



HAL
open science

Élaboration de films nanocomposites hybrides P(VDF-TrFE)/nanocristaux, et intégration dans des dispositifs microstructurés

van Son Nguyen

► **To cite this version:**

van Son Nguyen. Élaboration de films nanocomposites hybrides P(VDF-TrFE)/nanocristaux, et intégration dans des dispositifs microstructurés. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0075 . tel-01749236

HAL Id: tel-01749236

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749236v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

en physique, nanosciences

Elaboration de films nanocomposites hybrides P(VDF-TrFE)/nanocristaux, et intégration dans des dispositifs microstructurés

par Van Son NGUYEN

Soutenance le 17 septembre 2012

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. Bruno AMEDURI	Directeur de recherche CNRS, ENSCM Montpellier
	Mme. Christine GALEZ	Professeur, Université de Savoie
Examineurs :	M. Yves FORT	Professeur, Université de Lorraine
	M. Sabu THOMAS	Professeur, Université Mahatma Gandhi, Inde
	M. Didier ROUXEL	Professeur, Université de Lorraine (Directeur de thèse)
	M. Brice VINCENT	Maître de Conférences, Université de Lorraine (Co-directeur de thèse)
	M. Sébastien PRUVOST	Maître de Conférences, INSA de Lyon
Invité :	M. Fabrice DOMINGUES DOS SANTOS	Docteur, Directeur de Piézotech S.A.S.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'équipe 105, du département P2M, de l'Institut Jean Lamour (IJL) au sein de L'Université de Lorraine. Il a été financé par l'ANR dans le cadre du projet NANO-POP. Je tiens donc à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes dans l'institut et le projet, et plus particulièrement:

- M. Michel Vergnat pour son accueil dans le département P2M, ainsi que le Pr. Omar Elmazria qui m'a accueilli dans l'équipe 105 dédiée à l'étude des « Nano et micro-systèmes » et tous les membres de l'équipe 105 de l'IJL: Frédéric Sarry, Denis Beyssen et Laurent Bouvot, ingénieur salle blanche de l'IJL, pour leur support tout au long de ces années
- Tous les post-doctorants, les doctorants, les stagiaires: Laurent Badie, Ouarda Legrani, Thibaut Roux-Marchand, Rachid Hadji, Eloi Blampain, et tous les stagiaires pendant cette période pour leur coopération et leur disponibilité
- Tous les membres des partenaires du consortium du projet NANO-POP pour les nombreuses discussions:
 - ✧ Pr. Yves Fort et Emmanuel Lamourroux au SRCMC
 - ✧ Yannick Mugnier, Ronan Le Dantec et Laurent Goujon au SYMME
 - ✧ Fabrice Diminges Dos Santos, Monsieur et Madame Bauer et tous les autres membres de Piézotech S.A.S.
 - ✧ Emmanuel Sénéchaut, Cécile Venet à Schneider-electric
 - ✧ Cécile Coustal à Plastipolis
- Les secrétaires du département P2M : Anne-Sophie Latreille, Hélène Huon pour leur efficacité
- Sylvie Robert, au Centre de Compétence X GAMMA, IJL pour les analyses de DRX
- Christine Gendarme et Sylvie Migot-choux au Centre de Compétences en Microscopie Electronique et Microsondes, IJL pour leur support sur MEB et MET
- Pr. Abdesselam Dahoun et Olivier Godard, l'équipe 304, IJL, pour leur aide sur les mesures de DSC, DMA

Je tiens à remercier M. Bruno Ameduri, Directeur de Recherche CNRS et Pr. Christine Galez m'a fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail de thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie sincèrement Pr. Sabu Thomas et M. Sébastien Pruvost d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je n'oublie pas à remercier très sincèrement et très chaleureusement mes directeurs de thèse Pr. Dider Rouxel et Brice Vincent pour avoir accepté de prendre la direction de cette thèse, de leur soutien tout au long de ce travail.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. DISPERSION DES NANOPARTICULES DANS DIFFERENTES SOLUTIONS	7
1.1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	8
1.1.1 ADHESION ET ETATS DES NANOPARTICULES	8
1.1.2 CARACTERISATION DES NANOPARTICULES	11
1.1.3 DISPERSION DES PARTICULES DANS DES SOLUTIONS	14
1.1.3.1 Désagglomération	14
1.1.3.2 Stabilisation	16
1.1.3.2.1 Stabilisation électrostatique	17
1.1.3.2.2 Stabilisation stérique	18
1.1.3.2.3 Stabilisation électrosérique	19
1.2 COURT RESUME DES RESULTATS OBTENUS	20
1.2.1 DISPERSION A FAIBLE CONCENTRATION DES NANOPARTICULES DANS LES SOLVANTS SIMPLES A FAIBLE VISCOSITE	20
1.2.1.1 Effets de différents paramètres de l'ultrasonification sur la taille de clusters de nanoparticules dans les solutions aqueuses	21
1.2.1.2 Influence de la stabilité des solutions aqueuses sur la taille des clusters	22
1.2.1.3 Dispersion des nanoparticules dans l'éthyl méthyl cétone (MEK)	24
1.2.2 DISPERSION A HAUTE CONCENTRATION DES NANOPARTICULES DANS LES SOLVANTS SIMPLES A FAIBLE VISCOSITE	25
1.2.3 DISPERSION A HAUTE CONCENTRATION DES NANOPARTICULES DANS LES SOLUTIONS POLYMERES	27
1.3 PUBLICATION: EFFECT OF ULTRASONIFICATION AND DISPERSION STABILITY ON THE CLUSTER SIZE OF ALUMINA NANOSCALE PARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS	36

<u>CHAPITRE 2. ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS NANOCOMPOSITES</u>	57
2.1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	58
2.1.1 MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES	58
2.1.1.1 Matériaux inorganiques	62
2.1.1.1.1 ZnO	63
2.1.1.1.2 Niobate de lithium	64
2.1.1.2 Matériaux organiques	65
2.1.2 COPOLYMERES P(VDF-TRFE)	66
2.1.2.1 Structure moléculaire et synthèse	66
2.1.2.1 Transition de phases ferroélectrique-paraélectrique	67
2.1.2.2 Structure cristalline	70
2.1.2.3 Mise en œuvre et polarisation de films	72
2.1.2.4 Propriétés piézoélectriques	74
2.1.3 NANO- ET SUBMICRO- COMPOSITES A BASE DE P(VDF-TRFE)	77
2.1.3.1 Microstructure des nanocomposites	78
2.1.3.2 Propriétés des sub-micro et nanocomposites	81
2.1.3.2.1 Propriétés diélectriques	81
2.1.3.2.2 Propriétés électroactives	83
2.1.3.2.3 Propriétés mécaniques	86
2.2 RESULTATS	87
2.3 PUBLICATION	96
2.3.1 PUBLICATION 1: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF P(VDF-TRFE)/AL ₂ O ₃ NANOCOMPOSITE	96
2.3.2 PUBLICATION 2: NANOCOMPOSITE PIEZOELECTRIC FILMS OF P(VDF-TRFE) /LiNbO ₃	110
2.3.3 Publication 3: Influence of size and surface functionalization of ZnO nanoparticles on the morphology and properties of P(VDF-TrFE) nanocomposite films	123
<u>CHAPITRE 3. ELABORATION DE MICROSYSTEMES A BASE DE FILMS NANOCOMPOSITES</u>	143
3.1 INTRODUCTION	144
3.2 GENERALITES SUR DES DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES	145

3.2.1 DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE VOLUME SUR COUCHE MINCES	145
3.2.2 DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE	147
3.3 REALISATION DES DISPOSITIFS SUR DES FILMS P(VDF-TRFE) ET NANOCOMPOSITES	149
3.3.1 PREPARATION DES FILMS	150
3.3.1.1 Préparation des films sur substrats	150
3.3.1.2 Préparation des films autosupportés	151
3.3.2 METALLISATION	152
3.3.3 LITHOGRAPHIE UV	153
3.3.3.1 Enrésinement	154
3.3.3.2 Exposition	154
3.3.4 GRAVURE DES METAUX	155
3.3.4.1 Gravure des électrodes	155
3.3.4.1.1 Gravure de l’Au	155
3.3.4.1.2 Gravure de l’Al	156
3.3.4.2 Gravure des couches d’accroches	156
3.3.4.2.1 Gravure du Ti	157
3.3.4.2.2 Gravure du Cr	157
3.3.5 RETRAIT DE LA RESINE	158
3.3.6 POLARISATION LES COUCHES MINCES DU P(VDF-TRFE)	158
3.4 RESULTATS TECHNOLOGIQUES	158
3.4.1 DISPOSITIFS SUR LES FILMS AUTOSUPPORTEES	159
3.4.2 DISPOSITIFS SUR LES FILMS MINCES DEPOSES SUR LES SUBSTRATS SOUPLES ET RIGIDES	161
3.4.2.1 Dispositifs sur les films minces sur les substrats souples (PET)	161
3.4.2.2 Dispositifs sur les films minces sur les substrats rigides (Si)	162
3.4.2.3 Dispositifs sur les nanocomposites	163
3.4.2.4 Dispositifs à ondes acoustiques de volume	164
3.5 CARACTERISATION DES DISPOSITIFS	166
3.5.1 PRINCIPE DE LA CARACTERISATION	166
3.5.2 DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE VOLUME	168

3.5.2.1 Résonateurs à modes supérieurs imprimés sur les films sur PET	168
3.5.2.2 Résonateurs à modes supérieurs gravés par lithographie sur les films sur PET	173
3.5.1 DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE	173
3.5.1.1 Dispositifs sur les films autosupportés	173
3.5.1.2 Dispositifs sur les films sur les substrats	174
3.6 CONCLUSIONS	178
<u>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES</u>	183
ANNEXE 1	191
ANNEXE 2	192

Introduction

“By combining piezoelectric ceramics with ferroelectric copolymers, true multifunctionality can be easily achieved”

S.Bauer et F.Bauer [1]

Le développement de nouveaux capteurs, transducteurs et de dispositifs intégrés optoélectroniques et piézo-électriques nécessite l'élaboration de nouveaux matériaux multifonctionnels avec des propriétés mécaniques, optiques et électriques couplées. Cette thèse s'insère dans un projet qui vise à développer une nouvelle génération de matériaux nanocomposites à base de nanocristaux inorganiques incorporés dans une matrice polymère, ceci afin d'obtenir des propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires. Ces matériaux nanocomposites permettent de combiner la flexibilité et la mise en œuvre aisée des polymères et d'en modifier les propriétés, en fonction de leur application, par l'apport de nanocéramiques. Par ailleurs, la taille nanométrique des cristaux est supposée conduire, d'une part, à de nouvelles propriétés qui ne peuvent être envisagées avec des cristaux massifs (ou des cristaux de taille micrométrique) telles que la transparence, de nouvelles propriétés acoustiques, éventuellement une augmentation de la réponse piézoélectrique et une contribution particulière des effets de surface et ce notamment sur les propriétés mécaniques.

Cette thèse a été financée par l'ANR PNANO dans le cadre du projet NANO-POP: « Nanocomposite à propriétés piézoélectriques et optiques », labellisé par les pôles de compétitivité MATERIALIA en Lorraine et PLASTIPOLIS Plasturgie en Rhône-Alpes. C'est une thèse transversale à ce projet qui, pour les nanocomposites à matrice P(VDF-TrFE), a concerné toutes les étapes d'élaboration, de caractérisation et de valorisation du matériau.

Le consortium du projet NANO-POP est constitué, outre l'Institut Jean Lamour, du groupe "Synthèse Organométallique et Réactivité", (SOR-SRSMC) qui fait partie de l'Unité Mixte de Recherche N° 7565 "Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes" (Nancy), du laboratoire Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique (SYMME, EA 4144) qui est un laboratoire universitaire de recherche de l'université de Savoie rattaché à l'école d'ingénieurs Polytech Annecy-Chambéry, et de deux partenaires industriels, PIEZOTECH aujourd'hui filiale d'ARKEMA (Hésingue, en Alsace) et SCHNEIDER ELECTRIC (Grenoble). Nous avons été au cours de notre thèse en relation particulièrement étroite avec le laboratoire

SOR-SRSMC pour la synthèse des nanoparticules de LiNbO_3 et ZnO , et avec la société Piézotech pour le développement de nanocomposites à base de P(VDF-TrFE).

D'une façon générale, l'objectif était l'obtention de nanocomposites à propriétés piézoélectriques, optiques non-linéaire et mécaniques spécifiques, pour des applications potentielles dans des dispositifs acoustiques, des capteurs en milieu liquide ou biologique, des capteurs biométriques, des capteurs de contraintes, de déformation, ... ou des encres « intelligentes » (print electronics).

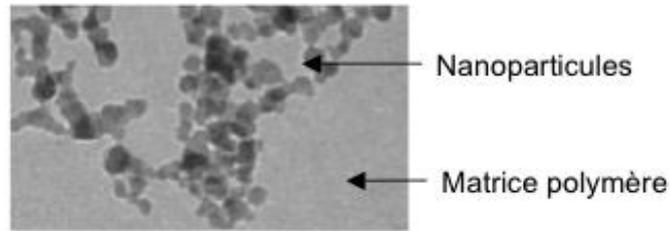
L'étude visait notamment :

- à conférer au matériau des propriétés d'optique non-linéaire
- à renforcer la réponse piézoélectrique du matériau (les nanoparticules étant elles-mêmes piézo- voire ferroélectriques)
- à renforcer les propriétés mécaniques des films, voire à obtenir des caractéristiques mécaniques (modules élastiques, dureté, viscosité...) sur mesure en jouant sur la teneur en particules et leur nature
- à obtenir une adaptation d'impédance sur mesure en fonction des applications de transducteurs en milieux liquides ou organiques (notamment pour le domaine biomédical)

Dans notre thèse, la matrice organique choisie est le copolymère piézoélectrique de fluorure de vinylidène et trifluoroéthylène, ou P(VDF-TrFE). Les nano-objets introduits sont des nanoparticules non-piézoélectriques d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), des nanoparticules piézoélectriques d'oxyde de zinc (ZnO), de niobate de lithium (LiNbO_3) ou d'iodate de fer ($\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$).

Au départ du projet, plusieurs verrous technologiques avaient été identifiés, auxquels nous nous sommes confrontés pendant cette thèse :

1. La dispersion dans une matrice polymère de particules inorganiques se présentait comme un verrou majeur, bien connu dans la communauté scientifique. L'abondance de littérature dans ce domaine démontre l'intérêt mais également toute la difficulté d'achever correctement cette étape du développement du composite. La tendance naturelle des nanoparticules individuelles à se constituer en agrégats et en agglomérats doit être contrée et pour cela plusieurs procédés peuvent être suivis. Nous devons tester les différentes voies et déterminer la plus adaptée à notre système copolymère/particules inorganiques. Ceci nous a naturellement imposé de mettre en place et de maîtriser les instruments de mesures adéquats à la détermination de la répartition en taille des agrégats/agglomérats présents au sein des matériaux élaborés. Plus généralement, il nous fallait réfléchir au meilleur moyen d'obtenir une dispersion de qualité et d'empêcher la réagglomération des particules.



2. La polarisation de films nanocomposites constituait un autre verrou clairement identifié. Cette polarisation suppose une étape de mise en forme en couches minces d'épaisseur contrôlée (par spin coating ou enduction), avant l'application sur le film d'un champ électrique intense ($>100\text{kV/mm}$), et ce sans claquage du film chargé en nanoparticules, alors que toute hétérogénéité du matériau peut être source de ce claquage. Cette polarisation est essentielle pour obtenir les propriétés ferroélectriques de la matrice polymère et éventuellement pour orienter les particules dans le composite afin d'obtenir une contribution collective à l'activité piézoélectrique et d'optique non linéaire du nouveau matériau.
3. Par contre, réaliser des microdispositifs sur des films polymères n'avait pas été identifié au départ, il faut le reconnaître, comme un verrou de ce travail de thèse. Pourtant l'étape importante des applications s'est heurtée à plusieurs difficultés majeures comme la déformation des films, au cours de la métallisation ou sous l'effet du maintien des films par aspiration aux différentes étapes de microtechnologie de salle blanche, leur dissolution lors du retrait de l'enrésinement de photolithographie, ou encore la dépolarisation des films piézoélectriques en cours de procéder, difficultés qui ont dû être surmontées l'une après l'autre. L'élaboration et la caractérisation de dispositifs microstructurés sur les polymères ferroélectriques sont rarement mentionnées dans la littérature. Il s'agissait donc de développer des protocoles spécifiques pour réaliser des dispositifs en microtechnologies sur nos films polymères nanocomposites, tout en conservant les propriétés piézoélectriques des matériaux organiques.
4. Par ailleurs, signalons qu'un autre verrou identifié au départ du projet mais au-delà de notre thèse a été levé en parallèle dans un autre laboratoire du consortium NANO-POP, le SOR-SRSMC de l'Université de Lorraine. Il s'agit de la maîtrise de la synthèse de particules piézoélectriques à l'échelle nanométrique. Pour le système le mieux documenté, le titanate de barium BaTiO_3 , la littérature montre en effet un changement de phase dimensionnel en dessous d'une certaine taille (entre 50 nm et 100 nm selon les auteurs). La déstabilisation de la phase non-centrosymétrique sous cette taille conduit dans ce cas à une transition vers la phase cubique et à la perte des propriétés ferro et piézoélectriques. Pour le système LiNbO_3 qui est assez voisin,

et qui n'existait pas à notre connaissance au début de ma thèse sous forme piézoélectrique à des tailles inférieures à 50 nm, obtenir de telles nanoparticules apparaissait comme un verrou technologique que nous avons contribué à lever notamment par la caractérisation des tailles de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Dans ce manuscrit, notre travail de thèse sera présenté en trois grandes phases :

- L'étude et l'optimisation de la dispersion des nanoparticules en solutions
- La fabrication, la mise en forme, la caractérisation des films nanocomposites
- La réalisation de dispositifs microstructurés sur films nanocomposites

Le premier chapitre de ce manuscrit est ainsi dédié à la dispersion et à la stabilisation des nanoparticules dans des solutions en vue de l'obtention d'un matériau nanocomposite hybride à matrice polymère homogène, et possédant les propriétés piézoélectriques et d'optiques visées. Ce chapitre rappellera l'état de l'art dans le domaine en expliquant pourquoi les études abondantes attachées au sujet n'ont pas permis jusqu'alors de trouver une voie idéale applicable à tous les systèmes. Nous expliquerons les différentes conditions qui doivent être réunies pour obtenir, si ce n'est une répartition monodisperse des particules, tout du moins une répartition homogène et avec la taille la plus faible possible. En plus de la dispersion nous exposerons les différentes techniques ou voies possibles pour maintenir cet état de dispersion afin d'éviter toute agglomération ou floculation. Les résultats montreront que nous avons pu apporter une contribution significative dans ce domaine à travers les méthodes et les solutions définies après des campagnes d'expérimentation volumineuses.

Le chapitre suivant sera consacré à la mise en forme du matériau ainsi que sa polarisation en vue d'obtenir les fonctionnalités afférentes à ce type de nanocomposites. Après un rappel général sur la piézoélectricité dans les matériaux inorganiques et organiques, nous développerons plus particulièrement les seconds. En effet, si la piézoélectricité est parfaitement connue dans les matériaux inorganiques, celle liée à l'orientation des chaînes dans les polymères fluorés notamment reste plus marginalement abordée. Nous présenterons les méthodes de dépôt que nous avons utilisées après transfert de compétences ou développement au sein de l'IJL. Enfin la polarisation de ces films fera l'objet d'une partie détaillée car c'est cette ultime étape de fonctionnalisation du composite qui confère aux matériaux les propriétés d'usage pour la réalisation de micro-systèmes.

Le troisième et dernier chapitre, concernera l'élaboration et la caractérisation de dispositifs microstructurés sur des films de P(VDF-TrFE) et de ses nanocomposites, notamment de dispositifs à ondes acoustiques. Ce chapitre présentera l'état de l'art des

dispositifs réalisés avec les polymères fluorés piézoélectriques et leurs applications. Après un rappel général sur les dispositifs acoustiques, nous détaillerons les protocoles de fabrication par photolithographie sur différents types de film (autosupporté, sur substrat souple et rigide) que nous avons développés et les résultats technologiques. Ce chapitre présentera enfin les premiers essais de caractérisation des dispositifs réalisés.

