très basse tension.

## Conclusion générale

Le projet de thèse, reporté dans ce manuscrit, s'inscrit dans l'optique de répondre à un besoin industriel. Certaines compagnies, fabriquant des composants de microélectronique, recherchent des méthodes de production de nouveaux condensateurs sous forme de couches minces. Leurs attentes sont dirigées sur des matériaux d'une dizaine de micromètres d'épaisseur et pouvant fournir une permittivité supérieure à 100, tout en conservant des pertes diélectriques  $\tan \delta$  inférieures à 1 et pouvant supporter 800 V avant rupture. Différents travaux présents dans la littérature ont montré qu'il est possible d'obtenir de hautes valeurs de permittivité, ou de faibles valeurs de pertes diélectriques, par la fabrication de matériaux nanocomposites de type Composite à Matrice Organique (CMO). Néanmoins aucun système n'arrive à concilier les deux à l'heure actuelle. Nous avons ainsi établi notre axe de recherche sur l'obtention de ces deux paramètres concomitamment.

Les composites et nanocomposites sont majoritairement formés à partir de deux constituants que sont la matrice et les inclusions, avec parfois l'ajout d'un agent de surface. Cet agent de surface est d'autant plus important lorsque l'homogénéité de dispersion des inclusions dans la matrice est un enjeu crucial pour les propriétés, ce qui est le cas de nos systèmes. Nous avons ainsi sélectionné une résine époxy comme matrice, des nanopoudres de métaux comme inclusions et un polymère de bas poids moléculaire comme agent de surface. La résine époxy choisie est la résine de photolithographie négative i-line SU8™. Cette dernière est régulièrement utilisée en microélectronique et permet d'obtenir une large gamme d'épaisseur lors de production par spin-coating, pouvant réaliser des films plans de 0,5  $\mu\text{m}$  à 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La photo-réactivité de la résine permet aussi d'utiliser des masques personnalisés pour obtenir des formes spécifiques et contrôlées. La SU8™ possède un bon caractère isolant, limitant les pertes diélectriques, mais a une faible permittivité de 4. L'ajout de nanoparticules de métal permet d'augmenter drastiquement la permittivité effective du matériau grâce à la permittivité des métaux reconnue comme infini, couplé à la théorie de la percolation. Cette théorie semi-empirique établit que la permittivité croît de façon exponentielle au voisinage du seuil de percolation. Afin d'établir une étude comparative conduisant aux matériaux composites répondants au cahier des charges, nous avons choisi

trois populations de nanoparticules : une à base de Nickel (faiblement magnétique), une à base de Cobalt (fortement magnétique) et une à base de Cuivre (non magnétique). Néanmoins, les métaux s'oxydent naturellement en présence d'air et perdent leur permittivité infinie. Les nanopoudres sélectionnées sont ainsi enrobées dans un carbone de type graphène afin de les protéger de l'oxydation. L'écorce sert aussi de site d'accroche pour le polymère de fonctionnalisation de surface. Compte tenu de la nature graphénique du carbone, nous avons choisi de réaliser un greffage par interaction d'orbitales p ( $\pi$ - $\pi$  stacking) entre cycles benzéniques. Pour y parvenir, le polymère de fonctionnalisation utilisé est un polystyrène commercial dont une terminaison est remplacée par un pyrène (PyrPS). L'ensemble des poudres de Ni@C, Co@C, Cu@C, PyrPS et les nanoparticules fonctionnalisées ont été analysées par spectroscopie Raman afin de vérifier l'absence d'oxyde de métaux, s'assurer de la nature de l'écorce de carbone et attester de l'efficacité du greffage du PyrPS sur les nanoparticules. Ces analyses ont montré une absence d'oxydes pour les populations de Ni@C et Cu@C mais une présence en faible quantité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans les Co@C. Cette présence est supposée provenir d'impuretés de production des nanoparticules et ne doivent pas influencer sur les propriétés des matériaux découlant de leur utilisation. De plus, la spectroscopie Raman a montré une différence d'ordre cristallin du carbone en fonction de la population étudiée. Les pics caractéristiques du graphène (bande D, bande G et bande 2D), leurs intensités et leurs nettetés ont permis d'établir que le carbone autour des cœurs de Ni et Cu sont de type « graphite » avec un ordre cristallin supérieur pour les Cu, et un type « micro-cristallin » ou « verre » autour des Co@C. La technique a aussi mis en avant la réussite du greffage du PyrPS sur les nanoparticules par quenching de la fluorescence du groupement pyrène du PyrPS isolé.

La formation des condensateurs films minces a été réalisée en 5 étapes : fonctionnalisation des nanoparticules par le PyrPS, dispersion des nanoparticules fonctionnalisées dans la matrice SU8™, spin-coating de la résine composite, lithographie du nanocomposite et dépôt d'électrodes d'Or. Les procédés de fabrications ont conduit à la formation de films dont l'épaisseur est comprise entre 15  $\mu\text{m}$  et 22  $\mu\text{m}$  et sur lesquels ont été déposés 132 électrodes.