Nous concluons en résumant les principaux résultats de ce travail de thèse et en dressant des perspectives pour la suite de ce travail. Notons que lorsque nos études étaient détaillées dans nos publications, nous avons intégré celles-ci au corps de texte en résumant brièvement en français les principaux résultats.

Référence

1. Bauer, S. and F. Bauer, *Piezoelectric Polymers and Their Applications*, in *Piezoelectricity Evolution and Future of a Technology*, W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, Editors. 2008, Springer Berlin Heidelberg. p. 157-177.

Chapitre 1. Dispersion des nanoparticules dans différentes solutions

1.1	SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	8
1.1.1	ADHESION ET ETATS DES NANOPARTICULES	8
1.1.2	CARACTERISATION DES NANOPARTICULES	11
1.1.3	DISPERSION DES PARTICULES DANS DES SOLUTIONS	14
1.1.3.1	Désagglomération	14
1.1.3.2	Stabilisation	16
1.1.3.2.1	Stabilisation électrostatique	17
1.1.3.2.2	Stabilisation stérique	18
1.1.3.2.3	Stabilisation électrosérique	19
1.2	COURT RESUME DES RESULTATS OBTENUS	20
1.2.1	DISPERSION A FAIBLE CONCENTRATION DES NANOPARTICULES DANS LES SOLVANTS SIMPLES A FAIBLE VISCOSITE	20
1.2.1.1	Effets de différents paramètres de l'ultrasonification sur la taille de clusters de nanoparticules dans les solutions aqueuses	21
1.2.1.2	Influence de la stabilité des solutions aqueuses sur la taille des clusters	22
1.2.1.3	Dispersion des nanoparticules dans l'éthyl méthyl cétone (MEK)	24
1.2.2	DISPERSION A HAUTE CONCENTRATION DES NANOPARTICULES DANS LES SOLVANTS SIMPLES A FAIBLE VISCOSITE	25
1.2.3	DISPERSION A HAUTE CONCENTRATION DES NANOPARTICULES DANS LES SOLUTIONS POLYMERES	27
1.3	PUBLICATION: EFFECT OF ULTRASONIFICATION AND DISPERSION STABILITY ON THE CLUSTER SIZE OF ALUMINA NANOSCALE PARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS	36

Dans ce chapitre nous présenterons notre étude sur la dispersion des nanoparticules (NPs) dans différentes solutions : aqueuses, organiques et polymères. L'objectif final est d'établir les protocoles d'optimisation de la dispersion des NPs dans les matrices polymères. Nous avons, pour cela, utilisé des NPs d'oxyde d'aluminium.

Pour préparer les films nanocomposites (NC), il faut disperser les NPs dans les solutions polymères à haute concentration de NPs présentant des viscosités élevées. Dans ces conditions, l'étude de la dispersion est délicate à cause notamment de la difficulté à caractériser la taille des particules nanométriques par diffusion dynamique de la lumière (DLS). De plus, les paramètres d'irradiation ultrasonique sont arbitraires car à l'heure actuelle aucune étude systématique d'optimisation n'a été publiée.

Nous avons travaillé dans un premier temps avec de faibles concentrations de NPs dans des solvants (l'eau et l'éthyl méthyl cétone ou MEK) et avec des mélanges de faible viscosité afin d'optimiser les paramètres de l'ultrasonification et de déterminer la taille des agrégats de NPs (les plus petits clusters obtenus) dans les solutions. En effet ceci donne des informations caractéristiques sur les NPs comme par exemple l'énergie de surface.

Ensuite nous avons étudié la dispersion des NPs à haute concentration dans des solutions simples à faible viscosité. Enfin la même étude a été menée pour de hautes concentrations de NPs dans des solutions polymères de viscosité élevée.

1.1 Synthèse bibliographique

1.1.1 Adhésion et états des nanoparticules

L'adhésion des particules est causée par des forces électrostatiques et magnétiques, des ponts matériels entre les surfaces des particules (des ponts liquides et solides, floculant) et des verrouillages [1]:

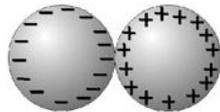
- Des forces de surfaces et de champ aux contacts directs
 - Des forces Van der Waals (Force de Kysom, Debye et London)



- Des forces électrostatiques
 - Dans les conducteurs (par exemple des poudres métalliques)



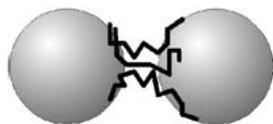
- Dans les isolants (par exemple des poudres de polymères)



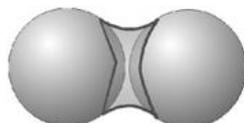
- Dans les matériaux magnétiques (par exemple des poudres de fer)



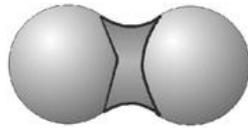
- Des ponts matériels entre particules
 - Des liaisons hydrogène entre couches d'eau condensées sur les surfaces
 - Des macromolécules organiques comme des agents flocculants dans des suspensions



- Des ponts liquides
 - Des liquides à faible viscosité mouillés par pression capillaire et par la tension de surface (par exemple des sables humides)

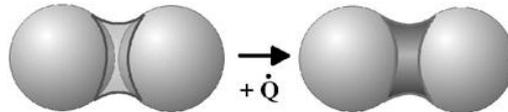


- Des agents de liaison à haute viscosité (par exemple des résines)

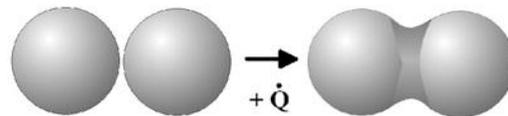


- Des ponts solides par

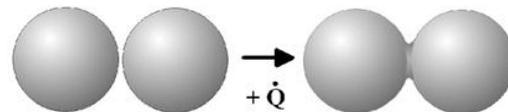
- La recristallisation des ponts liquides (par exemple des sels)



- La fusion des contacts par des frittages (par exemple des agrégats de nanoparticules, céramiques)



- Des réactions chimiques solide-solide



- Des verrouillages par l'effet stérique entre macromolécules et particules (par exemple des protéines ou des fibres)



A l'état sec, la plupart des nanoparticules existe sous forme de clusters: agglomérats et agrégats (fig. 1.1-1). Les agrégats sont définis comme des structures condensées de particules primaires qui sont typiquement attachées à leurs faces cristallines par des ponts solides [2, 3]. Grâce à leur structure solide, les agrégats se comportent souvent comme des particules individuelles et ne peuvent pas être fragmentés par des contraintes hydrodynamiques [4]. Les agglomérats sont définis comme des structures plus souples et plus ouvertes de particules primaires qui se lient aux bords et aux coins. Comme ils sont généralement maintenus ensemble par des liaisons faibles, une énergie plus faible est nécessaire et suffisante pour les fragmenter [5].

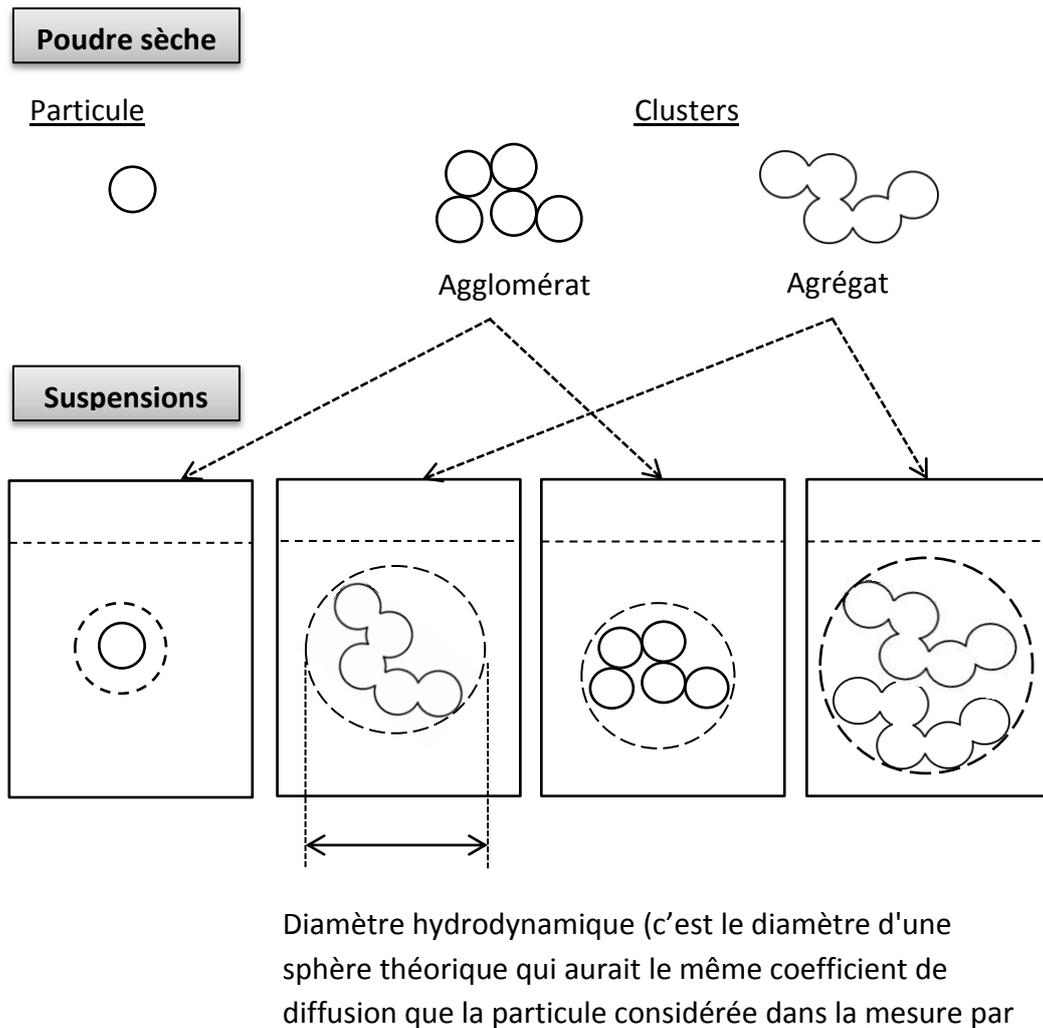


Figure 1.1-1 : Différents états de particules à l'état sec et dans des suspensions

1.1.2 Caractérisation des nanoparticules

La caractérisation de nanoparticules a suscité un vif intérêt pendant des décennies et en particulier plus récemment pour leur effet sur la santé et l'environnement [6-8]. Une caractérisation complète des nanoparticules comprend des mesures telles que la taille, la distribution de la taille, la forme, les caractéristiques morphologiques (par exemple la cristallinité, la porosité, la rugosité de surface), la composition chimique, la solubilité, la surface spécifique, l'état de dispersion, l'état de surface, et d'autres propriétés physico-chimiques [6]. Les caractéristiques principales des nanopoudres et des techniques de caractérisation sont présentées dans le tableau 1-1.

La composition chimique, la taille et la forme des particules sont trois propriétés cruciales du matériau. Selon la composition du nanomatériau les propriétés spécifiques diffèrent. Et en fonction de la taille de cette nanoparticule, les propriétés peuvent être

modifiée [7]. De plus, la taille et la distribution de la taille sont souvent utilisées pour caractériser la dispersion des nanoparticules dans des suspensions. Les techniques de granulométrie standards applicables aux systèmes de particules inférieures à 100 nm sont présentées dans le tableau 1-2.

Tableau 1-1: Caractéristiques principales et techniques de caractérisation des nanoparticules

Caractéristique	Définition/spécificité	Technique
Distribution de taille des particules	<ul style="list-style-type: none"> – Représente la gamme de tailles de particules dans un échantillon, appelé couramment PSD – Donne une indication de l'état d'agrégation/agglomération 	<ul style="list-style-type: none"> – Diffusion dynamique de la lumière (DLS) – Microscopies électroniques (TEM et SEM) – Surface spécifique (SSA BET) (les particules à l'état sec)
Morphologie	<ul style="list-style-type: none"> – La forme et les caractéristiques structurales des particules – Informations sur le ratio d'aspect pour les particules non sphériques, la structure cristalline pour les matériaux cristallins ou les formes allotropiques pour les matériaux de composition chimique similaire 	<ul style="list-style-type: none"> – Diffraction des rayons X (XRD) – Diffraction des électrons (ED) – Spectrométrie de photoélectron X (XPS) – Microscopies électroniques (TEM et SEM)
Composition chimique	<ul style="list-style-type: none"> – Concerne les éléments dont le matériau est composé – Comprend à la fois la composition du noyau de la particule et sa surface (e.g. la fonctionnalisation) 	<ul style="list-style-type: none"> – Spectrométrie de photoélectron X (XPS) – Analyse dispersive en énergie (EDS) – Spectroscopie Raman – Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) – Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) – Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) – Analyse thermique différentielle (DTA)
Solubilité	<ul style="list-style-type: none"> – Quantité d'un matériau donné qui se dissout dans un liquide, généralement en poids par volume – Informations sur l'hydrophobicité du matériau 	<ul style="list-style-type: none"> – Observation visuelle – Mesures de conductance, d'enthalpie de solubilité [9, 10]
Charge de surface	<ul style="list-style-type: none"> – Potentiel zêta – Point isoélectrique (IEP) 	<ul style="list-style-type: none"> – Electrophorèse (par diffusion dynamique de la lumière)

Tableau 1-2 : Techniques de granulométrie applicables aux systèmes de particules de taille inférieure à 100 nm

Techniques de granulométrie	Gamme nominale de taille	Notes
Diffusion dynamique de la lumière (DLS) [11-13]	1nm-6 μ m	<ul style="list-style-type: none"> – Peut également être utilisée pour le potentiel zêta – Peu fiable pour de larges distributions de taille – Travail en suspension diluée
Diffraction laser/ Diffusion statique de la lumière [12]	40nm-3mm	<ul style="list-style-type: none"> – Sur échantillons sec ou humides – Considère des particules sphériques, effets de forme inconnus
Techniques acoustiques [14]	20nm-10 μ m	<ul style="list-style-type: none"> – Convient aux systèmes concentrés – Nécessité de concentrations élevées (> 1% en poids), faible résolution
Microscopie électronique (TEM, SEM) [11, 15]	jusqu'à 0.3nm	<ul style="list-style-type: none"> – Bonne résolution, imagerie des formes d'échantillons – Echantillons sur des substrats stables sous des faisceaux d'électrons et à vide poussé
Microscopie à force atomique (AFM) [12]	1nm-8 μ m	<ul style="list-style-type: none"> – Bonne résolution, imagerie en 3D – Echantillon rigide
Diffraction des rayons X (XRD)	1-500 nm	<ul style="list-style-type: none"> – Caractérisation des matériaux cristallins
Surface spécifique (BET) [16]	5nm- plusieurs microns	<ul style="list-style-type: none"> – Simple, applicable à la plupart des systèmes – Considère des particules sous forme sphérique monodispersées et sans porosité
Sédimentation centrifuge [11, 12]	5nm-10 μ m	<ul style="list-style-type: none"> – Convient pour de larges distributions de taille
Analyse de la mobilité différentielle/ granulométrie à balayage de mesure par mobilité [12]	2nm-2 μ m	<ul style="list-style-type: none"> – Convient pour de larges distributions de taille – Petit échantillon
Spectrométrie à temps de vol (TOF-MS) [17]	1nm-3 μ m (100 à 100MDa)	<ul style="list-style-type: none"> – Peut être utilisée avec l'ablation laser pour l'analyse de la composition chimique des particules – Couteux, échantillonnage difficile, plusieurs détecteurs nécessaires pour une gamme complète
Chromatographie d'exclusion stérique [18, 19]	1nm-2 μ m	<ul style="list-style-type: none"> – Bonne résolution, faible volume d'échantillon – Lente, requiert une bonne calibration

La diffusion dynamique de la lumière (DLS), parfois appelée spectroscopie par corrélation de photons ou diffusion quasi élastique de la lumière, est la technique la plus polyvalente et pertinente pour mesurer « in situ » la taille et la distribution de taille des nanoparticules dans les liquides [11-13]. Elle mesure la taille des nanoparticules dans un liquide en observant le mouvement thermique ou le mouvement Brownien des nanoparticules. La taille des particules est mesurée en analysant la diffusion de la lumière du laser par les particules et en déterminant le coefficient de diffusion et ainsi la taille des particules grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$d(H) = \frac{kT}{3 \pi \eta D} \quad (\text{Equation 1.1.2-1})$$

$d(H)$: diamètre hydrodynamique (nm)

T: température absolue

D: coefficient de diffusion translationnel

η : viscosité dynamique (cP)

k: constante de Boltzman

Dans le cadre de ma thèse, nous avons acquis et mis en œuvre un appareil de diffusion dynamique de la lumière de Malvern Ltd., type «Nanosizer NanoZS », permettant de mesurer également le potentiel zéta des nanoparticules.

1.1.3 Dispersion des particules dans des solutions

1.1.3.1 Désagglomération

Des suspensions colloïdales stables de nanoparticules sont essentielles pour de nombreuses applications dans le domaine des matériaux, de la chimie et de la biologie [12, 20-23]. Mélanger des poudres sèches dans une phase liquide est une des opérations fondamentales de l'homme dans la vie quotidienne. Cependant, la dispersion homogène de nanoparticules dans la matrice polymère reste encore un challenge.

Une simple agitation mécanique, qui est souvent utilisée pour améliorer l'homogénéité de la dispersion, ne suffit pas à fragmenter des agglomérats et des agrégats. De nombreuses techniques sont utilisées pour la désagglomération comme l'ultrasonication [24, 25], les dispositifs rotor-stator [26], les broyeur à billes [27-29], les systèmes à cisaillement élevé [30, 31], ou les systèmes de CO₂ supercritique, par exemple l'expansion

rapide de suspensions de CO₂ (RESS) [32-34]. De nos jours, l'ultrasonication est plus particulièrement reconnue comme un moyen efficace de dispersion homogène des nanoparticules dans les suspensions. Il s'agit d'une technique propre ne laissant pas d'impureté dans la solution et ne modifiant pas la régularité de la forme des particules (à l'inverse du broyeur à billes). L'utilisation de l'ultrasonication pour la séparation des particules est recommandée dans la plupart des cas faisant l'objet de publications [12].

Les ultrasons appliqués dans un milieu tel que l'eau, peuvent créer des bulles de cavitation acoustiques (selon un cycle : formation, croissance et implosion de bulles) et des écoulements acoustiques induisant des mélanges chaotiques. L'implosion des bulles de cavitation crée des contraintes importantes sur les clusters et conduit à leur fragmentation. Des modèles ont été développés pour décrire la désagglomération des clusters sous irradiation ultrasonique [35, 36] (fig. 1.1-2).

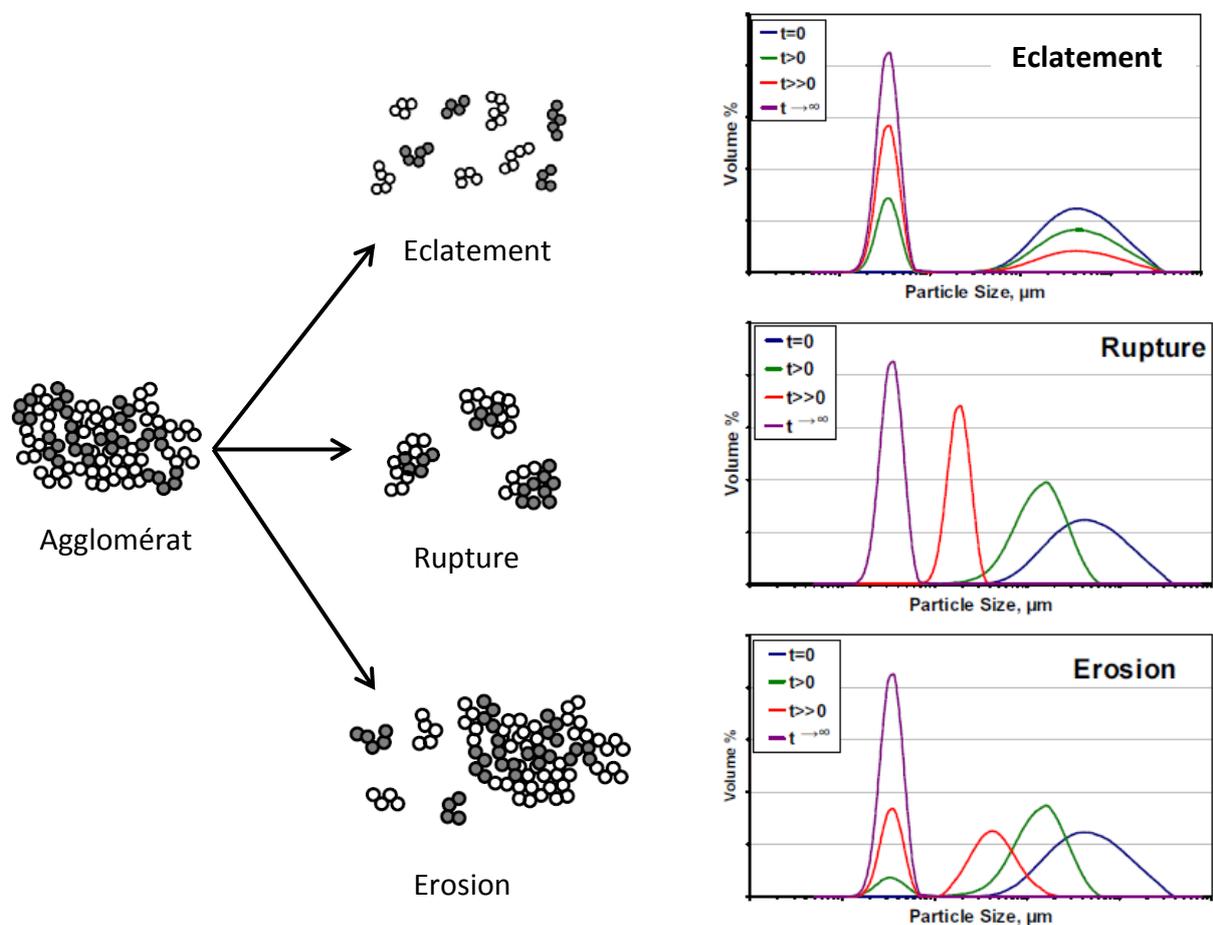


Figure 1.1-2: Représentation schématique et distribution de taille des particules des différents modèles de fragmentation, extrait de [4].

La fragmentation peut se produire soit par rupture soit par érosion, en fonction de l'intensité des ultrasons appliqués et de la force des liaisons qui caractérisent la cohésion des particules dans les clusters [4, 35]. L'érosion est relative à la réduction de la taille des gros clusters ou des agglomérats due à la perte progressive de petits fragments alors que la rupture se produit quand un gros agglomérat se divise en plusieurs fragments de tailles

comparables. La rupture nécessite une énergie de fragmentation plus élevée que l'érosion. Lorsque l'énergie est très importante, l'éclatement peut se produire conduisant à une désintégration de l'agglomérat en plusieurs petits fragments (des agrégats ou des particules primaires).

1.1.3.2 Stabilisation

Il est à noter que l'adhésion des particules (en particulier par les forces de Van der Waals) augmente lorsque la taille des particules diminue. Les nanoparticules tendent à se regrouper après l'ultrasonication si la suspension n'est pas suffisamment stabilisée. L'instabilité colloïdale est également causée par la floculation*, la coagulation* et la sédimentation* (fig. 1.1-3). C'est pourquoi la stabilisation colloïdale joue un rôle déterminant pour obtenir des suspensions uniformes. La stabilisation peut être basée sur des effets électrostatiques, stériques ou électrostériques qui permettent d'empêcher les nanoparticules de s'approcher et de coaguler.

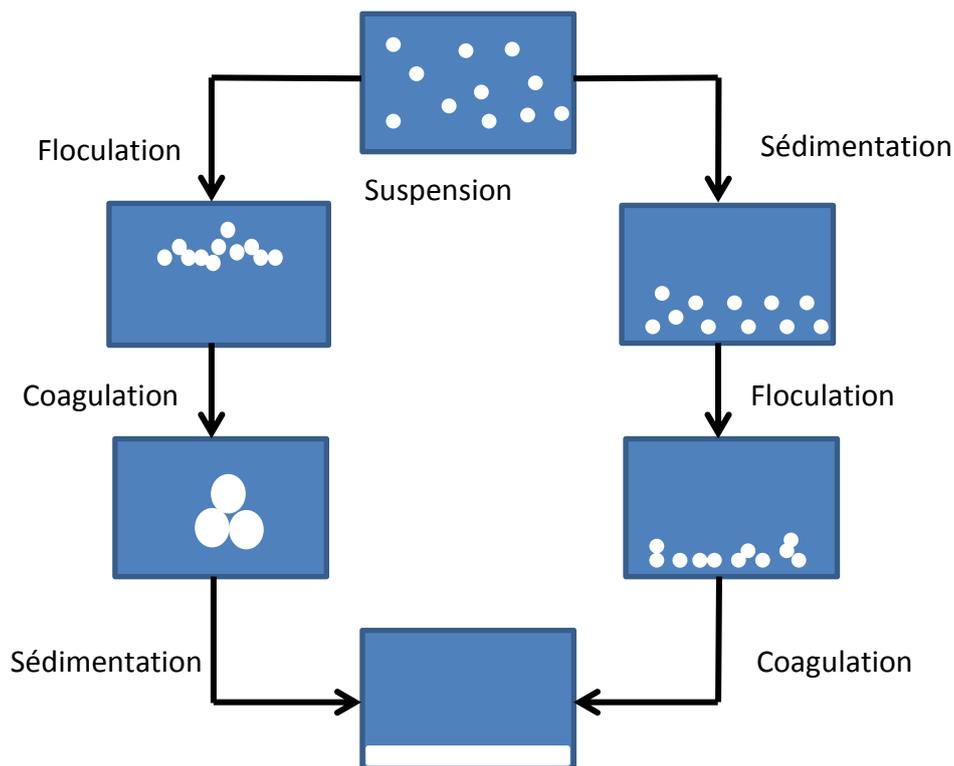


Figure 1.1-3: Instabilité colloïdale: à gauche les suspensions non stables floculent ou sédimentent directement, à droite les suspensions stables sédimentent et coagulent plus lentement

* La floculation (ou l'agglomération) est un phénomène réversible, c'est un processus de contact et l'adhérence grâce à quoi les particules forment de plus gros clusters. Contrairement, la coagulation est la séparation en deux phases d'un colloïde. La sédimentation est la tendance de particules dans la suspension à décanter du fluide.

1.1.3.2.1 Stabilisation électrostatique

Dans des liquides, et plus particulièrement dans des solutions aqueuses, la dissociation des groupements de surface, par exemple les groupements hydroxyle ($-OH$), génère des charges électriques à la surface des nanoparticules. Ces charges ajoutent une barrière électrostatique autour des particules à l'origine d'une stabilisation électrostatique (fig. 1.1-4).

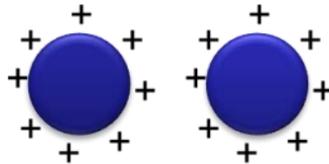


Figure 1.1-4: Représentation schématique de la stabilisation électrostatique de nanoparticules.

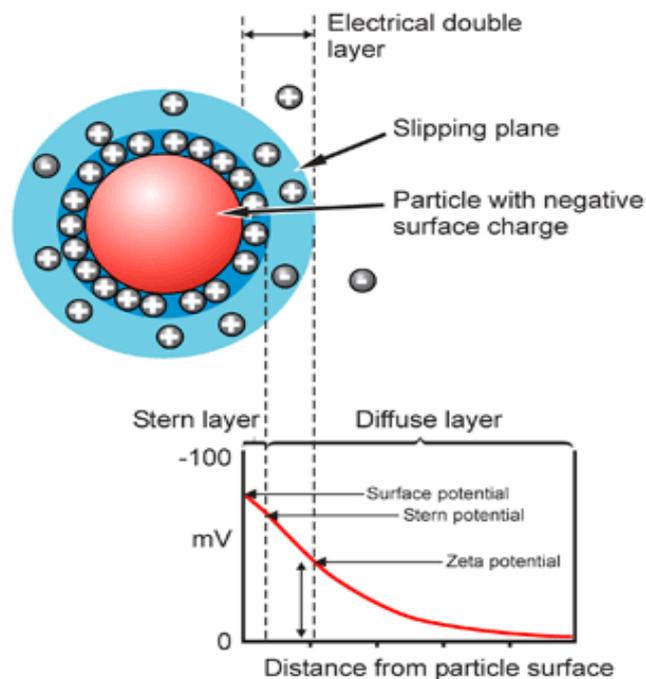


Figure 1.1-5: La représentation schématique du potentiel zêta.

Cet effet de stabilisation est décrit en première approximation par la théorie DLVO (Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek) [37] : la stabilité d'un système colloïdal est déterminée par la somme de la répulsion électrique des charges à la surface et de l'attraction de Van der Waals. La stabilisation électrostatique est un processus réversible et simple à mettre en œuvre par la modification de la force ionique (l'addition des électrolytes inerts) ou du pH du milieu. La charge électrique autour des particules est représentée par le potentiel zêta

(fig. 1.1-5). Une suspension est souvent stable pour un potentiel zêta supérieur à 30 mV (en valeur absolue).

1.1.3.2.2 Stabilisation stérique

Dans les milieux organiques de constante diélectrique plus faible, la stabilisation électrostatique est moins efficace que dans l'eau. Les suspensions sont stabilisées par une autre voie, la stabilisation stérique. Les particules peuvent ainsi être tenues à distance grâce à la barrière des molécules organiques (e.g. des tensioactifs, des polymères, des oligomères ou des dendrimères) absorbées à la surface des nanoparticules (fig 1.1-6).

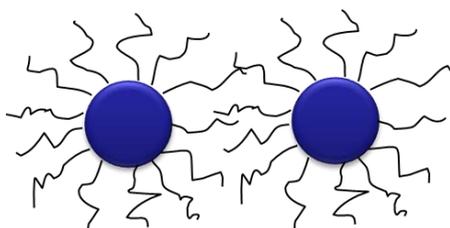


Figure 1.1-6: Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules

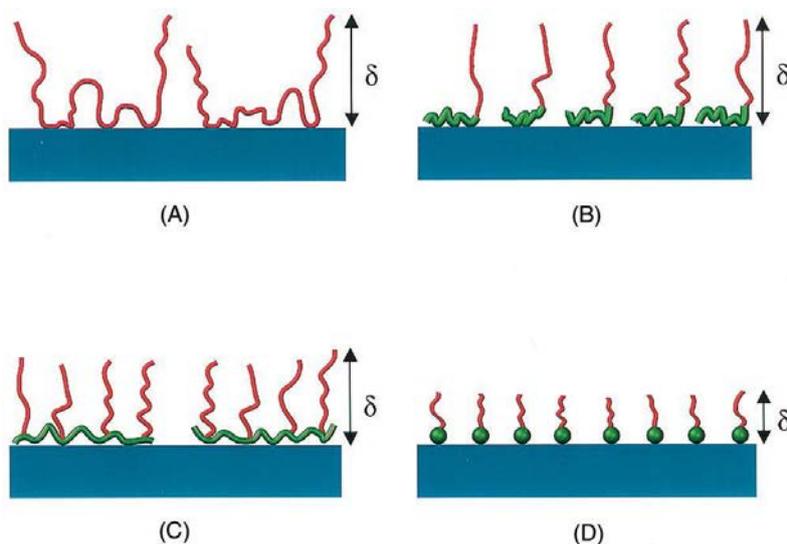


Figure 1.1-7: Représentations schématiques de conformation des couches adsorbées sur une surface de particule en fonction de l'architecture moléculaire: (A) des homopolymères, (B) des copolymères diblocs, consistant en un bloc d'ancrage court et un bloc à chaîne étendue, (C) des copolymères en forme de peigne, comprenant des segments étendus attachés à un squelette ancré et (d) des tensioactifs. Extraites de [21].

Il suffit (de manière qualitative) que les couches adsorbées soient suffisamment épaisses et denses pour éviter la réagglomération et la coagulation. La conformation des couches adsorbées peut varier considérablement en fonction des solvants, de l'architecture moléculaire, du nombre de groupes d'ancrage, de la densité des sites actifs à la surface et des concentrations des colloïdes et des surfactants en solution[38]. Une représentation schématique des couches adsorbées sur les surfaces des particules est donné dans la figure 1.1-7.

1.1.3.2.3 Stabilisation électrosérique

Cette stabilisation permet de combiner les effets électrostatiques et stériques pour éviter la réagglomération des particules en solution [39]. Un composé organique chargé est adsorbé à la surface des particules et celles-ci bénéficient à la fois de l'effet répulsif des charges et de l'effet d'encombrement stérique. L'utilisation des polyélectrolytes contenant des groupements ionisables, e.g. des groupes acide carboxylique ou sulfonique, permet un tel résultat. L'adsorption des polyélectrolytes est fortement influencée par leur masse molaire, leur concentration, les propriétés chimiques et physiques des surfaces des solides et des milieux solvants [40-43]. La conformation des polyélectrolytes peut être modulée par le changement des paramètres du solvant, e.g. le pH, la force ionique (fig. 1.1-8).

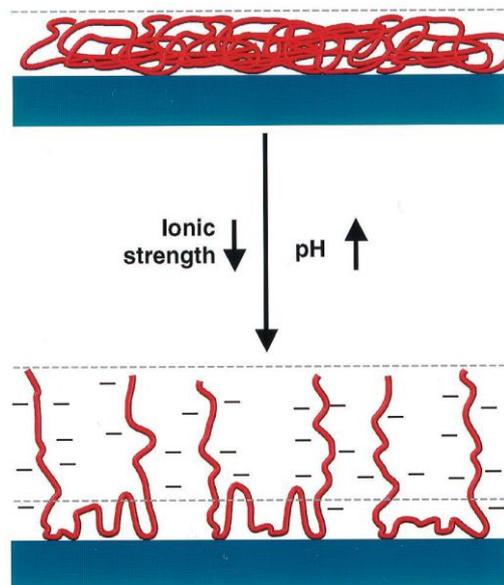


Figure 1.1-8: Représentation schématique des conformations des polyélectrolytes anioniques adsorbés à la surface des particules en fonction du pH et de la force ionique. Extraite de [21].

1.2 Court résumé des résultats obtenus

Nous présentons ici un résumé des résultats qui sont détaillés dans la partie suivante, à l'exception de la partie haute viscosité que nous développons dans cette section.

1.2.1 Dispersion à faible concentration des nanoparticules dans les solvants simples à faible viscosité

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur la dispersion de nanoparticules d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) à faibles concentrations, 1mg/ml, dans les solvants (l'eau et l'éthyl méthyl cétone (MEK)) afin d'optimiser les paramètres de l'ultrasonification et de déterminer la taille des agrégats de NPs (les plus petits clusters obtenus) dans les solutions (fig. 1.2-1). Cette étude à faible concentration est aussi nécessaire pour optimiser la synthèse des nanoparticules, par exemple la synthèse de nanoparticules de niobate de lithium.

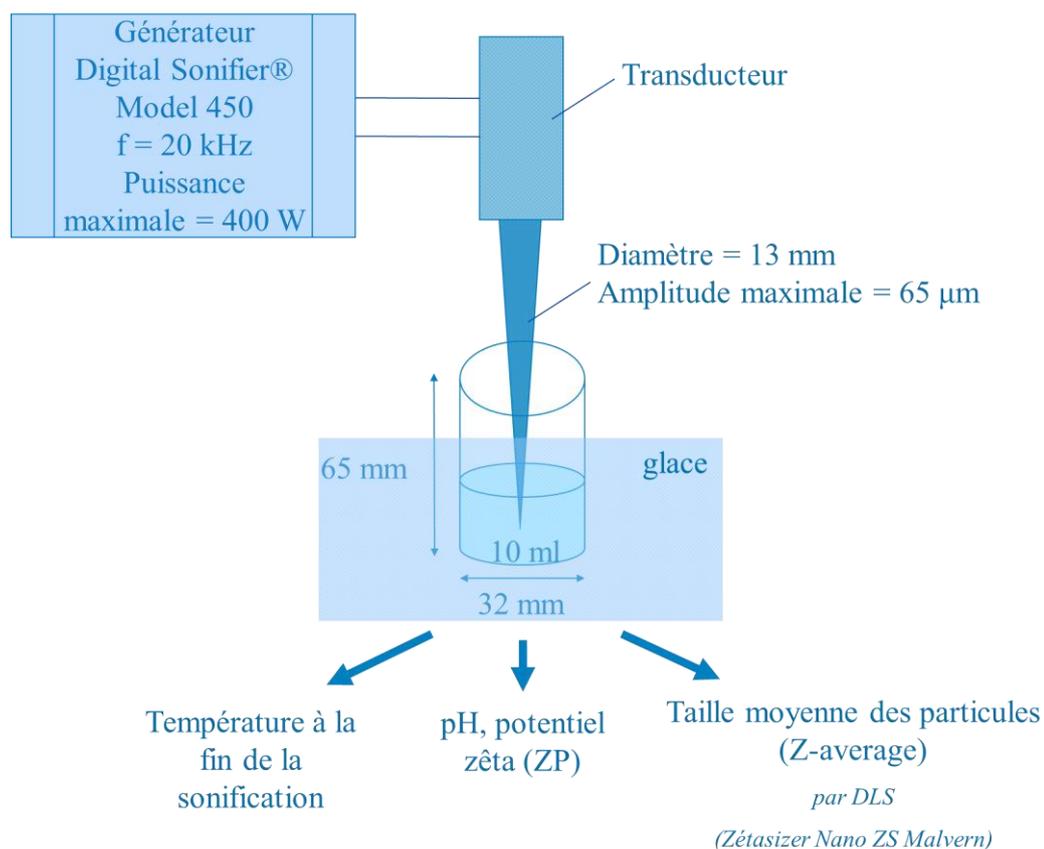


Figure 1.2-1 : Représentation schématique de la procédure expérimentale de la dispersion de NPs

1.2.1.1 Effets de différents paramètres de l'ultrasonification sur la taille de clusters de nanoparticules dans les solutions aqueuses

Notre étude montre que la taille des clusters des nanoparticules d' Al_2O_3 dans les solutions aqueuses diminue exponentiellement en fonction du temps d'ultrasonification (fig. 1.2-2). Malgré la taille des particules primaires d' Al_2O_3 d'environ 13 nm (par TEM), les agglomérats sont réduits en agrégats dont la taille moyenne, après 180 s d'ultrasonification, se stabilise à 150 nm (en mode DLS d'intensité, qui prend essentiellement en compte les plus gros objets). Les modes d'irradiation continu et pulsés donnent des efficacités de désagglomération très proches malgré les différentes énergies spécifiques fournies. L'étude a révélé aussi un optimum de la puissance à 30% (du déplacement maximum de la tige) : au-delà la rupture des clusters des nanoparticules n'est pas améliorée et il y a au contraire un risque de réagglomération si l'on prolonge l'ultrasonification (fig. 1.2-3).

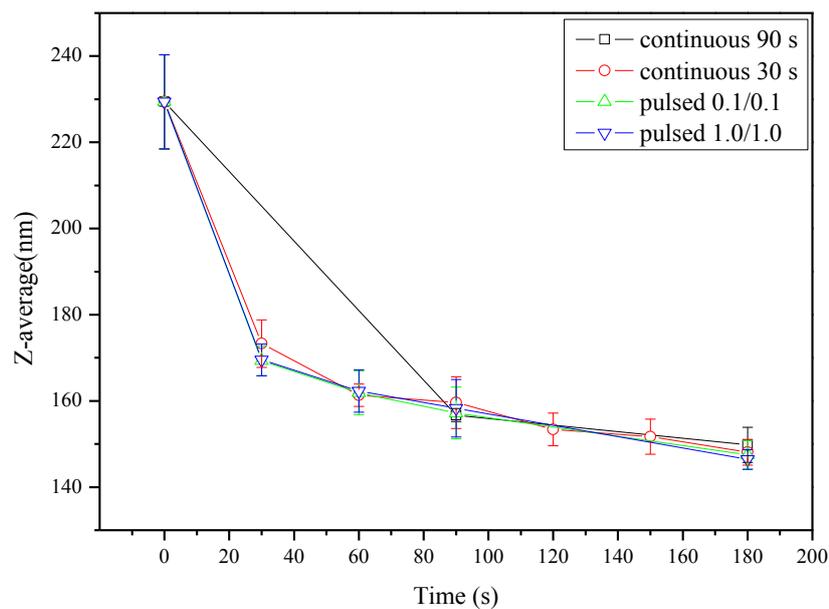


Figure 1.2-2 : Influence du mode d'ultrasonification (continu ou pulsé) sur la désagglomération de NPs d'alumine à une amplitude de vibration de 30%.