Les réponses diélectriques à basse et « haute » tension ont été mesurées afin d'évaluer les changements de comportement en fonction du taux de charge mais aussi en fonction du champ électrique appliqué. L'ensemble de ces mesures a conduit à une comparaison des 12

formulations produites par ultrasonication (0,8%v, 1,2%v, 2,4%v et 3,0%v pour chaque famille de nanocomposite) et de la formulation produite par cisaillement à haute vitesse. Les mesures à basse tension ont montré que les formulations à base de Ni@C présentent un accroissement drastique de comportement résistif dès les faibles taux de charge. A l'inverse, les formulations à base de Co@C ont montré de faibles variations de comportement capacitif et de permittivité sur l'ensemble des taux de charge étudiés. Enfin, les formulations à base de Cu@C montrent un accroissement du caractère résistif moins abrupte que pour les formulations de (Ni@C)-PyrPS//SU8 mais avec des valeurs de pertes diélectriques et de permittivité supérieures aux formulations de (Co@C)-PyrPS//SU8. La disposition des agglomérats et leurs formes sont fortement incriminés pour expliquer de telles différences de comportement. La comparaison des douze formulations a conduit à retenir la (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v produite par ultrasonication comme la meilleure. Cette dernière fournit une permittivité de 123 avec des pertes de 0,65 sous l'action d'un champ électrique de tension  $3 V_{AC}$  à 5 kHz, mais résiste cependant uniquement à  $6,3 \cdot 10^{-3}$  MV/cm, soit 9 V. Cette formulation répond ainsi à deux des trois critères du cahier des charges et a été reproduite par cisaillement haute vitesse dans le but d'améliorer les propriétés. Ce nouveau nanocomposite présente un comportement plus capacitif que son alter égo préparé par ultrasonication, mais avec une valeur de permittivité de 41 et des pertes diélectriques de 0,53. La production par cisaillement à haute vitesse permet de mieux contrôler les valeurs de pertes, grâce à une meilleure dispersion des inclusions, mais au dépend du gain de permittivité. De plus, la présence de bulles d'air dans le film provoque une forte diminution du champ électrique supporté à  $3,7 \cdot 10^{-3}$  MV/cm, soit 10 V compte tenu de l'épaisseur plus importante de cette formulation. Sur le long terme, la production par cisaillement à haute vitesse devrait fournir de meilleures réponses si les bulles peuvent être entièrement éliminées.

Par l'intermédiaire des mesures à basse tension nous avons estimé les seuils de percolation pour chaque famille de nanocomposite. En effet, il s'est avéré que l'application des lois semi-empiriques de la théorie de la percolation conduit à un seuil de percolation pour la permittivité et un seuil de percolation pour la conductivité, différents l'un de l'autre. La présence de deux seuils de percolation s'explique par une non uniformité de l'augmentation de la permittivité et de la conduction. Les analyses mathématiques ont conduit à établir des seuils de percolation de 0,806%v et 2,944%v pour les composites à base de Ni@C, de 0,859%v et 4,000%v pour les

nanocomposites à base de Co@C, de 0,838%v et 3,072%v pour ceux à base de Cu@C, les plus faibles taux de percolation correspondant à la percolation de la conductivité des différents matériaux.

Enfin, les analyses à « haute » tension ont permis de mettre en avant la présence de deux mécanismes de conduction électrique au sein de nos matériaux composites percolatifs. Ces deux phénomènes se distinguent par l'énergie nécessaire à leurs apparitions. Dans un premier temps, à faible énergie, a lieu la conduction par effet tunnel direct provoquant le passage d'électrons d'une inclusion à sa plus proche voisine et ainsi de suite. Dans un deuxième temps et à plus haute énergie, la conduction a lieu par effet tunnel Fowler-Nordheim qui provoque une émission d'électrons d'une inclusion sur de « longues » distance. Ces mesures à « haute » tension ont aussi servi à estimer les tensions de claquage de chaque formulation nanocomposite. Lors de cette étape, les matériaux ont montré leur capacité à se rompre partiellement tout en permettant de continuer les mesures. Ce phénomène pourrait être lié à une cicatrisation ou à la nature même de nanomposite permettant au courant électrique de trouver différents chemins de propagation. Le nanocomposite (Cu@C)-PyrPS//SU8 s'est une fois de plus illustré comme la meilleure formulation nanocomposite en ayant résisté à la plus haute valeur de champ électrique DC appliqué ( $5,67 \cdot 10^{-2}$  MV/cm). Le nanocomposite produit par cisaillement est loin de cette performance ( $1,86 \cdot 10^{-2}$  MV/cm), la faute revenant fort probablement aux bulles d'air. Néanmoins, malgré la performance de la (Cu@C)-PyrPS//SU8 3,0%v aucune formulation nanocomposite n'a pu soutenir un champ électrique de 0,32 MV/cm à 0,53 MV/cm. Les deux procédés de fabrication de résines nanocomposites sous forme de condensateur films minces ont encore une large marge d'évolution.

Ces travaux thèses ont tout de même permis d'obtenir des valeurs records en permittivité tout en maintenant des pertes diélectriques contrôlées, même si la tenue sous champ de tels matériaux est très faible. Seule une meilleure compréhension des mécanismes de conduction et une meilleure répartition des nanoparticules dans le volume des films pourrait permettre d'augmenter la tenue sous champ de ces nanocomposites. Le contrôle de la permittivité, des pertes diélectriques et de la tension de claquage émane de la compréhension de l'autoassemblage se déroulant dans la matrice. De plus, l'ensemble des mécanismes de conduction et de rupture au sein même de la nanostructure sont complexes à interpréter en



se basant uniquement sur des mesures de propriétés électriques. L'utilisation d'analyses imagées poussées pourraient permettre dans le futur d'établir une corrélation entre la valeur absolue de distance entre les inclusions, le vecteur des liants, l'énergie des électrons et le seuil de percolation, les mécanismes de ruptures et les mécanismes de conduction.

## Références

- [1] Takacs H 2006 *Nanocomposites magnétiques à conductivité macroscopique nulle pour applications en RF* (Grenoble: Université Grenoble Alpes)
- [2] Yuan J 2017 Percolation of carbon nanomaterials for high-k polymer nanocomposites *Chin. Chem. Lett.* **28** 2036–44
- [3] Gompf B, Dressel M and Berrier A 2018 Impedance spectroscopy and equivalent circuits of metal-dielectric composites around the percolation threshold *Appl. Phys. Lett.* **113** 243104
- [4] I. Minkin V 1999 Glossary of terms used in theoretical organic chemistry *Pure Appl. Chem.* **71** 1919–81
- [5] Rodriguez J A and Goodman D W 1992 The Nature of the Metal-Metal Bond in Bimetallic Surfaces *Science* **257** 897–903
- [6] Porwal H and Saggarr R 2018 6.6 Ceramic Matrix Nanocomposites *Comprehensive Composite Materials II* (Elsevier) pp 138–61
- [7] Malaki M, Xu W, Kasar A, Menezes P, Dieringa H, Varma R and Gupta M 2019 Advanced Metal Matrix Nanocomposites *Metals* **9** 330
- [8] Hsissou R, Seghiri R, Benzekri Z, Hilali M, Rafik M and Elharfi A 2021 Polymer composite materials: A comprehensive review *Compos. Struct.* **262** 113640
- [9] Liu H and Brinson L C 2008 Reinforcing efficiency of nanoparticles: A simple comparison for polymer nanocomposites *Compos. Sci. Technol.* **68** 1502–12
- [10] Zaferani S H 2018 Introduction of polymer-based nanocomposites *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications* (Elsevier) pp 1–25
- [11] Safdari M and Al-Haik M S 2018 A Review on Polymeric Nanocomposites *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications* (Elsevier) pp 113–46
- [12] Technical Committee ISO/TC 229 Nanotechnologies Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core Terms **ISO/TS 80004-1:2015** (<https://www.iso.org/standard/68058.html>)
- [13] Petravic O 2010 Superparamagnetic nanoparticle ensembles *Superlattices Microstruct.* **47** 569–78
- [14] Dreaden E C, Alkilany A M, Huang X, Murphy C J and El-Sayed M A 2012 The golden age: gold nanoparticles for biomedicine *Chem Soc Rev* **41** 2740–79
- [15] Chang I 2013 Plasma synthesis of metal nanopowders *Advances in Powder Metallurgy* (Elsevier) pp 69–85
- [16] Cele T 2020 Preparation of Nanoparticles *Engineered Nanomaterials - Health and Safety* ed S Marius Avramescu, K Akhtar, I Fierascu, S Bahadar Khan, F Ali and A M. Asiri (IntechOpen)