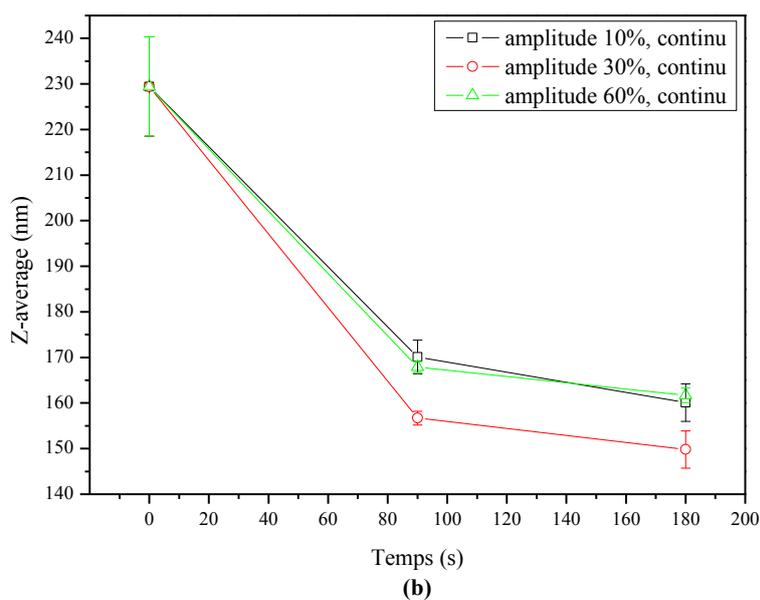
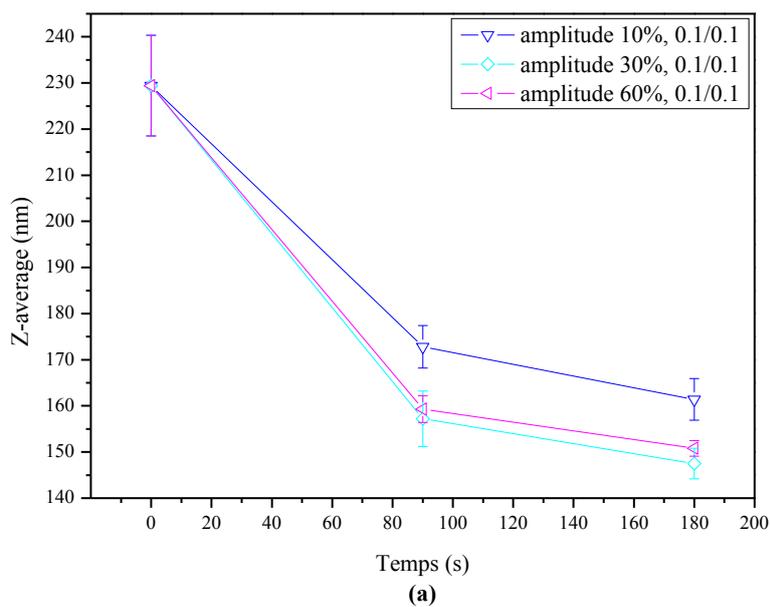


Figure 1.2-3: Influence de l'amplitude des ultrasons sur la désagglomération de nanoparticules d' Al_2O_3 (a) en pulsation 0.1/0.1 et (b) en continu.

1.2.1.2 Influence de la stabilité des solutions aqueuses sur la taille des clusters

Nous avons montré qu'au cours de la désagglomération ultrasonique, les nanoparticules d'alumine à faible concentration en solution aqueuse sont stabilisées par des forces électrostatiques sans avoir besoin de dispersants (le potentiel Zêta est supérieur à 30

mV). Le renforcement de la stabilité de la dispersion par des effets électrostatiques (en ajustant le pH ou force ionique) ou par des effets stériques (adsorption de tensio-actifs sur la surface) n'a pas d'effet significatif sur la taille des agrégats (tableau 1-3).

Tableau 1-3 : Potentiel Zêta et taille moyenne de nanoparticules d'alumine dans des suspensions aqueuses après 180 s d'ultrasonification.

Solution	pH	Potentiel Zêta (mV)	Z-average (nm)	
			US continu	US pulsé 0.1/0.1
H ₂ O	7.3	34 ± 1	150 ± 4	148 ± 3
H ₂ SO ₄	2.0	0 ± 1	floculation	
HNO ₃	2.3	51 ± 2	143 ± 2	142 ± 2
KNO ₃ 0.01M	7.2	41 ± 2	159 ± 1	154 ± 4
KNO ₃ 0.01M	2.3 (HNO ₃)	52 ± 1	148 ± 3	145 ± 2

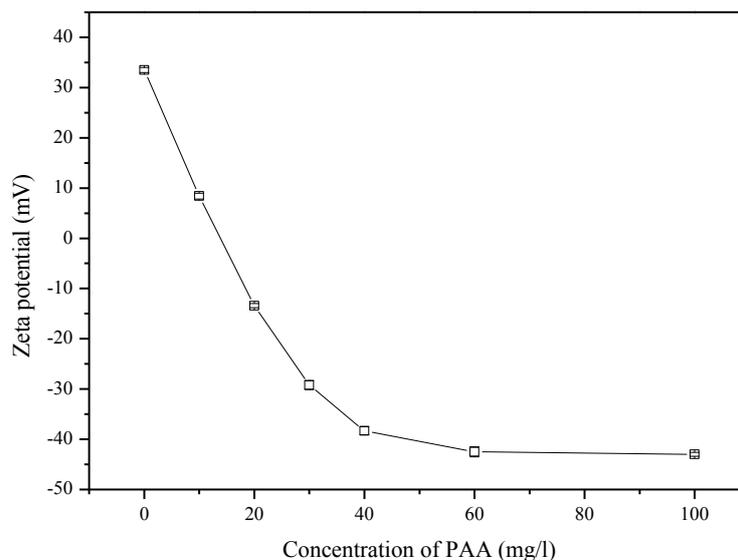


Figure 1.2-4 : Influence de la concentration de poly(acide acrylique) (PAA) sur le potentiel Zêta des nanoparticules d'alumine.

Au contraire, l'adsorption des polyélectrolytes, par exemple poly(acide acrylique) (PAA), sur la surface affecte fortement le potentiel Zêta des nanoparticules (fig. 1.2-4), ce qui peut conduire à des floculations et des réagglomérations dues aux ponts de matière entre les surfaces des particules. Cependant, dans des conditions appropriées, l'encapsulation des nanoparticules par l'adsorption de polymères reste intéressante dans la préparation de nanocomposites.

1.2.1.3 Dispersion des nanoparticules dans l'éthyl méthyl cétone (MEK)

Dans les solvants organiques, les nanoparticules sont généralement stabilisées par l'effet stérique. L'octadécyl phosphonate de diéthyl ($C_{18}H_{37}P(O)(OC_2H_5)_2$ ou P18Et2) a été utilisé pour la stabilisation. A partir de 0.8 mg/ml de P18Et2, les suspensions d' Al_2O_3 et de ZnO 1 mg/ml sont stabilisées (fig. 1.2-5 et 1.2-6).



Figure 1.2-5: Photo de solutions d' Al_2O_3 /MEK 1mg/ml en fonction de la concentration de P18Et2 illustrant leur stabilisation.



Figure 1.2-6: Photo de solution de ZnO/P18Et2/MEK 1mg/1mg/ml illustrant sa stabilisation.

Lorsque les NPs sont stabilisées, les clusters de NPs dans les solutions aqueuses et organiques atteignent la même taille limite (fig. 1.2-7). Par contre, dans les mêmes conditions, les clusters d' Al_2O_3 dans l'eau se réduisent à leur taille limite plus vite que ceux dans le MEK. Dans les suspensions aqueuses, les NPs sont stabilisées par la répulsion électrostatique des charges permanentes à leur surface. Pour stabiliser des suspensions de MEK, les molécules de tensio-actif doivent s'adsorber à la surface des NPs. Cependant cette interaction peut être cassée sous irradiation ultrasonique (fig. 1.2-8), et la stabilisation

stérique est alors ralentie. La vitesse d'adsorption augmente avec la concentration de tensio-actif, donc les nouvelles surfaces des clusters sont stabilisées plus rapidement contre la réagglomération à concentration élevée de tensio-actif. Ceci explique que la taille des clusters diminue plus vite dans les suspensions de P18Et2 à 1 mg/ml que dans celles à 0.8 mg/ml.

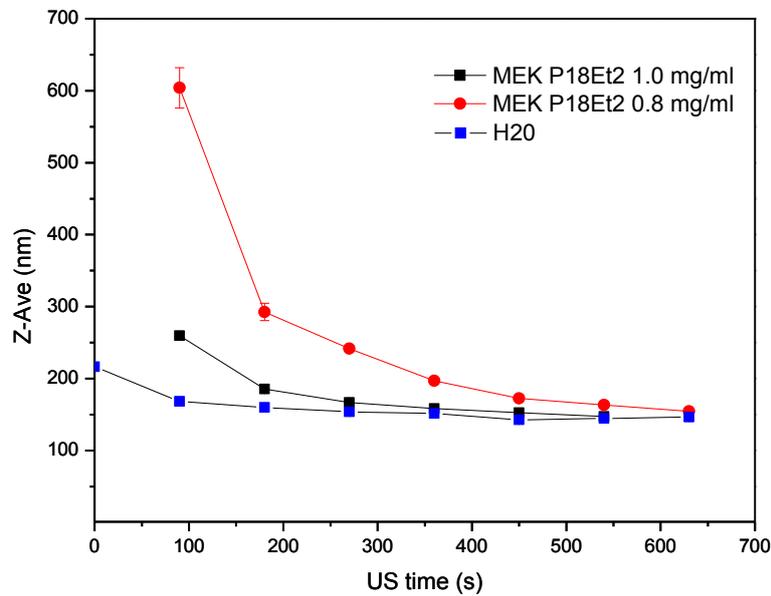


Figure 1.2-7: Evolution de la taille des clusters d' Al_2O_3 1mg/ml dans différents solvants en fonction du temps d'ultrasonification.

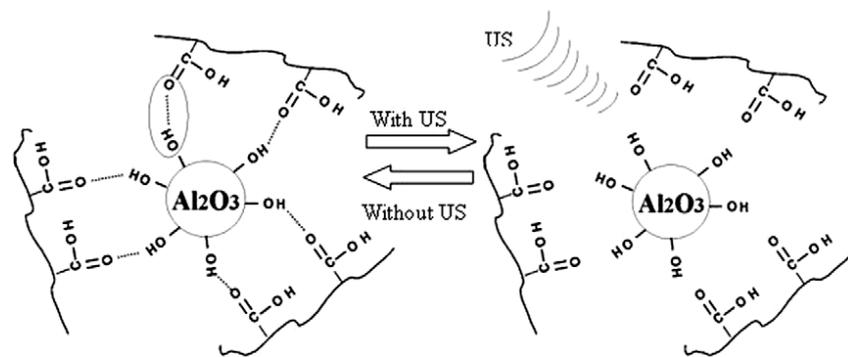


Figure 1.2-8: Illustration montrant l'influence de l'ultrasonification (US) sur les liaisons hydrogène entre l' Al_2O_3 et de tensio-actifs, par exemple le poly(acide acrylique). Extrait de [44]

1.2.2 Dispersion à haute concentration des nanoparticules dans les solvants simples à faible viscosité

Les suspensions aqueuses de ZnO ne sont pas stables [45]. Nous avons donc utilisé des NPs Al_2O_3 pour étudier l'effet de la concentration des solides sur la désagglomération des nanoparticules dans les solutions aqueuses. La viscosité des suspensions augmente bien sûr avec la concentration en nanoparticules. La relation entre la viscosité apparente des suspensions (μ), calculée comme le rapport de la contrainte de cisaillement sur le taux de cisaillement, et la concentration volumique des solides (ϕ) est décrite par l'équation de Krieger- Dougherty [46-49] :

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (\text{Equation 1.2.2-1})$$

Où μ_0 est la viscosité du fluide suspensé.

ϕ_m la concentration volumique d'empilement maximum des solides, au-dessus de laquelle aucun écoulement n'est possible.

$[\eta]$ est la viscosité intrinsèque (paramètre lié à la forme) et égale à 2,5 pour les sphères.

Dans notre étude, la viscosité dynamique des suspensions est mesurée par rhéométrie (RheolabQC, Anton-Paar). Les suspensions d' Al_2O_3 /eau présentent les plateaux newtoniens à une vitesse de cisaillement comprise entre 500 s^{-1} et 1100 s^{-1} . La viscosité des suspensions diminue avec l'augmentation du temps d'ultrasonification (fig. 1.2-9).

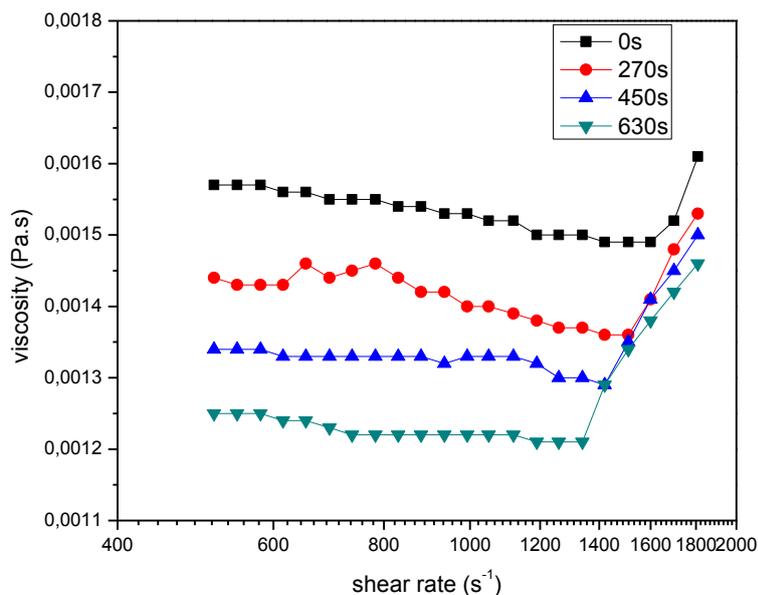


Figure 1.2-9 : Evolution de la viscosité des suspensions de l' Al_2O_3 /eau 50mg/ml à différentes durées d'ultrasonification.

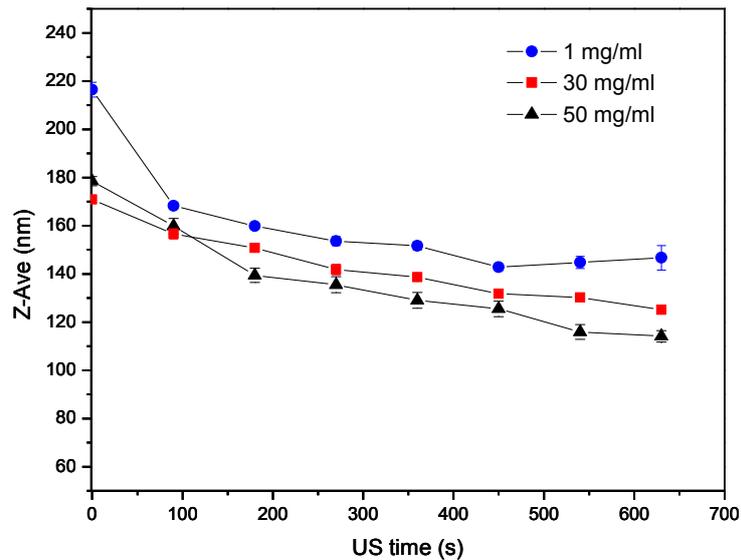


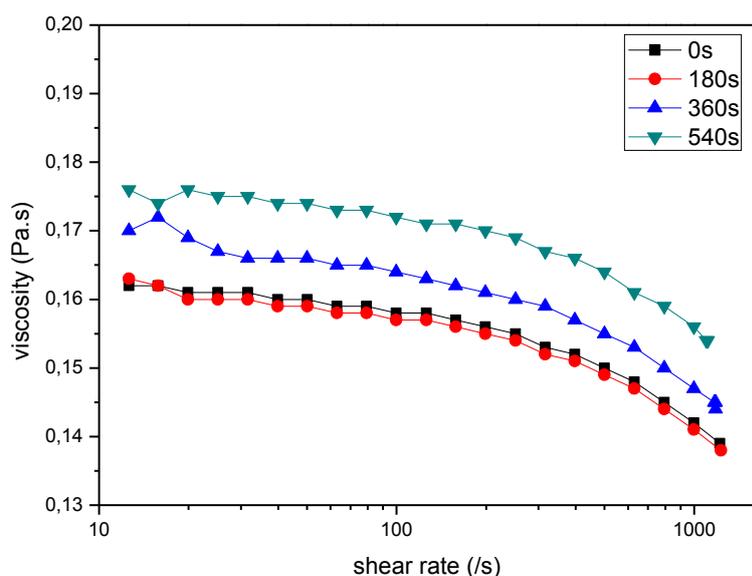
Figure 1.2-10: Evolution de la taille des clusters d'Al₂O₃ à différents concentrations en fonction du temps d'ultrasonification.

Les valeurs de la viscosité à la vitesse de cisaillement à 880 s^{-1} sont utilisées pour calculer la taille des clusters dans l'équation de Stokes-Einstein (voir section 1.1.2). Un résultat très intéressant est que les suspensions aqueuses d'Al₂O₃ montrent la même évolution de la taille des clusters en fonction du temps ultrasonique, de 1 mg/ml à 50 mg/ml (fig. 1.2.10). Nos résultats en milieux très dilués sont donc transposables qualitativement à des solutions concentrées.

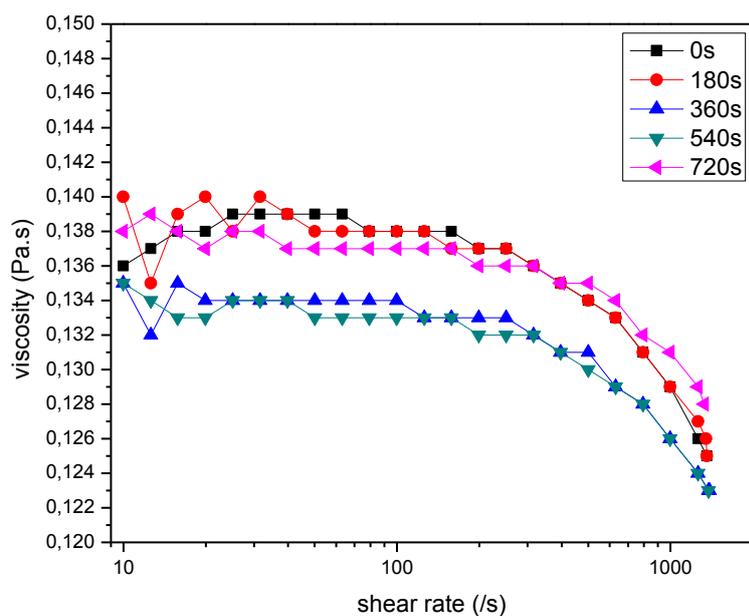
1.2.3 Dispersion à haute concentration des nanoparticules dans les solutions polymères

Nous avons ensuite exploré la possibilité d'étudier la dispersion des nanoparticules d'Al₂O₃ et de ZnO directement dans les solutions de P(VDF-TrFE)/MEK, ce qui permettrait de façon tout à fait nouvelle d'optimiser la dispersion des nanoparticules dans les matériaux nanocomposites.

Pour élaborer des nanocomposites chargés à 10 % en masse de nanoparticules à partir de solutions aux alentours de 14 % de P(VDF-TrFE), il faut préparer des suspensions d'environ 15 mg/ml des nanoparticules (cf. Annexe 1). A partir des suspensions à 30 mg/ml des NPs, on peut préparer des nanocomposites finaux chargé ~20 % en masse. Nous allons utiliser ainsi dans cette section la concentration massique des nanoparticules dans les nanocomposites finaux pour indiquer les suspensions.