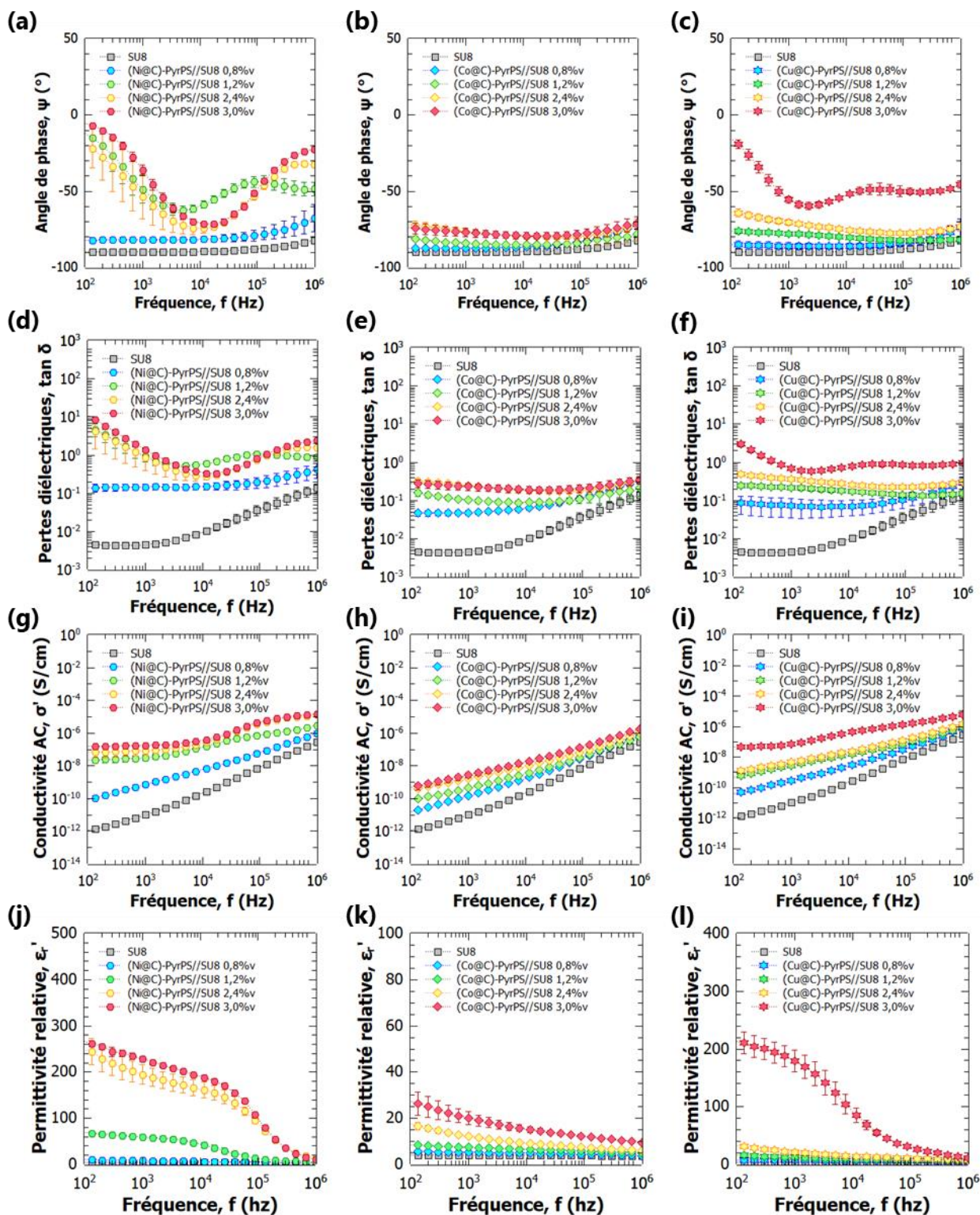
- [17] Cruz I F, Freire C, Araújo J P, Pereira C and Pereira A M 2018 Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future *Magnetic Nanostructured Materials* (Elsevier) pp 59–116
- [18] T.Govindaraman L, Arjunan A, Baroutaji A, Robinson J, Ramadan M and Olabi A-G 2022 Nanomaterials Theory and Applications *Encycl. Smart Mater.* **3** 302–14
- [19] Piolet R Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique: compréhension des étapes de germination et de croissance
- [20] Khaydarov R A, Khaydarov R R, Gapurova O, Estrin Y and Scheper T 2009 Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles *J. Nanoparticle Res.* **11** 1193–200
- [21] Wang Y, Li P, Truong-Dinh Tran T, Zhang J and Kong L 2016 Manufacturing Techniques and Surface Engineering of Polymer Based Nanoparticles for Targeted Drug Delivery to Cancer *Nanomaterials* **6** 26
- [22] Ho J, Jow T R and Boggs S 2010 Historical introduction to capacitor technology *IEEE Electr. Insul. Mag.* **26** 20–5
- [23] Ahmad Z 2012 Polymer Dielectric Materials *Dielectric Material* ed M A Silaghi (InTech)
- [24] Wang Z, Li X, Wang L, Li Y, Qin J, Xie P, Qu Y, Sun K and Fan R 2020 Flexible multi-walled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane membranous composites toward high-permittivity performance *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **3** 1–7
- [25] Liao S, Shen Z, Pan H, Zhang X, Shen Y, Lin Y-H and Nan C-W 2017 A surface-modified TiO<sub>2</sub> nanorod array/P(VDF–HFP) dielectric capacitor with ultra high energy density and efficiency *J. Mater. Chem. C* **5** 12777–84
- [26] Cao X, Zhao W, Gong X, Zhang D, Su Q, Zha J, Yin X, Wu W and Li R K Y 2021 Mussel-inspired polydopamine functionalized silicon carbide whisker for PVDF composites with enhanced dielectric performance *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **148** 106486
- [27] Broadbent S R and Hammersley J M 1957 Percolation processes: I. Crystals and mazes *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **53** 629–41
- [28] Stauffer D and Aharony A 2003 *Introduction to percolation theory* (Taylor & Francis)
- [29] Jylhä L 2008 *Modeling of electrical properties of composites* (Helsinki University of Technology)
- [30] Dang Z-M, Yuan J-K, Zha J-W, Zhou T, Li S-T and Hu G-H 2012 Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites *Prog. Mater. Sci.* **57** 660–723
- [31] Zhang L and Cheng Z-Y 2011 DEVELOPMENT OF POLYMER-BASED 0–3 COMPOSITES WITH HIGH DIELECTRIC CONSTANT *J. Adv. Dielectr.* **01** 389–406
- [32] Prateek, Thakur V K and Gupta R K 2016 Recent Progress on Ferroelectric Polymer-Based Nanocomposites for High Energy Density Capacitors: Synthesis, Dielectric Properties, and Future Aspects *Chem. Rev.* **116** 4260–317
- [33] Li Y-J, Xu M, Feng J-Q and Dang Z-M 2006 Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold *Appl. Phys. Lett.* **89** 072902

- [34] Wang L and Dang Z-M 2005 Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold *Appl. Phys. Lett.* **87** 042903
- [35] Liu X, Zhang Y, Zhu M, Yang X, Rong C and Wang G 2010 Study on Novel Carbon-Nanotube/Sulfonated Poly(Aryl Ether Ketone) Composites with High Dielectric Constant at Low Percolation Threshold *Soft Mater.* **9** 94–103
- [36] Meeporn K and Thongbai P 2019 Improved dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) polymer nanocomposites filled with Ag nanoparticles and nickelate ceramic particles *Appl. Surf. Sci.* **481** 1160–6
- [37] Huang X and Jiang P 2015 Core-Shell Structured High-  $k$  Polymer Nanocomposites for Energy Storage and Dielectric Applications *Adv. Mater.* **27** 546–54
- [38] Chen X, Liang F, Lu W, Jin Z, Zhao Y and Fu M 2018 High Permittivity Nanocomposites Embedded with Ag/TiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanoparticles Modified by Phosphonic Acid *Polymers* **10** 586
- [39] Liu J, Tian G, Qi S, Wu Z and Wu D 2014 Enhanced dielectric permittivity of a flexible three-phase polyimide–graphene–BaTiO<sub>3</sub> composite material *Mater. Lett.* **124** 117–9
- [40] Vovchenko L L, Lozitsky O V, Oliynyk V V, Zagorodnii V V, Len T A, Matzui L Y and Milovanov Yu S 2020 Dielectric and microwave shielding properties of three-phase composites graphite nanoplatelets/carbonyl iron/epoxy resin *Appl. Nanosci.* **10** 4781–90
- [41] Fan P, Wang L, Yang J, Chen F and Zhong M 2012 Graphene/poly(vinylidene fluoride) composites with high dielectric constant and low percolation threshold *Nanotechnology* **23** 365702
- [42] Dai Z-H, Li T, Gao Y, Xu J, He J, Weng Y and Guo B-H 2019 Achieving high dielectric permittivity, high breakdown strength and high efficiency by cross-linking of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites *Compos. Sci. Technol.* **169** 142–50
- [43] Silakaew K, Chanlek N, Manyam J and Thongbai P 2021 Highly enhanced frequency- and temperature-stability permittivity of three-phase poly(vinylidene-fluoride) nanocomposites with retaining low loss tangent and high permittivity *Results Phys.* **26** 104410
- [44] Xu J and Wong C P 2007 High dielectric constant SU8 composite photoresist for embedded capacitors *J. Appl. Polym. Sci.* **103** 1523–8
- [45] Achary P G R, B M, Deo S S and Ks P 2018 Study of Electrical Properties of Nickel Doped Polyurethane Nanocomposites *Polym. Sci.* **04**
- [46] Zhang L, Wang W, Wang X, Bass P and Cheng Z-Y 2013 Metal-polymer nanocomposites with high percolation threshold and high dielectric constant *Appl. Phys. Lett.* **103** 232903
- [47] Dang Z-M, Lin Y-H and Nan C-W 2003 Novel Ferroelectric Polymer Composites with High Dielectric Constants *Adv. Mater.* **15** 1625–9
- [48] Plyushch A, Macutkevič J, Banys J, Kuzhir P, Kalanda N, Petrov A, Silvestre C, Uimin M, Yermakov A and Shenderova O 2018 Carbon-Coated Nickel Nanoparticles: Effect on the Magnetic and Electric Properties of Composite Materials *Coatings* **8** 165