(a)



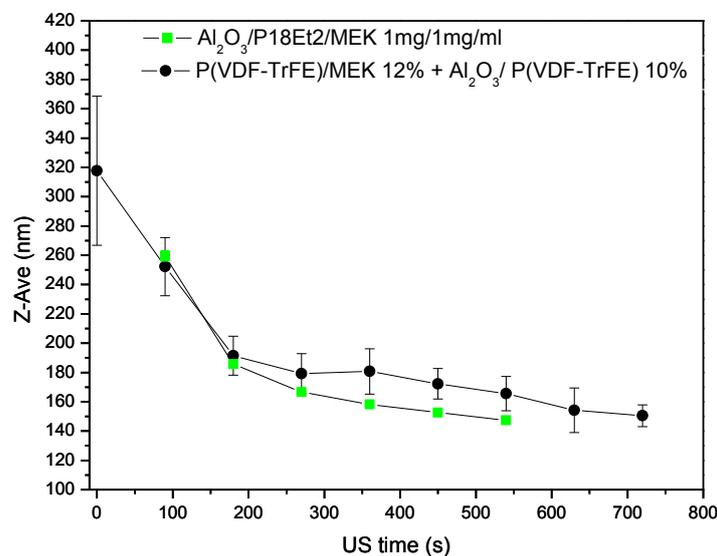
(b)

Figure 1.2-11: Evolution de la viscosité des suspensions de (a) Al_2O_3 et (b) ZnO à 30 mg/ml dans les solutions de P(VDF-TrFE)/MEK 12 wt.% à différentes durées d'ultrasonification.

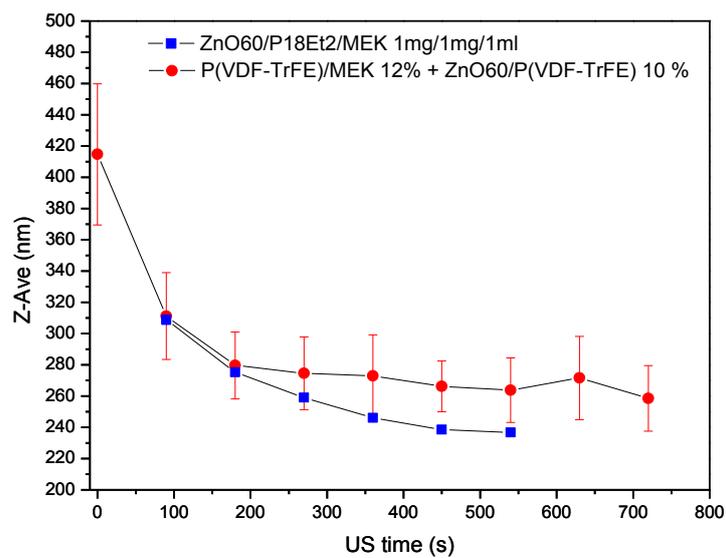
Les solutions de P(VDF-TrFE)/MEK sont non-newtoniennes, leur viscosité varie avec la vitesse de cisaillement. Les suspensions de NPs dans les solutions de de P(VDF-TrFE)/MEK 12 wt.% ont montré les plateaux newtoniens à la vitesse de cisaillement allant de 50 s^{-1} à 100 s^{-1} (fig. 1.2-11). La variation de la viscosité à la même vitesse de cisaillement en fonction du

temps ultrasonique est faible, moins de 10 mPa.s pour les suspensions de ZnO et moins de 20 mPa.s pour les suspensions d'Al₂O₃. La variation de la viscosité des suspensions polymères est notamment due au changement de la masse molaire du copolymère, de la taille des clusters et surtout à l'évaporation des solvants pendant l'irradiation ultrasonique. Nous avons refroidi les suspensions par de l'eau glacée pour réduire l'évaporation des solvants. La dégradation ultrasonique est reportée dans la littérature pour certains polymères [50-53]. Cependant, nous avons vérifié, par chromatographie par perméation de gel, la conservation de la masse molaire du P(VDF-TrFE) après ultrasonification. La variation de la viscosité des suspensions due à la désagglomération des clusters est inférieure à 5 mPa.s pour cette gamme de concentration des solides (section précédente).

Les évolutions en fonction du temps d'ultrasonification de la taille des clusters sont similaires dans le MEK et dans les solutions de P(VDF-TrFE)/MEK pour Al₂O₃ et ZnO (fig 1.2-12). Ce résultat est très intéressant car il permet de déterminer le protocole de la dispersion des NPs à haute concentration dans les solutions à viscosité élevée à partir de celles de faible concentration des NPs dans les solvants simples qui sont beaucoup plus faciles à caractériser. Les plus petits clusters des NPs dans le MEK avec ou sans copolymère atteignent la même taille limite après environ 360 s d'ultrasonification. Ce résultat montre que le P(VDF-TrFE) n'a pas d'effet sur la taille des clusters. Il confirme encore une fois que lorsque les NPs sont stabilisées, la taille moyenne limite des clusters est indépendante du milieu.



(a)



(b)

Figure 1.2-12: Evolution de la taille des clusters de (a) Al_2O_3 et (b) ZnO dans MEK et dans les solutions de P(VDF-TrFE) en fonction du temps d'ultrasonification.

Références

1. Tomas, J., *Adhesion of ultrafine particles—A micromechanical approach*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(7): p. 1997-2010.
2. Tinke, A.P., et al., *A review of underlying fundamentals in a wet dispersion size analysis of powders*. Powder Technology, 2009. **196**(2): p. 102-114.
3. Iveson, S.M., et al., *Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review*. Powder Technology, 2001. **117**(1–2): p. 3-39.
4. Ozcan-Taskin, N.G., G. Padron, and A. Voelkel, *Effect of particle type on the mechanisms of break up of nanoscale particle clusters*. Chemical engineering research & design, 2009. **87**(4): p. 468-473.
5. Bika, D.G., M. Gentzler, and J.N. Michaels, *Mechanical properties of agglomerates*. Powder Technology, 2001. **117**(1–2): p. 98-112.
6. Powers, K.W., et al., *Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials. Part VI. Characterization of Nanoscale Particles for Toxicological Evaluation*. Toxicological Sciences, 2006. **90**(2): p. 296-303.
7. Sayes, C.M. and D.B. Warheit, *Characterization of nanomaterials for toxicity assessment*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2009. **1**(6): p. 660-670.
8. Jiang, J., G. Oberdorster, and P. Biswas, *Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies*. Journal of Nanoparticle Research, 2009. **11**(1): p. 77-89.
9. da Silva, A.d.P.M. and J.o.F. Cajaiba da Silva, *Determination of the Adipic Acid Solubility Curve in Acetone by Using ATR-FTIR and Heat Flow Calorimetry*. Organic Process Research and Development, 2011. **15**(4): p. 893-897.
10. Mohan, R., H. Lorenz, and A.S. Myerson, *Solubility measurement using differential scanning calorimetry* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(19): p. 4854-4862.
11. Bootz, A., et al., *Comparison of scanning electron microscopy, dynamic light scattering and analytical ultracentrifugation for the sizing of poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2004. **57**(2): p. 369-375.

12. Jillavenkatesa, A. and J.F. Kelly, *Nanopowder Characterization: Challenges and Future Directions*. Journal of Nanoparticle Research, 2002. **4**(5): p. 463-468.
13. Pecora, R., *Dynamic Light Scattering Measurement of Nanometer Particles in Liquids*. Journal of Nanoparticle Research, 2000. **2**(2): p. 123-131.
14. Dukhin, A.S., et al., *Electroacoustic Phenomena in Concentrated Dispersions: New Theory and CVI Experiment*. Langmuir, 1999. **15**(20): p. 6692-6706.
15. Sjostrom, B., et al., *Structures of nanoparticles prepared from oil-in-water emulsions*. Pharmaceutical Research, 1995. **12**(1): p. 39-48.
16. Lowell, S., et al., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Particle Technology Series. Vol. 16. 2004: Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M.
17. Burtscher, H., *Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review*. Journal of Aerosol Science, 2005. **36**(7): p. 896-932.
18. Fritz, H., M. Maier, and E. Bayer, *Cationic Polystyrene Nanoparticles: Preparation and Characterization of a Model Drug Carrier System for Antisense Oligonucleotides*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **195**(2): p. 272-288.
19. Bootz, A., et al., *Molecular weights of poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles determined by mass spectrometry and size exclusion chromatography*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2005. **60**(3): p. 391-399.
20. Kamiya, H. and M. Iijima, *Surface modification and characterization for dispersion stability of inorganic nanometer-scaled particles in liquid media*. Science and Technology of Advanced Materials, 2010. **11**(4): p. 044304.
21. Lewis, J.A., *Colloidal Processing of Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(10): p. 2341-2359.
22. Sigmund, W., G. Pyrgiotakis, and A. Daga, *Theory and Applications of Colloidal Processing*, in *Chemical Processing of Ceramics, Second Edition*, S. Komarneni and B. Lee, Editors. 2005, CRC Press. p. 269-302.
23. Bergström, L., *Colloidal Processing of ceramics*, in *Handbook of Applied Surface and Colloidal Chemistry* 2001, Holmberg, Krister. p. 201-217.
24. Mandzy, N., E. Grulke, and T. Druffel, *Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions*. Powder Technology, 2005. **160**(2): p. 121-126.

25. Sato, K., et al., *Ultrasonic Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(8): p. 2481-2487.
26. Pohl, M. and H. Schubert, *Dispersion and de-agglomeration of nanoparticles in aqueous solutions*, in *International Congress for Particle Technology Partec 2004/2004*: Nuremberg, Germany.
27. Kimitoshi, S., et al., *Ultrasonic Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension*. J. Am. Ceram. Soc., 2008. **91**(8): p. 2481-2487.
28. Inkyo, M., et al., *Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **304**(2): p. 535-540.
29. Kaye, B.H., *Powder mixing*1997: Springer. 284.
30. Baldyga, J., et al., *Deagglomeration processes in high-shear devices*. Chem. Eng. Res. Des., 2008. **86**(12): p. 1369-1381.
31. Sauter, C., et al., *Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles*. Ultrason. Sonochem., 2008. **15**: p. 517–523.
32. Wei, D., R. Dave, and R. Pfeffer, *Mixing and Characterization of Nanosized Powders: An Assessment of Different Techniques*. Journal of Nanoparticle Research, 2002. **4**(1): p. 21-41.
33. Debenedetti, P.G., et al., *Rapid expansion of supercritical solutions (ress): fundamentals and applications*. Fluid Phase Equilibria, 1993. **82**(0): p. 311-321.
34. Tom, J.W. and P.G. Debenedetti, *Formation of Bioerodible Polymeric Microspheres and Microparticles by Rapid Expansion of Supercritical Solutions*. Biotechnology Progress, 1991. **7**(5): p. 403-411.
35. Kusters, K.A., et al., *Energy—size reduction laws for ultrasonic fragmentation*. Powder Technology, 1994. **80**(3): p. 253-263.
36. Kusters, K.A., et al., *Ultrasonic fragmentation of agglomerate powders*. Chemical Engineering Science, 1993. **48**(24): p. 4119-4127.
37. Bhattacharjee, S., M. Elimelech, and M. Borkovec, *DLVO Interaction between Colloidal Particles: Beyond Derjaguin's Approximation*. Croatica Chemica Acta, 1998. **71**(4): p. 883-903.
38. Napper, D.H., *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, 1983, Academic press: London, UK. p. 4-13.

39. Fritz, G., et al., *Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions*. Langmuir, 2002. **18**(16): p. 6381-6390.
40. Lyckfeldt, O., L. Palmqvist, and E. Carlström, *Stabilization of alumina with polyelectrolyte and comb copolymer in solvent mixtures of water and alcohols*. J. Eur. Ceram. Soc., 2009. **29**: p. 1069-1076.
41. Liufu, S., H. Xiao, and Y. Li, *Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension*. J. Colloid Interface Sci., 2005. **281**: p. 155-163.
42. Farrokhpay, S., *A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment*. Adv. Colloid Interface Sci., 2009. **151**(1-2): p. 24-32.
43. Biggs, S. and T.W. Healy, *Electrosteric stabilisation of colloidal zirconia with low-molecular-weight polyacrylic acid. An atomic force microscopy study*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1994. **90**(22): p. 3415-3421.
44. Ngoc, N.L. and K. Takaomi, *Ultrasound stimulus effect on hydrogen bonding in networked alumina and polyacrylic acid slurry*. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. **17**(1): p. 186-192.
45. Degen, A. and M. Kosec, *Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(6): p. 667-673.
46. Krieger, I.M., *Rheology of monodisperse latices*. Advances in Colloid and Interface Science, 1972. **3**(2): p. 111-136.
47. Böschel, D., M. Janich, and H. Roggendorf, *Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **267**(2): p. 360-368.
48. Osman, M.A., et al., *Particle–particle and particle-matrix interactions in calcite filled high-density polyethylene—steady shear*. Journal of Rheology, 2004. **48**(5): p. 1167-1167.
49. Toutou, Z., et al., *Rhéologie des suspensions à matrice cimentaire*. Revue européenne de génie civil, 2005. **9**(3): p. 309-320.
50. Koda, S., K. Taguchi, and K. Futamura, *Effects of frequency and a radical scavenger on ultrasonic degradation of water-soluble polymers*. Ultrasonics Sonochemistry, 2011. **18**(1): p. 276-281.
51. Konaganti, V.K. and G. Madras, *Ultrasonic degradation of poly(methyl methacrylate-co-alkyl acrylate) copolymers*. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. **17**(2): p. 403-408.

52. Peng, B., et al., *Effects of ultrasound on the morphology and properties of propylene-based elastomer/nanosilica composites*. Polymer Journal, 2011. **43**(1): p. 91-96.
53. Vinu, R. and G. Madras, *Kinetics of sono-photooxidative degradation of poly(alkyl methacrylate)s*. Ultrasonics Sonochemistry, 2011. **18**(2): p. 608-616.

1.3 Publication: Effect of ultrasonification and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions

Ultrason. Sonochem., vol. 18, pp. 382-388, 2011.

Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions

Van Son Nguyen¹, Didier Rouxel¹, Rachid Hadji¹, Brice Vincent¹, Yves Fort²

¹Institut Jean Lamour - UMR CNRS 7198, Faculté des Sciences et Techniques, Campus Victor Grignard - BP 70239, 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY CEDEX, France

²Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes - UMR CNRS 7565, Faculté des Sciences et Techniques, Campus Victor Grignard - BP 70239, 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY CEDEX, France

Abstract:

This study deals with the deagglomeration of nanoparticles in low concentration suspensions in water, protic polar solvent for polymers such as poly(vinyl alcohol) (PVA). The influence of the main parameters of ultrasonication such as time, power and irradiation modes (continuous, pulsed) on the cluster size of aluminium oxide nanoparticles 1 mg/ml in aqueous solutions was investigated. Power-law dependence of size reduction on ultrasonic time was observed. The study indicated an optimum power input, i.e. at higher vibration amplitude the break up of nanoparticle clusters was no better and there was a risk of reagglomeration occurring during a long ultrasonication. Under optimal conditions, continuous and pulsed irradiations showed almost the same efficiency of deagglomeration over a given time. This result provides alternative operating conditions for attaining the smallest size of the alumina aggregates in suspension.

The influence of stabilisation on the cluster size was also studied. Alumina nanoparticles were stabilized by electrostatic forces against reagglomeration without the need for dispersants, and the enhancement of dispersion stability using electrostatic, steric effects had no significant effect on the aggregate size. On the contrary, the adsorption of high molecular weight polyelectrolytes onto the particle surface could lead to reagglomeration due to material bridges between particle surfaces and even flocculation.

Keywords: nanoparticles, deagglomeration, ultrasonication, dispersion, stabilisation, aluminium oxide

* Corresponding author. Tel. : +33 (0)3 83 68 46 47 ; Fax : +33 (0)3 83 68 49 33

E-mail address: Didier.Rouxel@lpmi.uhp-nancy.fr (D. Rouxel)

1. Introduction

Due to the improvement of various properties such as mechanical strength, heat resistance and permeability [1, 2], nanocomposites have emerged as a new alternative to neat polymers and conventional composites. More and more new nanoparticles are also synthesized in order to bring specific properties to nanocomposites, such as optical and piezoelectrical properties [3, 4]. However, dispersing fine particles into the polymer matrix homogeneously, which allows for taking full advantage of the potential high interface area of the nanofiller-polymer, still remains a challenge. Uniform nanodispersion is essential to ensure transparency and low surface roughness of the nanocomposite, especially for optical applications. Once the quality of the dispersion is sufficient, diffusion light spectroscopies like Brillouin spectroscopy can be used to characterize the mechanical properties of transparent or translucent materials [4]. For such a technique, especially helpful to study the physics of the nanoparticles in liquids or polymers [5], the required size of the samples is significantly smaller than that for commonly used techniques such as dynamical mechanical analysis (DMA) or conventional mechanical tests [6, 7].

Particle adhesion is caused by surface and field forces (van der Waals, electrostatic and magnetic forces) at direct contact, material bridges between particle surfaces (liquid and solid bridges, flocculants) and interlocking (by macromolecular and particle shape effects) [8]. Once large clusters (agglomerates and aggregates) are generated in the synthesis process, it is very difficult to break them back into primary particles. Aggregates are defined as condensed structures of primary particles, which are held together by solid bridges in various processes such as crystallization, sintering, drying and wet granulation [9]. The term agglomerates relates to looser and more open structures, which can be separated into primary components. Nowadays, ultrasound is well known as an effective way of dispersing nanoparticles homogeneously in suspensions in comparison to other dispersion techniques like ball milling [10], rotor-stator systems [11] and high-pressure nozzle [12]. The ultrasonic dispersion mechanism in media involves acoustic cavitation (formation, growth and implosion of bubbles resulting in the rupture of agglomerates) and acoustic streaming - inducing chaotic mixing. It is worth noting that particle adhesion (especially van der Waals forces) increases when the particle size decreases. Nanoparticles may regroup back into several hundred nanometer clusters shortly after ultrasonication (US) if the suspension is not stabilized enough against reagglomeration. The stabilization may be carried out with electrostatic, steric and electrosteric effects.

Despite the numerous publications on ultrasonic dispersion of nanoparticles in large concentrations in aqueous solutions, relatively little is known about the deagglomeration of nanoparticles in low concentration suspensions. Moreover, nanocomposites based on water-soluble polymers, such as poly(ethylene oxide) (PEO), poly(vinyl alcohol) (PVA), can be prepared directly from aqueous suspensions of nanoparticles. The encapsulation of inorganic nanoparticles with organic layers is also one of the interesting research subjects

that lead to the synthesis of nanocomposites. The compatibility of nanoparticles with polymers and non-aqueous solvents can be improved by adsorbing surfactants, particularly polymers, onto the surface of nanoparticles. In this study, we worked on the dispersion of nanoparticles in a protic polar solvent, which corresponds to a model medium for PVA, for example.

In order to produce high quality materials, the dispersion of the smallest clusters in suspension is generally expected. Usually, nanocomposites contain very low quantities of nanosized fillers, but relatively little is known about the deagglomeration of nanoparticles in suspension within this range of concentration. The purpose of this work is to study the influence of the main process parameters, such as time, power and irradiation modes (continuous, pulsed), on the ultrasonic deagglomeration of low concentrations of aluminium oxide nanoparticles in aqueous suspension. The effects of the enhancements of electrostatic repulsion (using pH, ionic strength), steric hindrance (surfactants) and electrosteric stabilisation (polyelectrolytes) on cluster size are also investigated.

2. Experimental

In this work, we are interested in monodisperse suspensions with a very low concentration of nanoparticles. Dispersion experiments were performed in aqueous suspensions of alumina 1 mg/ml. The primary particle size of the nanoparticles used (Aeroxide AluC[®], Degussa, Germany) was 13 nm and the specific surface area was 100 m²/g. The desired solutions were prepared using HNO₃ 52.5 % min. (Prolabo), H₂SO₄ 95-97 % (Fluka), KNO₃ analytical grade (Acros). Poly(acrylic acid) (PAA), with a molecular weight of 450.000 (Aldrich), and Lutensol FSA 10 (oleic amide ethoxylate - C₁₇H₃₃CONH(CH₂CH₂O)₁₀H) (Fluka) were used without further purification.

Transducer Digital Sonifier[®] Model 450 (Branson Ultrasonics Corporation, USA) was used for generating the ultrasound with a maximum power input of 400 W and a frequency of 20 kHz. The high-frequency voltage output of the generator was transferred into mechanical vibrations by piezoelectric transducers in an exponential horn, with a tip diameter of 13 mm. The vibration amplitude (tip movement) was in the range of 10-65 μm. The power output of the generator could be regulated by adjusting the vibration amplitude. The amount of amplitude (as a percentage of the maximum amplitude) was kept constant by the control electronics of the generator. Ultrasonic exposure could be applied to samples in either continuous or pulsed mode with an intermittence of 0.1-59.9 s. After each experiment, the system measured the energy output of the generator. The specific energy was calculated from the equation:

$$\text{Specific energy (J/cm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{Energy output (J)}}{\text{Liquid volume (cm}^{-3}\text{)}}$$

A typical procedure was used to prepare the suspensions: 10 mg of Al_2O_3 and 10 ml of deionized water were placed in a glass container (32 mm diameter, 65 mm height) with a filling level of 15 mm and premixed for 30 minutes with a magnetic stirrer. The solid fraction was 0.03 vol%. The probe tip was immersed 10 mm in solution. Pulsed irradiation with the pulse ratio on/off 0.1/2.0 (s/s) was performed at room temperature without any cooling systems. For the other pulse ratios on/off 0.1/0.1 (s/s), 1.0/1.0 (s/s) and continuous mode, the processing sample was cooled using an ice-water bath. The suspensions were cooled to 1 °C for 15 min before each irradiation. After each ultrasonication, the mean particle size (often given with the symbol Z-average) was measured using dynamic light scattering by a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.). The accumulative active time was used to study the evolution of the mean particle size (depending on experiments, 180 s = 90 s x 2 or 30 s x 6). The Zeta potential of the suspensions was measured using electrophoretic light scattering by the Zetasizer Nano ZS. An average was taken from at least 4 measurements. The error values mentioned in our paper were the repeatability of the measurements. The accuracy must be also taken into account. The accuracy of the measurement of Zeta potential was $\pm 10\%$. The pH of the suspensions was measured by a micro-pH 2000 (Crison Instruments SA.).

The morphology of the alumina clusters was characterized by transmission electron microscopy (TEM, Philips CM200). The samples for TEM analysis were prepared by placing a drop of suspension on a carbon film coated copper grid and then dried in air at room temperature.

3. Results and Discussion

3.1 Effects of different parameters of the ultrasonication on nanoparticle cluster size

Preliminary studies on ultrasonication (US) were carried out at room temperature with the pulse ratio on/off 0.1/2.0 (s/s), this ratio allowed the temperature of suspensions at the end of the ultrasonifications to be limited to approximately 30 °C. Particle size distribution (PSD) of alumina suspensions before ultrasonication was bi-modal, which showed the presence of large agglomerates (~5000 nm) and smaller fragments (<1000 nm) (fig. 1). At a relatively low energy input (short processing time – 14 s), large agglomerates were completely broken down into smaller components, which corresponded to a single modal feature of dispersion. As the time progressed, the peak shifted towards the aggregate size.

In fact, the analysis of TEM images of alumina nanoparticles before (fig. 2a) and after ultrasonication (fig. 2b) reveals the solid structure formed from solid bridges between particle surfaces. Fig 2b allows to recognize that the solid bridges between particle surfaces

were not broken by ultrasonication. Despite the primary particle size of 13 nm, the hard aggregates could not be broken into individual nanoparticles under these operating conditions or even at very high energy input [10-12].

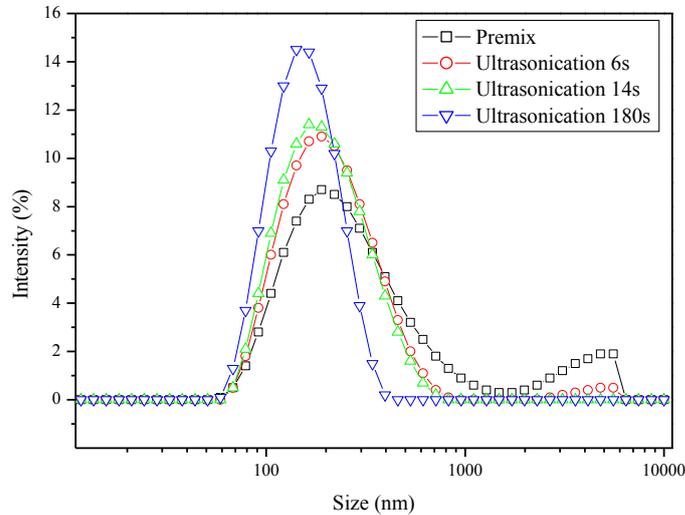


Figure 1: Particles size distribution by intensity of Alumina in ultrasonic deagglomeration with amplitude 30%.

Figure 3 presents the evolution of Z-average at the different vibration amplitudes of 10 %, 30 %, 60 %. The mean size of the alumina clusters showed the classical power law dependence on ultrasonic time in relation to the increase of specific energy. The specific energy [13] is a parameter combining both power and time which are the most crucial parameters influencing the deagglomeration. Higher vibration amplitude values should increase the intensity of the bubble collapse and, consequently, the deagglomeration of the nanoparticle clusters [14]. As shown in figure 3, there was a difference in the size reduction of alumina clusters between the vibration amplitudes 10 % and 30 %. As expected, this indicated a lower breakage rate at lower vibration amplitude, i.e. a longer time was necessary to attain the same cluster size.

However, the vibration amplitudes of 30 % and 60 % presented identical values of Z-average to an ultrasonic period of 30 s. Beyond this period, contrary to the theoretical expectations for a vibration amplitude of 60 %, the variations in the cluster sizes followed another trajectory and rose slightly after 300 s of ultrasonication. This result could be explained by the fact that, with the increase of vibration amplitude, bubbles may grow so large that the time available in the adjacent rarefaction cycle will not be sufficient for them to collapse [13], hence reducing cluster breakage. Similar reagglomeration was also reported elsewhere [15, 16]; the coarsening of the clusters is related to the capillary pressure of the

system due to the high surface tension of the water and/or by the hydrogen bonds of the surface hydroxyl groups [16].

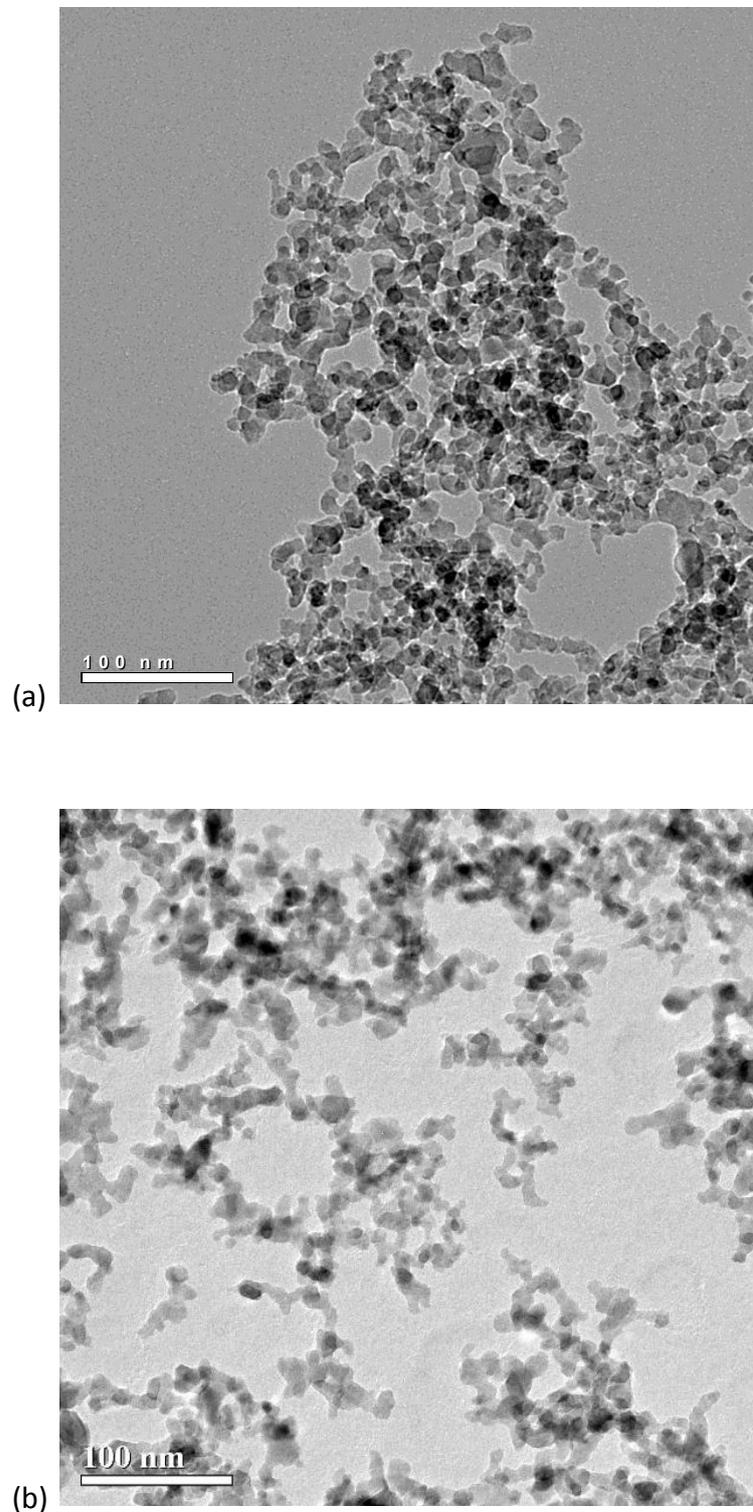


Figure 2 : TEM images of Alumina nanoparticles (a) before and (b) after 180s of ultrasonication.

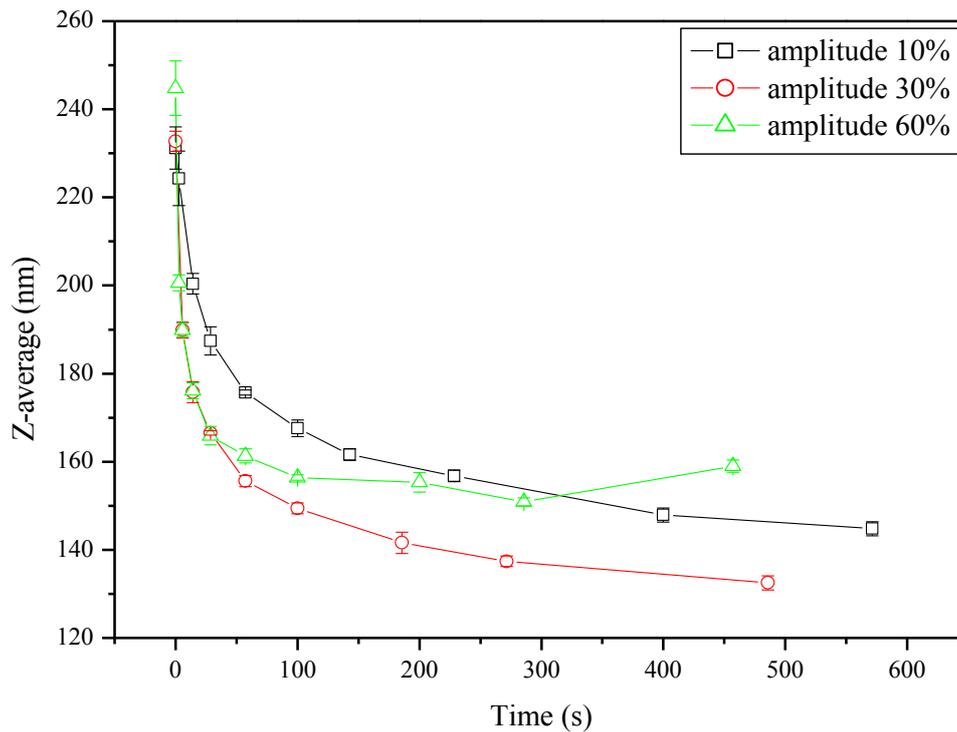


Figure 3: Evolution of mean Alumina nanoparticle size with different amplitudes 10%, 30%, 60% versus ultrasonic time (pulse ratio 0.1/2s).

Table 1: Temperature of suspensions at the end of ultrasonication.

Amplitude (%)	Mode (s/s)	Ultrasonic time (s)	T at the end of ultrasonication (°C)
10	Continuous	90	6
10	Pulsed 0.1/0.1	90	4
30	Continuous	30	8
30	Continuous	90	12
30	Pulsed 0.1/0.1	30	8
30	Pulsed 0.1/0.1	90	10
30	Pulsed 1.0/1.0	30	6
30	Pulsed 1.0/1.0	90	9
60	Continuous	90	24
60	Pulsed 0.1/0.1	90	20

With the pulse ratio on/off 0.1/2.0 (s/s), the operative duration was long because the inactive time was 20 times greater than the active. To reduce the duration of ultrasonication,

greater pulse frequency and continuous irradiation were considered. The samples were immersed in an ice-water bath (1 °C) to resolve the heating problems. Process temperature is also an important parameter of ultrasonic efficiency. With increasing temperature, less energy can be brought into the fluid [17]. A maximum efficiency of ultrasound energy conversion to particle breakage is calculated using calorimetry at about 25 °C [18]. The smaller the volume, the more difficult the cooling procedure becomes. From the data listed in table 1, one can see that the temperature at the end of ultrasonication rose with vibration amplitude and exposure time (increasing specific energy) but did not exceed 24 °C for all powers applied. One should notice that a simple ice-water bath provided sufficient cooling (< 25 °C) for 10 ml suspension samples.

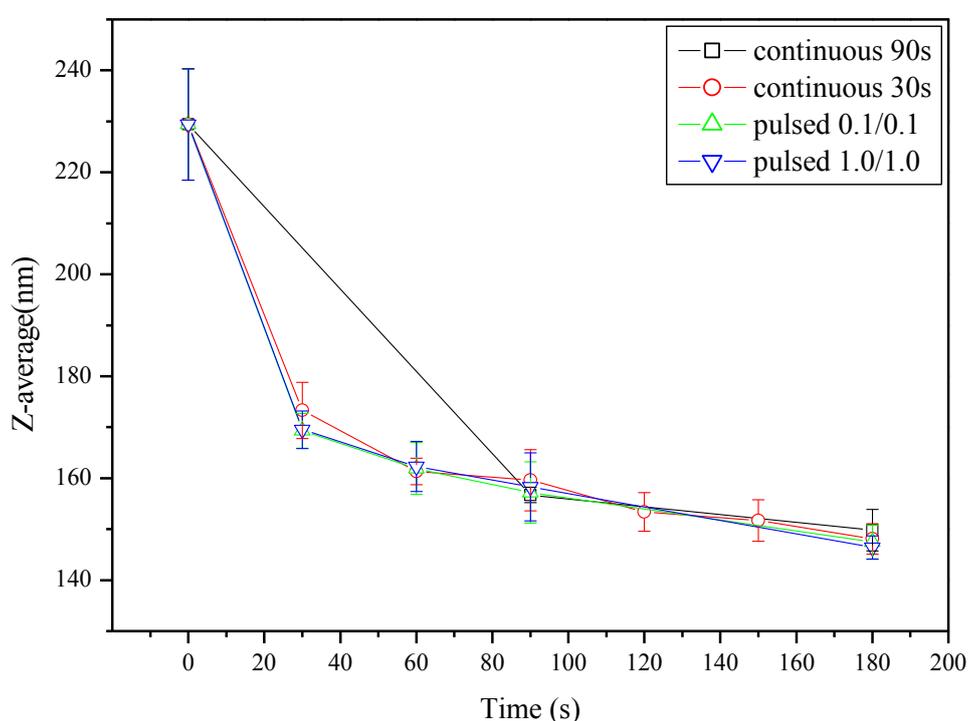


Figure 4: Influence of ultrasonic mode (continuous and pulsed) on the de-agglomeration of Alumina nanoparticle.

As can be seen from figure 4, at 30 % vibration amplitude, the alumina nanoparticle size showed no difference in any of the modes of ultrasonic irradiation used in spite of different amounts of specific energy (table 1). This result should be emphasized because previous studies have shown that sonochemistry using pulses is generally less effective than continuous irradiation [19-21]. It seems that in most of our experiments, the applied specific energy exceeded that needed for deagglomeration, but did not overcome the disaggregation energy. After 180 s of ultrasonication, the smallest attainable size was about 150 nm. A similar value has also been reported in literature [13, 22], showing that the aggregate size

was dominated by the particle type rather than the operating conditions. Furthermore, prolonged ultrasonication can result in a contamination of the dispersion due to ultrasonic horn erosion [15].

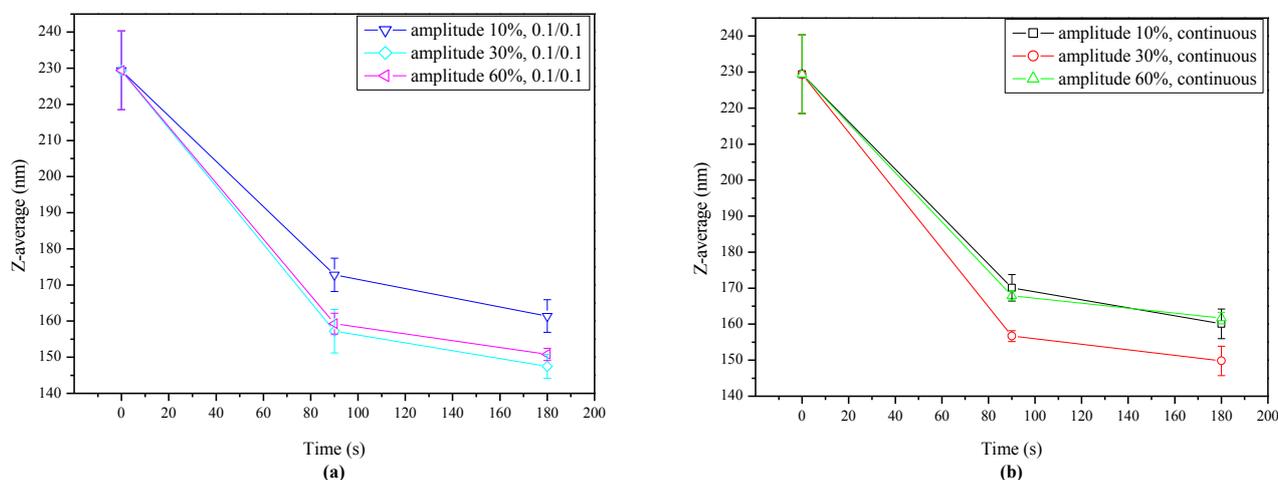


Figure 5 : Influence of amplitude of ultrasonication on the de-agglomeration of Alumina nanoparticles (a) radiation with pulse ratio 0.1/0.1 and (b) continuous mode.

The effect of vibration amplitude with the pulse ratio 0.1/0.1 (s/s) and continuous irradiation on the cluster size is shown in figure 5. The increase in specific energy by increasing the vibration amplitude of the ultrasonic field should improve break up efficiency. Our studies revealed the most effective deagglomeration of nanoparticle clusters at 30 % vibration amplitude. Higher vibration amplitude did not show any improvement in the deagglomeration. Pulsed ultrasonic irradiation at 30 % and 60 % gave almost the same results (fig. 5a), whereas in the continuous mode, the results at 10 % and 60 % were almost identical, and less efficient than at 30% (fig. 5b). At 60 % vibration amplitude, the continuous mode was visually observed to cause more powerful acoustic streaming than pulsed irradiation but produced less breakage. Higher acoustic streaming could be explained by the fact that the fluid flows caused by ultrasound had more time to relax in the pulsed irradiation than in continuous mode. Thus, the intensity of the fluid flows in continuous mode was more significant. Higher fluid flows might reduce the ultrasonic breakage efficiency. Indeed, Raman et al. [18] reported that particle breakage is more prominent at lower flow rates.

In conclusion, the mean size of alumina clusters decreased by increasing ultrasonic time and vibration amplitude. However, the results indicated an optimal deagglomeration efficiency at 30 % vibration amplitude after 180 s of ultrasonication. The increase in specific energy input using higher vibration amplitude or prolonged irradiation lead to insignificant

size reduction and sometimes even the reagglomeration of the nanoparticles. Thus, ultrasonication at 30 % vibration amplitude with different modes of irradiation will be used to investigate the influence of dispersion stability on cluster size.