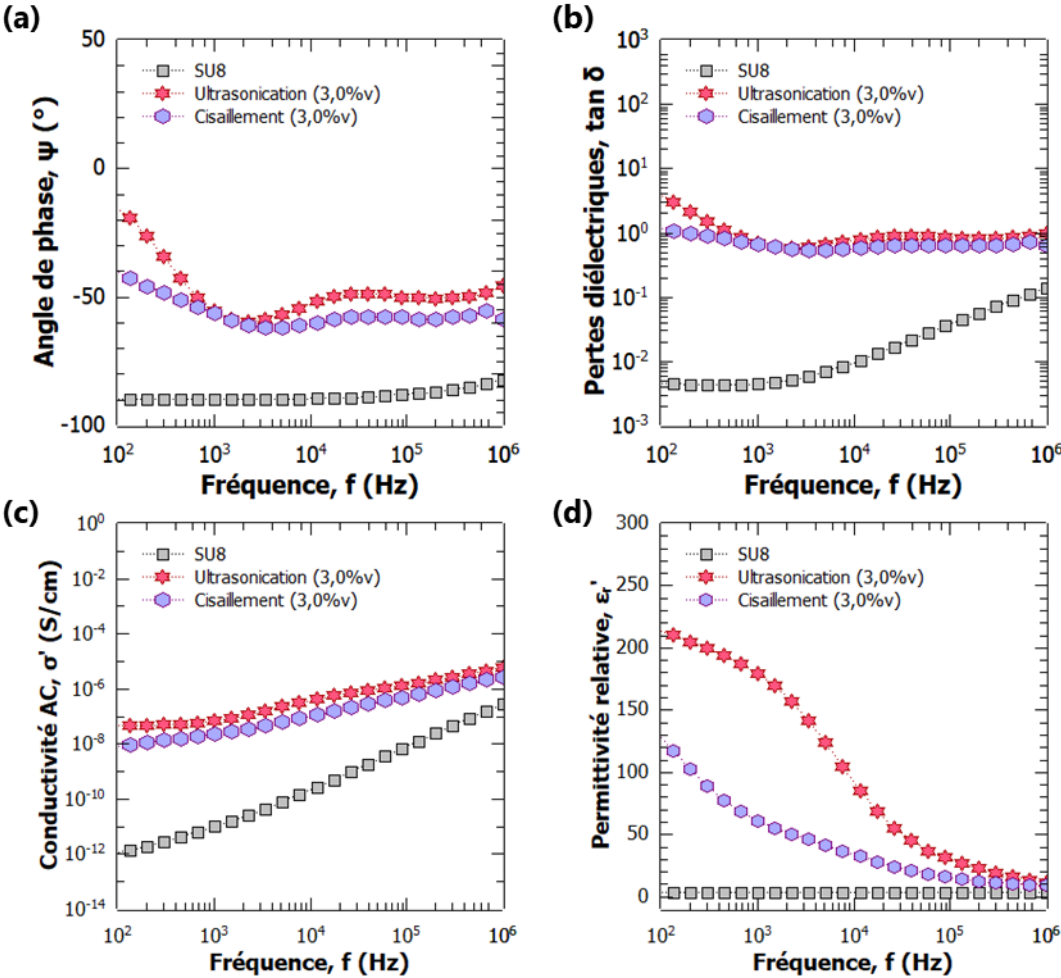
- [49] Olziersky A, Barquinha P, Vilà A, Pereira L, Gonçalves G, Fortunato E, Martins R and Morante J R 2010 Insight on the SU-8 resist as passivation layer for transparent Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO thin-film transistors *J. Appl. Phys.* **108** 064505
- [50] Gamo Y, Nagashima A, Wakabayashi M, Terai M and Oshima C Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111)
- [51] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S and Kong J 2009 Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition *Nano Lett.* **9** 30–5
- [52] Chowdhury M 2012 *Thin polymer films out of thermodynamic equilibrium* (Freiburg: Albert-Ludwigs-Universität)
- [53] Wöll D 2016 Fluorescence Correlation Spectroscopy Studies of Polymer Systems *Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems* Springer Series on Fluorescence vol 16, ed K Procházka (Cham: Springer International Publishing) pp 255–97
- [54] Gaikwad A M, Khan Y, Ostfeld A E, Pandya S, Abraham S and Arias A C 2016 Identifying orthogonal solvents for solution processed organic transistors *Org. Electron.* **30** 18–29
- [55] Pujala R K 2014 Introduction *Dispersion Stability, Microstructure and Phase Transition of Anisotropic Nanodiscs* Springer Theses (Cham: Springer International Publishing) pp 1–16
- [56] Langford A, Bruchsaler M and Gupta M 2022 Suspension properties and characterization of aluminum-adjutant vaccines *Practical Aspects of Vaccine Development* pp 225–66
- [57] Santos H M, Lodeiro C and Capelo-Martnez J-L 2008 The Power of Ultrasound *Ultrasound in Chemistry* ed J-L Capelo-Martnez (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) pp 1–16
- [58] Meyerhofer D 1978 Characteristics of resist films produced by spinning *J. Appl. Phys.* **49** 3993–7
- [59] Ossila Spin coating: Complete guide to theory and techniques (<https://www.ossila.com/en-us/pages/spin-coating#introduction-to-spin-coating>)
- [60] Childres I, Jauregui L A, Park W, Cao H and Chen Y P RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE AND RELATED MATERIALS
- [61] Robertson J 2002 Diamond-like amorphous carbon *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **37** 129–281
- [62] Chao J, Wang X, Liu Y, Zhang Y, Huo F, Yin C, Zhao M, Sun J and Xu M 2018 A pyrene-thiophene based fluorescent probe for ratiometric sensing of bisulfite and its application in vivo imaging *Sens. Actuators B Chem.* **272** 195–202
- [63] Fan L, Hu Y, Wang X, Zhang L, Li F, Han D, Li Z, Zhang Q, Wang Z and Niu L 2012 Fluorescence resonance energy transfer quenching at the surface of graphene quantum dots for ultrasensitive detection of TNT *Talanta* **101** 192–7
- [64] Sen Bishwas M, Malik M and Poddar P 2021 Raman spectroscopy-based sensitive, fast and reversible vapour phase detection of explosives adsorbed on metal–organic frameworks UiO-67 *New J. Chem.* **45** 7145–53

- [65] Sarau G, Daniel C, Heilmann M, Leuchs G, Amann K and Christiansen S H 2021 Double-Sided Graphene-Enhanced Raman Scattering and Fluorescence Quenching in Hybrid Biological Structures *Adv. Mater. Technol.* **6** 2100385
- [66] Salh R 2011 Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review *Crystalline Silicon - Properties and Uses* ed S Basu (InTech)
- [67] Cherednichenko K, Kopitsyn D, Batasheva S and Fakhrullin R 2021 Probing Antimicrobial Halloysite/Biopolymer Composites with Electron Microscopy: Advantages and Limitations *Polymers* **13** 3510
- [68] Perrier G and Bergeret A 1997 Polystyrene-glass bead composites: Maxwell-Wagner-sillars relaxations and percolation *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **35** 1349–59
- [69] Van Beek L K H 1960 The Maxwell-Wagner-Sillars effect, describing apparent dielectric loss in inhomogeneous media *Physica* **26** 66–8
- [70] Tuichai W, Danwittayakul S, Chanlek N, Srepusharawoot P, Thongbai P and Maensiri S 2017 Origin(s) of the apparent colossal permittivity in  $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ : clarification on the strongly induced Maxwell–Wagner polarization relaxation by DC bias *RSC Adv.* **7** 95–105
- [71] Zhang G, Li Y, Tang S, Thompson R D and Zhu L 2017 The Role of Field Electron Emission in Polypropylene/Aluminum Nanodielectrics Under High Electric Fields *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 10106–19
- [72] Ikuno T, Okamoto H, Sugiyama Y, Nakano H, Yamada F and Kamiya I 2011 Electron transport properties of Si nanosheets: Transition from direct tunneling to Fowler-Nordheim tunneling *Appl. Phys. Lett.* **99** 023107
- [73] Ambegaokar V, Halperin B I and Langer J S 1971 Hopping Conductivity in Disordered Systems *Phys. Rev. B* **4** 2612–20
- [74] Simmons J G 1963 Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film *J. Appl. Phys.* **34** 1793–803
- [75] Tortai J-H 2000 *Etude expérimentale et modélisation de l'autocicatrisation d'un film de polypropylène métallisé* (Grenoble: Université Joseph Fourier)

# Annexe 1 : Comparaison des résultats de spectroscopie diélectriques pour l'ensemble des formulations nanocomposites produites par ultrasonication