3.2 Influence of dispersion stability on clusters size

In liquids, especially in aqueous solutions, the dissociation of surface groups of alumina generates electric charges on the surface of nanoparticles. The stability of colloidal suspensions is mostly governed by interparticle (or surface) forces [23], especially by the repulsive electrostatic interaction of these charges. Clearly, surface modifications (e.g. by changing the pH, adding inert electrolytes or the adsorption of surfactants, polyelectrolytes) can alter the particle-particle interactions and, consequently, the stability of the suspensions [24, 25].

3.2.1 Electrostatic repulsion

The isoelectric point (IEP) of alumina is found to be above pH 8 [26-28]. Below the IEP, protonated hydroxyl groups of alumina (Al-OH_2^+) dominate the positive charge of the surface (fig. 9). Above the IEP, the negative charges result from the formation of Al-O^- groups. Previous studies have shown that the maximum Zeta potential is obtained at pH 2 [25-27]. In this study, the natural pH of the alumina 1 mg/ml suspension occurred at 7.3. At this pH, the Zeta potential of the suspension was 33 mV and the particles were stabilized by electrostatic forces against reagglomeration.

Table 2 : Zeta potential and mean size of Alumina nanoparticles in aqueous suspensions after 180s of ultrasonication.

Solution	pH	Zeta Potential (mV)	Z-average (nm)	
			continuous US	pulsed US 0.1/0.1
H ₂ O	7.3	34±1	150±4	148±3
H ₂ SO ₄	2.0	0±1	flocculation	
HNO ₃	2.3	51±2	143±2	142±3
KNO ₃ 0.01M	7.2	41±2	159±1	154±4
KNO ₃ 0.01M	2.3 (HNO ₃)	52±1	148±3	145±2

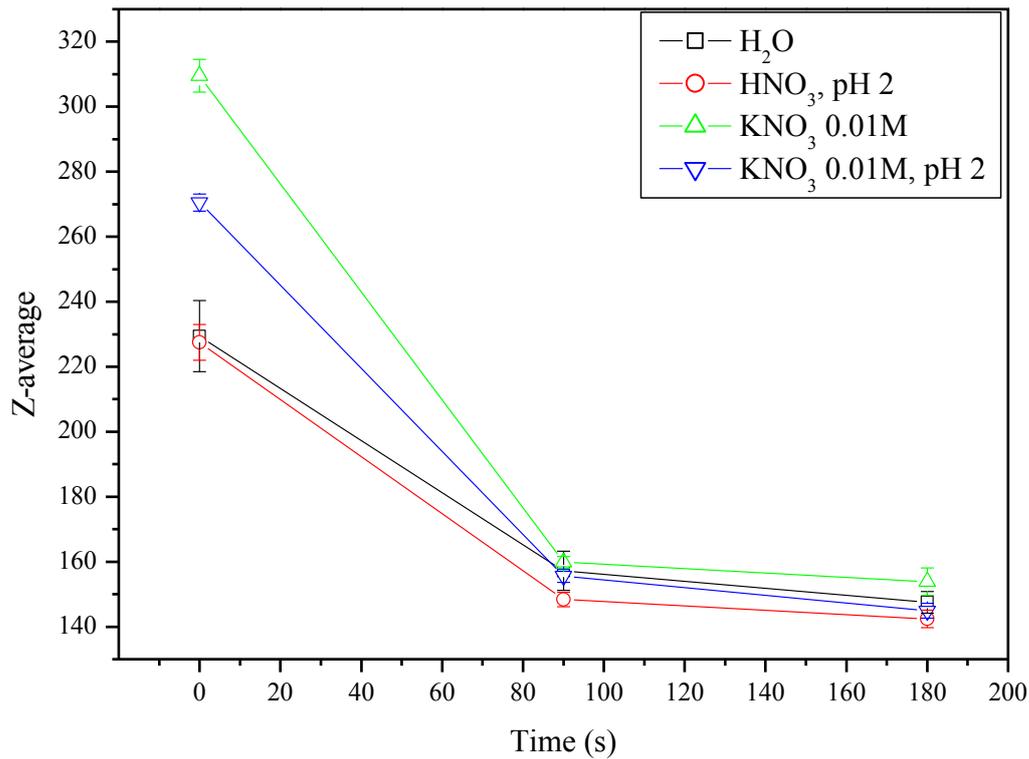


Figure 6 : Evolution of mean Alumina nanoparticle size in different suspensions versus ultrasonic time.



Figure 7: Alumina suspensions after ultrasonication 30min (A) pH₂, H₂SO₄ ; (B) pH 2, HNO₃; (C) KNO₃ 0.01M; (D) pH 2, HNO₃, KNO₃ 0.01M.

The addition of salt caused large agglomerates, which were easily disrupted by ultrasound (fig. 6). As can be seen in table 2 and figure 6, increasing the Zeta potential from 33 mV to about 51 mV by changing the pH and/or adding salt (improving ionic strength) had no significant influence on ultrasonic deagglomeration of nanoparticle clusters. Similar to the

break up of TiO_2 nanoparticles in electrostatically stabilized suspensions [15], none of the nanopowders was successfully broken down to their primary particles.

Surprisingly, in the solution of H_2SO_4 at pH 2 (fig. 7), shortly after the end of ultrasonication, alumina nanoparticles reformed back into large agglomerates. The suspension was cloudier than the other suspensions and the flocs completely settled to the bottom of the liquid within 30 minutes. This is due to the approximately zero Zeta potential (table 2). Anion SO_4^{2-} adsorbed and neutralized positive charges on the surfaces of two or more colloidal particles, bound them together, giving flocculation.

Lastly, the improvement of electrostatic repulsion did not bring about a significant change in mean cluster size. On the other hand, the adsorption of electrolyte ions on the nanoparticle surface, especially at high electrolyte strengths, could lead to the bridging of nanoparticles [25, 29] or flocculation.

3.2.2 Steric and electrosteric stabilization

3.2.2.1 Steric stabilization

Another traditional method to prevent flocculation of particles is adsorption of a dispersant layer (adlayer) around the particle surface. An adlayer with the appropriate thickness can stabilize the particles against the attractive van der Waals forces through mechanisms such as steric hindrance. In this study, steric stabilisation was performed in suspensions of Lutensol, which is used in miniemulsion polymerization [30, 31] and heavy metal ion sorption [32, 33]. Lutensol possesses a long chain alkyl tail (18 carbons) and a $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ head group able to anchor itself strongly onto the surface of the nanoparticle.

This study shows that, like the enhancement of electrostatic stabilization, the suspension stability of Lutensol has little effect on cluster size (fig.8). In fact, the Z-average varies around the size of the aggregates. The results can be explained by the fact that the carbon chains (C-18) of the surfactant are not long enough to provide the required adlayer thickness for true steric stability [34, 35]. On the other hand, the Zeta potential of suspensions were in the range of 40 mV. As was mentioned previously, electrostatic forces could influence the stability of Al_2O_3 nanoparticles in aqueous suspensions. With increasing surfactant concentration, the material bridge between particle surfaces had a greater tendency to form larger agglomerates.

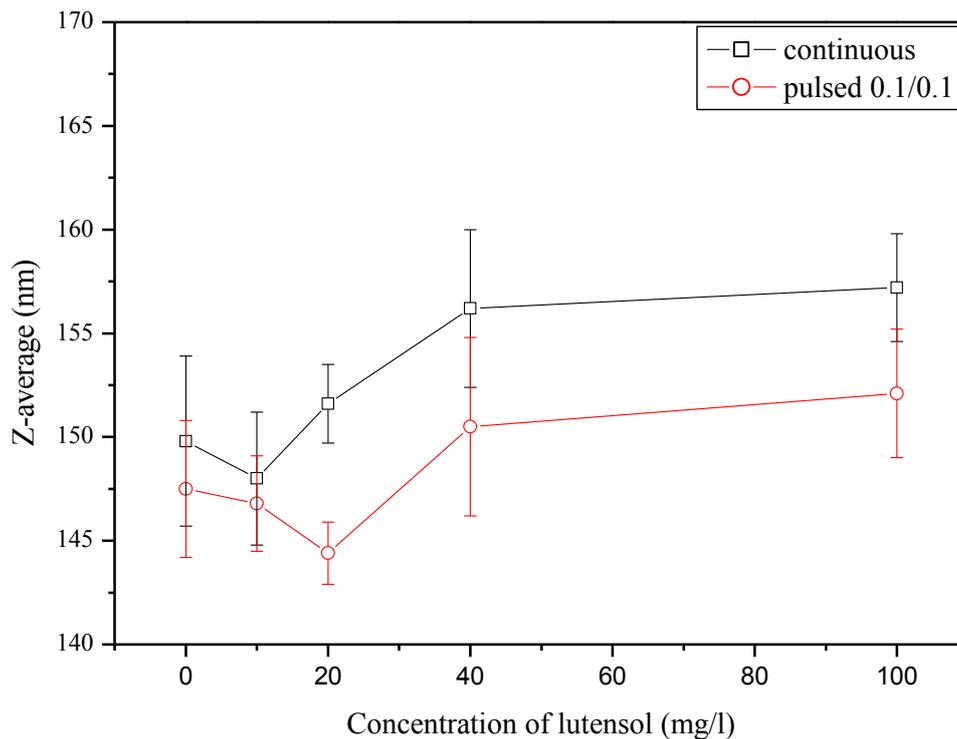


Figure 8 : Influence of Lutensol concentration on mean Alumina nanoparticle size after 180s of ultrasonication.

3.2.2.2 Electrosteric stabilization

Polyelectrolytes have been used to impact the stability of particles via an electrosteric mechanism. Adsorption of these charged molecules onto the particle surface will alter the surface charge and hence the Zeta potential [25]. By increasing the adlayer thickness, steric hindrance increases and stabilizes the suspension. In the case of poly(acrylic acid), the thickness of the adsorption layer increases with an increase in its molecular weight, concentration and a decrease in the pH [27, 36, 37].

The pH of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ suspensions was in the range of 6-7.5. The pK_a of PAA is known to be about 4.5. In the pH range 4.5-8 (IEP of $\text{Al}_2\text{O}_3 > 8$), apart from hydrogen bonding, chemical interaction between carboxylate ions ($-\text{COO}^-$) and $\text{Al}-\text{OH}_2^+$ species can take place [38] (fig. 9). This causes a reduction in the surface charge of the colloids. Consequently, the Zeta potential decreases almost linearly with the PAA concentration before attaining the value maxima about -40 mV at 40 mg/l of the surfactant (fig. 10). This is probably related to the optimum adsorbed amount of PAA about 0.4 mg/m^2 [25]. A similar phenomenon has been reported for the suspensions of PAA/ TiO_2 nanoparticles [36].

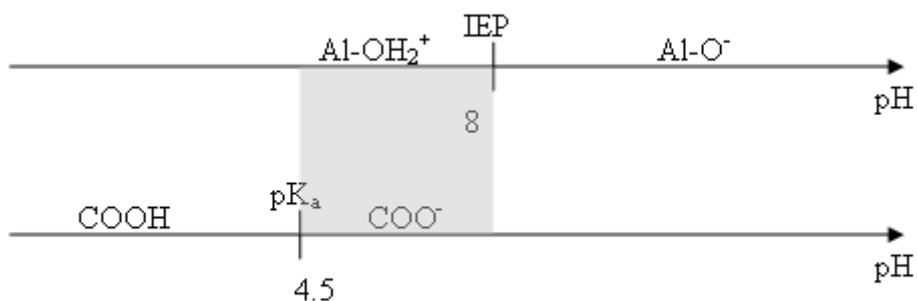


Figure 9: Surface groups of Alumina and carboxyl groups of PAA in various pH of solution

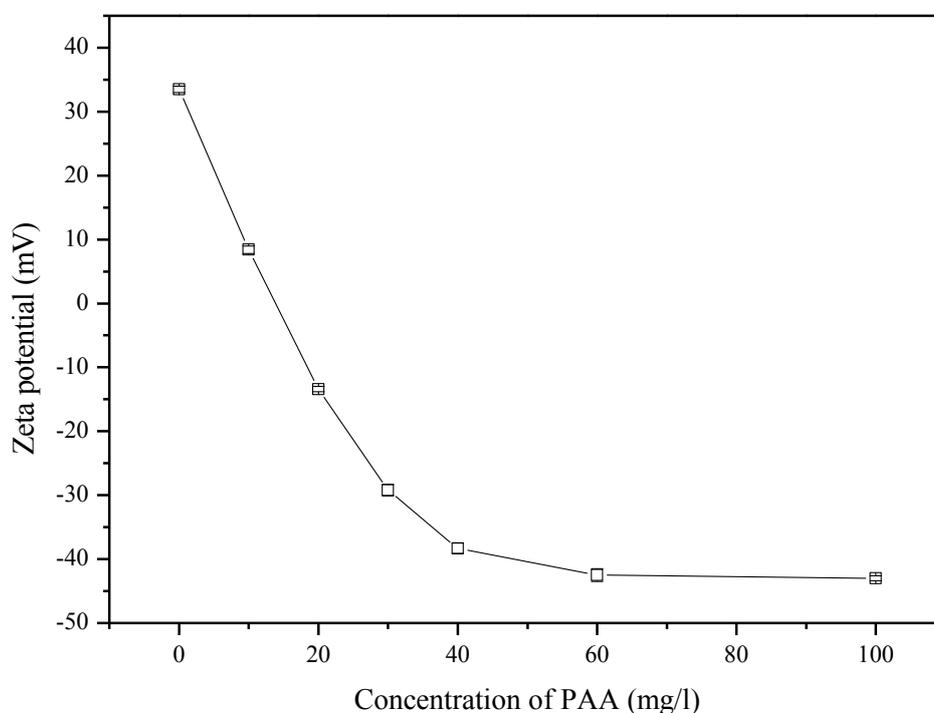


Figure 10: Influence of PAA concentration on Zeta potential of Alumina nanoparticles

With the absolute values of the Zeta potential less than 30 mV, the attractive forces between the colloids were stronger than the repulsive forces. Moreover, below the optimum dispersant concentration, nanoparticle surfaces were not fully covered by surfactant, so the adlayer was not thick enough to prevent reagglomeration. Thus, obvious flocculation occurred for the systems of PAA 10-30 mg/l. The light scattering results shown in figure 11 revealed a peak of large agglomerates, which had a mean diameter of about

5000 nm, in the suspension with 30 mg/l of PAA. From 40 mg/l of PAA, the colloidal systems were stabilized by the electrosteric effect of the protective layer. However, from the data listed in table 3, mean cluster sizes were greater than the value obtained without the dispersant and increased with the concentration of PAA. This is related to the fact that polymers of high molecular weight, adsorbed simultaneously on two or more neighbouring surfaces of the particles will cause them to combine together, forming agglomerates. In addition, an excess of surfactant can cause reagglomeration due to bridging or the depletion effect [29].

Table 3: Influence of PAA concentration on mean Alumina particle sizes after 180s of ultrasonication.

Concentration of PAA (mg/l)	Z-average (nm)	
	Continuous US	Pulsed US 0.1/0.1
0	150±4	148±3
10	flocculation	
20		
30	Partial flocculation	
40	182±1	178±3
60	191±2	190±3
100	211±4	213±1

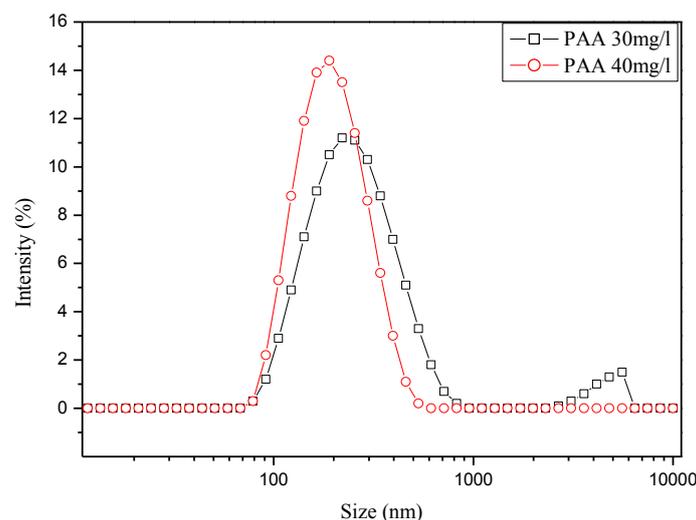


Figure 11: Size distribution by intensity of Alumina nanoparticles in suspensions with PAA after 180s of ultrasonication.

Under the conditions of our study, the suspension stability predominantly depended on electrostatic repulsion. In the presence of Lutensol, steric stabilization had a little effect on cluster size. By contrast, the adsorption of PAA onto a particle surface strongly affected the Zeta potential of the nanoparticles. As a result, non-stabilized nanoparticles tended to flocculate. However, concentration of PAA higher than 40 mg/l led to larger clusters, which was interpreted as reagglomeration due to bridging or the depletion effect. In all our experiments, continuous and pulsed ultrasonication did not show any marked difference in deagglomeration despite the breakage of the hydrogen bonding networks for Al₂O₃ and PAA during ultrasonic exposure [39].

4. Conclusion

To sum up, the aggregate size (the smallest attainable size) of alumina nanoparticles at low concentration in aqueous suspensions could be reached by several ultrasonic processing deagglomerations with either continuous or pulsed irradiation. Experimental results showed the optimal break up efficiency at a vibration amplitude of 30 %. Higher vibration amplitude showed no improvement in the breakage process, moreover prolonged ultrasonication could result in the reagglomeration of nanoparticles.

During the ultrasonic deagglomeration, alumina particles at low concentration in suspensions were stabilized by electrostatic forces without the need for dispersants. The improvement of electrostatic repulsion and adsorption of surfactants onto particle surfaces did not have a significant influence on the aggregate size. Nevertheless, in appropriate conditions, the encapsulation of nanoparticles by adsorbing polymers is of interest in the preparation of nanocomposites.

Acknowledgment

This work was funded by the French National Agency for Research (N° ANR-08-NANO-041) and labelled by the French competitiveness clusters PLASTIPOLIS and MATERIALIA.

References

- [1] S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539-1641.
- [2] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, Polymer 49 (2008) 3187-3204.

- [3] M. Aufray, S. Menuel, Y. Fort, J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, New synthesis of nano-sized niobium oxides and lithium niobate particles and their characterization by XPS analysis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 4780-4785.
- [4] J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, Y. Mugnier, C. Galez, R.L. Dantec, P. Bourson, J.K. Krüger, O. Elmazria, P. Alnot, Development and characterization of nanocomposite materials, *Mater. Sci. Eng., C* 27 (2007) 1260-1264.
- [5] D. Rouxel, J. Eschbach, B. Vincent, R. Kouitat, Nanocomposites PMMA/SiO₂: Brillouin scattering and tribological study. *IOP Journal On Line, EPL, Metz, France, 2008*, pp. 79 - 82.
- [6] B. Vigolo, B. Vincent, J. Eschbach, P. Bourson, J.F. Mareche, E.M. Rae, A. Muller, A. Soldatov, J.M. Hiver, A. Dahoun, D. Rouxel, Multiscale characterization of single-walled carbon nanotube/polymer composites by coupling Raman and Brillouin spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 17648-17654.
- [7] J.K. Krüger, U. Müller, R. Bactavatchalou, J. Mainka, C. Gilow, W. Possart, A. Tschöpe, P. Alnot, D. Rouxel, R. Sanctuary, B. Wetzel, The generalized Cauchy relation as an universal property of the amorphous state, *J. of Phys. IV* 129 (2005) 45-49.
- [8] J. Tomas, Adhesion of ultrafine particles—A micromechanical approach, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 1997 – 2010.
- [9] A.P. Tinke, R. Govoreanu, I. Weuts, K. Vanhoutte, D.D. Smaele, A review of underlying fundamentals in a wet dispersion size analysis of powders, *Powder Technol.* 196 (2009) 102-114.
- [10] S. Kimitoshi, L. Ji-Guang, K. Hidehiro, I. Takamasa, Ultrasonic Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2481-2487.
- [11] M. Pohl, H. Schubert, Dispersion and de-agglomeration of nanoparticles in aqueous solutions. *International Congress for Particle Technology Partec 2004, Nuremberg, Germany, 2004.*
- [12] J. Baldyga, L. Makowski, W. Orciuch, C. Sauter, H.P. Schuchmann, Deagglomeration processes in high-shear devices, *Chem. Eng. Res. Des.* 86 (2008) 1369-1381.
- [13] C. Sauter, M.A. Emin, H.P. Schuchmann, S. Tavman, Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 517–523.
- [14] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [15] N. Mandzy, E. Grulke, T. Druffel, Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, *Powder Technol.* 160 (2005) 121 – 126.