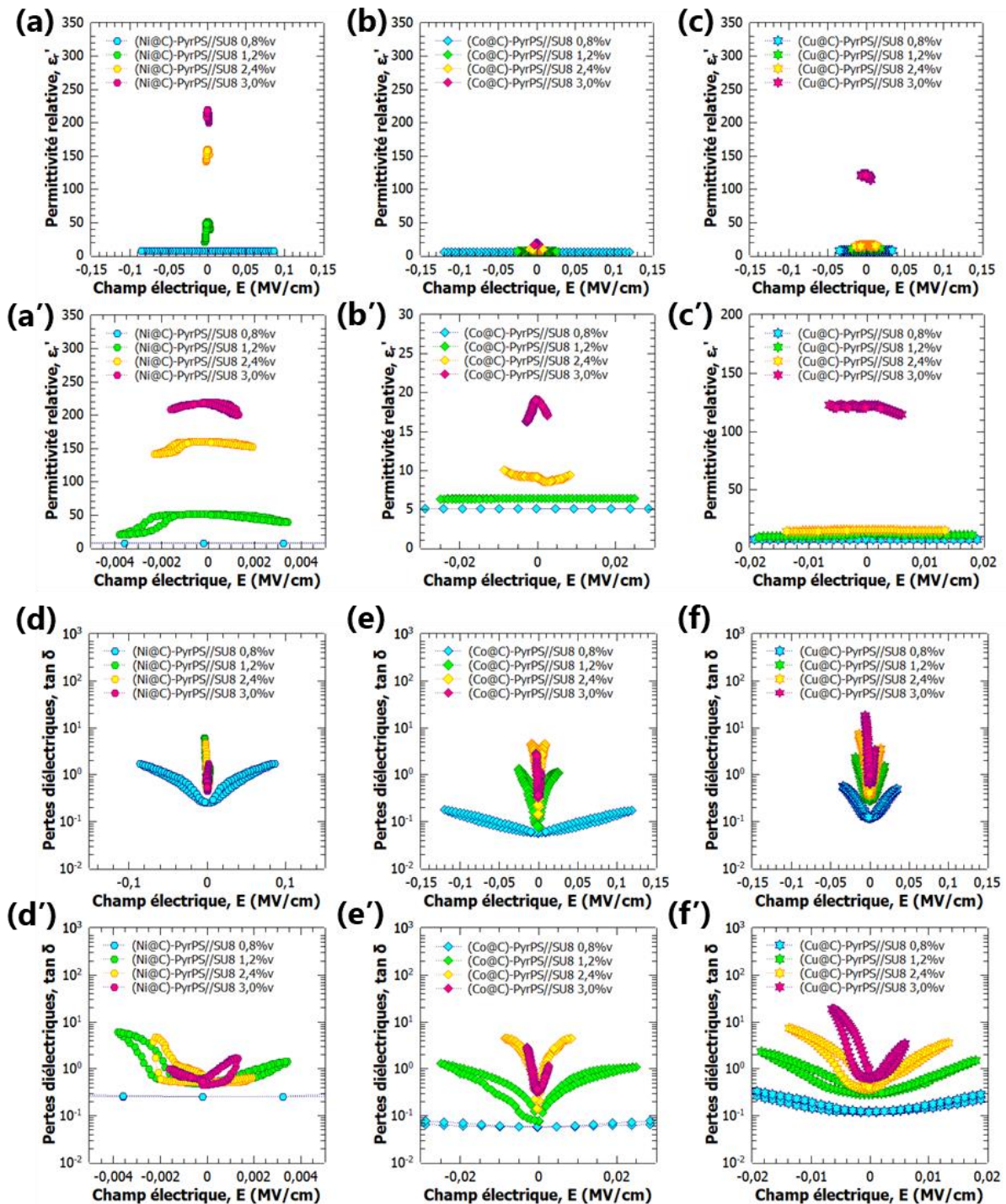


**Annexe 2 : Comparaison des résultats de spectroscopie diélectriques pour les formulations de Cu@C-PyrPS//SU8 3,0%v produites par Ultrasonication et Cisaillement haute vitesse**

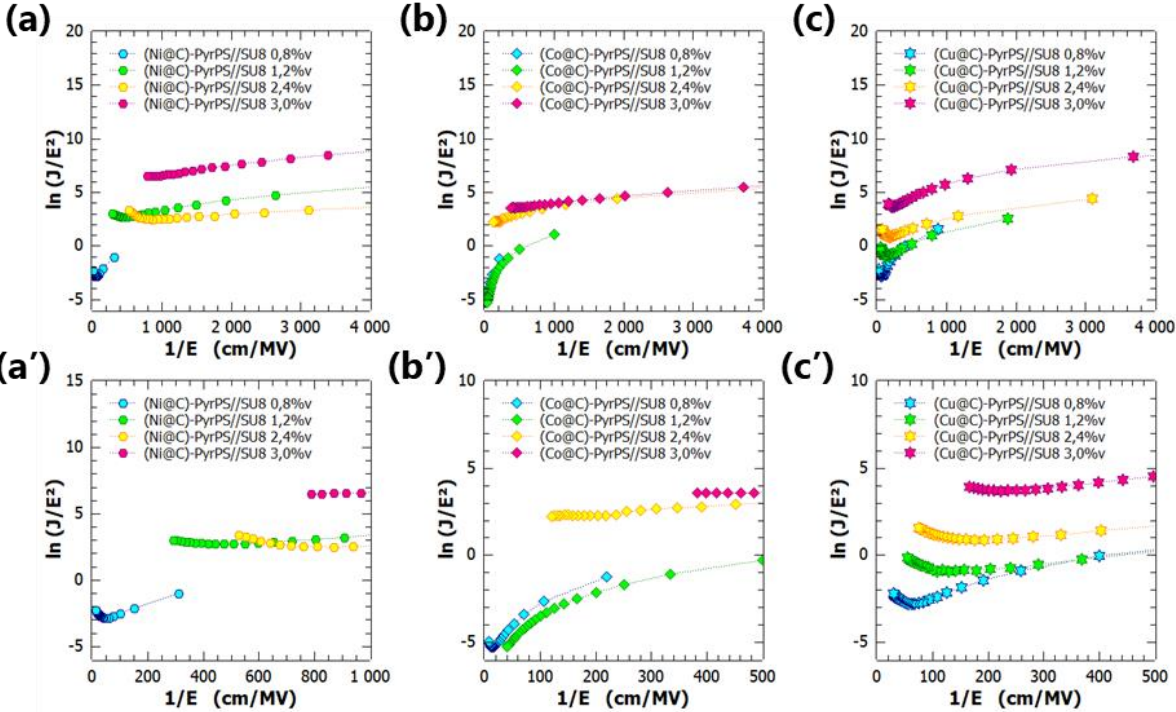




### Annexe 3 : Comparaison des variations de permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction du champ électrique appliqué pour l'ensemble des formulations nanocomposites produites par ultrasonication



**Annexe 4 : Mise en avant des différents mécanismes de conduction suivant la méthode d'Ikuno *et al.* pour l'ensemble des formulations produites par ultrasonication**



# Annexe 5 : Variation de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour l'ensemble des formulations produites par ultrasonication