- [16] O. Vasylykiv, Y. Sakka, Synthesis and colloidal processing of zirconia nanopowder, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2489–2494.
- [17] J.-M. Löning, C. Horst, U. Hoffmann, Investigations on the energy conversion in sonochemical processes, *Ultrason. Sonochem.* 9 (2002) 169-179.
- [18] V. Raman, A. Abbas, Experimental investigations on ultrasound mediated particle breakage, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 55-64.
- [19] A. Henglein, M. Gutierrez, Sonochemistry and sonoluminescence: effects of external pressure, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 158-162.
- [20] A. Henglein, Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 2 (1995) 115-121.
- [21] M. Cutierrez, A. Henglein, Chemical action of pulsed ultrasound: observation of an unprecedented intensity effect, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 3625-3628.
- [22] N.G. Özcan-Taskin, G. Padron, Effect of particle type on the mechanisms of break up of nanoscale particle clusters, 13th European Conference on Mixing (2009) 14-17.
- [23] A.L. Jennifer, Colloidal processing of ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2341-2359.
- [24] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Lebeda, E. Chibowski, Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential, *Adv. Colloid Interface Sci.* 91 (2001) 1-112.
- [25] R. Greenwood, Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics, *Adv. Colloid Interface Sci.* 106 (2003) 55-81.
- [26] S. Boufi, Baklouti, S., Pagnoux, C., Baumard, J.-F., Interaction of cationic and anionic polyelectrolyte with SiO₂ and Al₂O₃ powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 1387-1392.
- [27] O. Lyckfeldt, L. Palmqvist, E. Carlström, Stabilization of alumina with polyelectrolyte and comb copolymer in solvent mixtures of water and alcohols, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1069-1076.
- [28] A. Schrijnemakers, S. André, G. Lumay, N. Vandewalle, F. Boschini, R. Cloots, B. Vertruyen, Mullite coatings on ceramic substrates: Stabilisation of Al₂O₃–SiO₂ suspensions for spray drying of composite granules suitable for reactive plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2169-2175.
- [29] A.R. Studart, E. Amstad, L.J. Gauckler, Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions, *Langmuir* 23 (2007) 1081-1090.
- [30] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, Miniemulsion polymerization with cationic and nonionic surfactants: a very efficient use of surfactants for heterophase polymerization, *Macromolecules* 32 (1999) 2679-2683.

- [31] C. Stubenrauch, R. Tessendorf, R. Strey, I. Lynch, K.A. Dawson, Gelled polymerizable microemulsions. 1. phase behavior, *Langmuir* 23 (2007) 7730-7737.
- [32] J. Snukiškis, D. Kaušpėdienė, Integrated removal of nonionic surfactant and cobalt(II) from plating rinse water, *Colloids Surf., A* 253 (2005) 27-32.
- [33] R. Jancevičiute, A. Gefeniene, Sorption of copper (II) and nonionic surfactant by ion exchangers and activated carbon, *J. Environ. Eng. Landsc. Manag.* 14 (2006) 191-197
- [34] R.E. Johnson, W.H. Morrison, Ceramic powder dispersion in nonaqueous systems in: G.L. Messing, K.S. Mazdidasni, J.W. McCauley, R.A. Haber (Eds), *Advanced Ceramics* American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1987, pp. 323-348.
- [35] A.R. Studart, E. Amstad, M. Antoni, L.J. Gauckler, Rheology of concentrated suspensions containing weakly attractive alumina nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2418–2425.
- [36] S. Liufu, H. Xiao, Y. Li, Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 155-163.
- [37] S. Farrokhpay, A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment, *Adv. Colloid Interface Sci.* 151 (2009) 24-32.
- [38] D. Santhiya, S. Subramanian, K.A. Natarajan, S.G. Malghan, Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol) onto alumina, *J. Colloid Interface Sci.* 216 (1999) 143–153.
- [39] L.N. Ngo, T. Kobayashi, Ultrasound stimulus effect on hydrogen bonding in networked alumina and polyacrylic acid slurry, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 186-192.

Chapitre 2. Elaboration et caractérisation de films nanocomposites

2.1	SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	58
2.1.1	MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES	58
2.1.1.1	Matériaux inorganiques	62
2.1.1.1.1	ZnO	63
2.1.1.1.2	Niobate de lithium	64
2.1.1.2	Matériaux organiques	65
2.1.2	COPOLYMERES P(VDF-TrFE)	66
2.1.2.1	Structure moléculaire et synthèse	66
2.1.2.1	Transition de phases ferroélectrique-paraélectrique	67
2.1.2.2	Structure cristalline	70
2.1.2.3	Mise en œuvre et polarisation de films	72
2.1.2.4	Propriétés piézoélectriques	74
2.1.3	NANO- ET SUBMICRO- COMPOSITES A BASE DE P(VDF-TrFE)	77
2.1.3.1	Microstructure des nanocomposites	78
2.1.3.2	Propriétés des sub-micro et nanocomposites	81
2.1.3.2.1	Propriétés diélectriques	81
2.1.3.2.2	Propriétés électroactives	83
2.1.3.2.3	Propriétés mécaniques	86
2.2	RESULTATS	87
2.3	PUBLICATION	96
2.3.1	PUBLICATION 1: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF P(VDF-TrFE)/Al ₂ O ₃ NANOCOMPOSITE	96
2.3.2	PUBLICATION 2: NANOCOMPOSITE PIEZOELECTRIC FILMS OF P(VDF-TrFE) /LiNbO ₃	110
2.3.3	PUBLICATION 3: INFLUENCE OF SIZE AND SURFACE FUNCTIONALIZATION OF ZNO NANOPARTICLES ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF P(VDF-TrFE) NANOCOMPOSITE FILMS	123

2.1 Synthèse bibliographique

2.1.1 Matériaux piézoélectriques

C'est en 1880 que la piézoélectricité directe a été décrite pour la première fois par Jacques et Pierre Curie. La découverte de l'effet piézoélectrique a été récemment décrite dans une excellente contribution de l'historien Katzir [1]. De nos jours, plusieurs milliers d'articles portant sur la piézoélectricité et sur ses applications sont publiés annuellement.

Un matériau est dit piézoélectrique s'il se polarise électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique : c'est la piézoélectricité directe. Inversement, lorsqu'on lui applique un champ électrique, il se déforme : c'est l'effet piézoélectrique inverse. Les matériaux piézoélectriques permettent donc de convertir une contrainte, une pression ou une onde acoustique en signal électrique et inversement. On les retrouve dans les capteurs, les transducteurs acoustiques, les résonateurs, les actionneurs, les moteurs piézoélectriques, les générateurs, les transformateurs et les filtres, par exemple les filtres à ondes acoustique de surface (ou filtres SAW, pour Surface Acoustic Waves) [2, 3].

Afin de comprendre et décrire la piézoélectricité, nous devons définir certains coefficients et certains concepts et notamment :

❖ Coefficients piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est caractérisé par des coefficients piézoélectriques, rapport de la charge de surface à la contrainte ou de la déformation au champ électrique [4]. Dans l'effet piézoélectrique direct, d (en C/N) est défini selon l'équation suivante:

$$d_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_i \cdot \partial X_{jk}} \right)_{\theta} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial X_{jk}} \right)_{E, \theta} \quad (\text{Equation 2.1.1-1})$$

Dans l'effet inverse, le coefficient piézoélectrique d (en m/V) est donné par:

$$d_{ijk} = \left(\frac{\partial S_{jk}}{\partial E_i} \right)_{X, \theta} \quad (\text{Equation 2.1.1-2})$$

Où G est l'énergie libre de Gibbs, θ est la température

X_{ij} et S_{ij} sont respectivement le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations

E_i et D_i sont respectivement le champ électrique et le déplacement électrique

En notation simplifiée (convention de Voigt), on utilise par exemple le coefficient d_{31} , dans lequel 1 indique la direction de la contrainte suivant l'axe 1 et 3 indique la direction du champ électrique suivant l'axe 3. Le coefficient piézoélectrique d est un paramètre essentiel pour caractériser l'intérêt d'un matériau pour les applications électro-acoustiques. Un autre coefficient piézoélectrique de tension important pour les applications de capteur est le coefficient g :

$$g = \frac{E}{X} = \frac{d}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (\text{Equation 2.1.1-3})$$

Où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide (8.85×10^{-12} F/m) et ϵ_r est la permittivité diélectrique relative ou constante diélectrique du matériau.

Un résumé des définitions des différents coefficients piézoélectriques est donné dans le tableau 2-1. Pour une constante donnée, la première définition dans le tableau désigne l'effet direct alors que la seconde se réfère à l'effet inverse. Les coefficients d_{ij} sont les plus couramment utilisés.

Tableau 2-1 : Définition des coefficients piézoélectriques.

Equations	Unités
$d = (dD/dX)_E = (dS/dE)_X$	C/N ou m/V
$e = (dD/dS)_E = -(dX/dE)_S$	C/m ou N/Vm
$g = (dE/dX)_D = (dS/dD)_X$	Vm/N ou m ² /C
$h = (dE/dS)_D = -(dX/dD)_S$	V/m ou N/C

❖ Coefficient de couplage électromécanique k

Le coefficient de couplage électromécanique k (habituellement exprimé en pourcent) est lié au taux de conversion entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique de déformation dans un piézoélectrique. k^2 est le rapport entre l'énergie mécanique emmagasinée et l'énergie électrique fournie, ou le rapport entre l'énergie électrique emmagasinée et l'énergie mécanique fournie. Par exemple, k_{33}^2 peut être calculé comme :

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^T \cdot s_{33}^E} \quad (\text{Equation 2.1.1-4})$$

Où s_{33}^E est la compliance élastique

❖ Impédance acoustique Z :

L'impédance acoustique Z est un paramètre utilisé pour évaluer le transfert d'énergie acoustique entre deux matériaux. Elle est définie comme :

$$Z^2 = \frac{\text{pression}}{\text{volume} \times \text{vitesse}} \quad (\text{Equation 2.1.1-5})$$

Dans un matériau solide,

$$Z = \rho \cdot c \quad (\text{Equation 2.1.1-6})$$

Où ρ est la densité et c est la vitesse du son dans le matériau.

Parmi les 32 classes de cristaux existantes, la famille des ferroélectriques appartient au groupe des pyroélectriques, qui représente un sous-groupe de la famille des piézoélectriques (fig. 2.1-1).

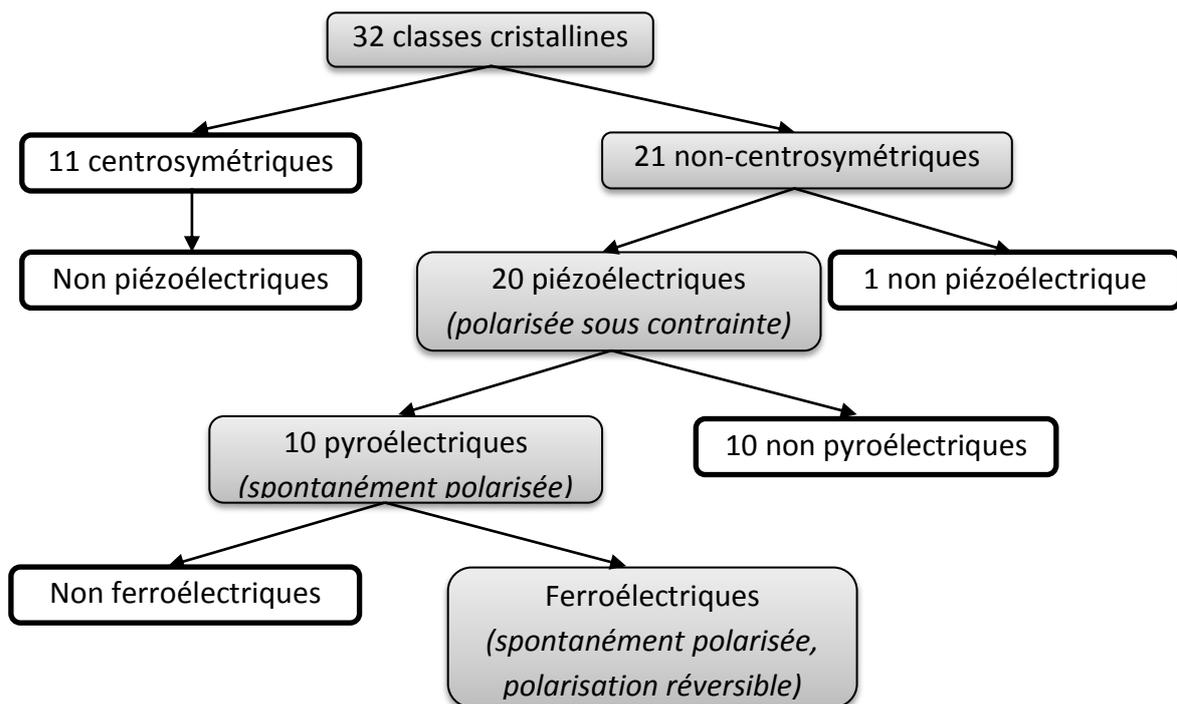


Figure 2.1-1 : Classification des systèmes cristallins.

Un cristal ferroélectrique possède une polarisation spontanée, dont la direction peut être inversée par l'application d'un champ électrique supérieur au champ coercitif. Cette propriété fut nommée «ferroélectricité», par analogie avec le ferromagnétisme [2, 5-7]. Les ferroélectriques, ferromagnétiques et ferroélastiques appartiennent aux ferroïques [8]. La

signature d'un matériau ferroélectrique est le cycle d'hystérèse de la polarisation sous champ électrique appliqué.

Autrement dit, les matériaux ferroélectriques sont à la fois piézoélectriques et pyroélectriques. Le terme pyroélectricité est utilisé pour décrire une variation de polarisation électrique (P) d'un matériau entraînée par un changement de température (θ). La constante pyroélectrique est donnée par:

$$p = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{E,X} \quad (\text{Equation 2.1.1-7})$$

Les matériaux piézoélectriques naturels ou de synthèse sont très nombreux. Ils comprennent majoritairement des matériaux inorganiques - les céramiques, mais aussi des matériaux organiques - les polymères. Le tableau 2-2 compare les propriétés piézoélectriques des céramiques et des polymères ferroélectriques.

Tableau 2-2 : Exemples des caractéristiques de matériaux piézoélectriques.

Matériaux ^a	Densité (10 ³ kg/ m ³)	Module d'élasticité C ₁₁ (10 ⁹ N/m ²)	ϵ_{33}	d ₃₁ [*] (pC/N)	d ₃₃ [*] (pC/N)	g ₃₁ [*] (mV.m/ N)	Constante pyroélectrique (μ C/K.m ²)	Coefficient de couplage k ₃₁
PVDF ^b	1.78	1-3	10-15	20	31	174	30-40	0.1
P(VDF-TrFE) ^b	1.88	1-2	15-30	15-30	30	100-160	30-40	0.2
PVF ^b	1.4	1	-	1	-	-	10	-
PVC ^b	1.5	4	3	1	-	-	1-3	-
P(VDCN/VAc) ^b	1.2	4.5	4.5	6	-	169	-	0.06
PTUFB ^b	-	-	20-30	-	-	-	3	-
Nylon-11 ^b	1.1	1.5	4	3	-	-	3	0.1-0.15
Nylon-11/PVDF ^b	-	2.3	13.8	41	-	-	-	-
PVDF/PZT ^b	5.3	3.0	120	20	-	19	-	0.07
Caoutchouc/ PZT ^b	5.6	0.04	55	35	-	72	-	0.01
PZT ^b	7.5	83.3	1200	110	374	-	-	0.31
ZnO ^d	5.6	190-230	11	-	10.6	-	-	-
BaTiO ₃ ^c	5.7	-	1700	78	190	-	-	-
LiNbO ₃ ^e	4.65	200	28	1	6	10	40	-
Quartz ^b	2.65	77.2	4.5	2	-	50	-	0.09

^a PVF : polyfluorure de vinyle ; PVC : polychlorure de vinyle ; P(VDCN/VAc) : poly (cyanure de vinylidène-co-acétate de vinyle) ; PTUFB : polyurée-formaldéhyde ; PZT : titano-zirconate de Plomb. LiNbO₃: niobate de lithium ; ZnO : oxyde de zinc

^b Ref [9], ^c Ref [6], ^d Ref [10], ^e Ref [11]

* les données sont en valeurs absolues

Le coefficient piézoélectrique en charge des polymères est relativement faible comparé à celui de la céramique. Cependant, les polymères possèdent un coefficient piézoélectrique de tension g_{31} supérieur. De plus, les polymères ont des coefficients de couplages électromécaniques élevés et de faibles impédances acoustiques comparables à celles de l'eau et d'autres liquides, qui permettent leur utilisation dans des transducteurs ultrasoniques pour des applications médicales.

2.1.1.1 Matériaux inorganiques

Depuis la découverte de la ferroélectricité dans des matériaux monocristallins (sel de Rochelle) en 1921 et plus tard dans des céramiques polycristallines (titanate de baryum, BaTiO_3) dans les années 1940, des développements ininterrompus de nouveaux matériaux ferroélectriques et technologiques ont conduit à un nombre important d'applications industrielles et commerciales. Le plus important cristal piézoélectrique non-ferroélectrique est le quartz (SiO_2), qui a des propriétés piézoélectriques faibles, mais très stables en température. Les cristaux ferroélectriques de LiNbO_3 et LiTaO_3 qui ont la température de Curie (la température de transition entre les phases paraélectrique et ferroélectrique) élevée (~ 1210 et $\sim 660^\circ\text{C}$, respectivement) sont utilisés largement dans le marché des télécoms, par exemple, dans les téléphones mobiles et des modulateurs optiques, en particulier dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW).

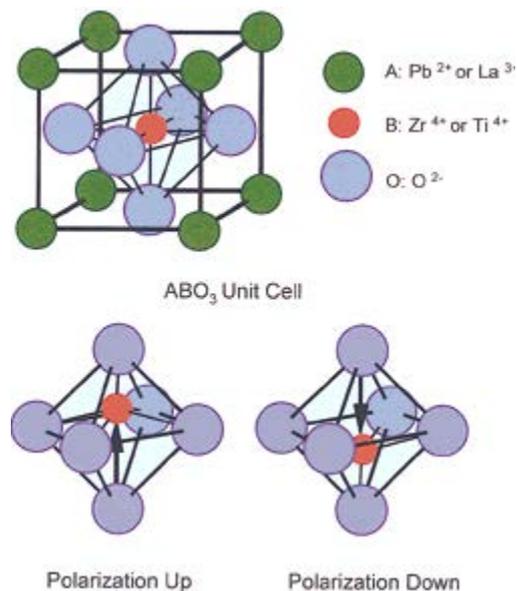


Figure 2.1-2 : Unité cellulaire pérovskite ABO_3 pour le PZT ou le PLZT avec deux des états possibles de polarisation par le déplacement du cation central dans le plan tétragonal, figure extraite de [6].

Le plus grand groupe de céramiques piézoélectriques est le groupe des céramiques possédant des sites octaédriques d'oxygènes. Les matériaux les plus importants technologiquement dans cette classe sont les pérovskites de formule générale ABO_3 (fig. 2.1-2), où $A = Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba,$ ou Pb , et $B = Ti, Sn, Zr, Nb, Ta,$ ou W . On peut citer parmi les céramiques piézo-électriques qui ont cette structure: le titanate de baryum ($BaTiO_3$), le titanate de plomb ($PbTiO_3$), le zircono- titanate de plomb ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$, ou PZT) et le titanate de plomb-zirconate de lanthane ($Pb_{1-x}La_x(Zr_yT_{1-y})_{1-x/4}O_3$, ou PLZT).

Sans polarisation, la céramique est inactive. Ainsi, une polarisation par champ électrique externe est nécessaire pour produire la piézoélectricité dans une céramique (fig. 2.1-3). Les propriétés des céramiques piézoélectriques sont présentées dans le tableau 2-2.

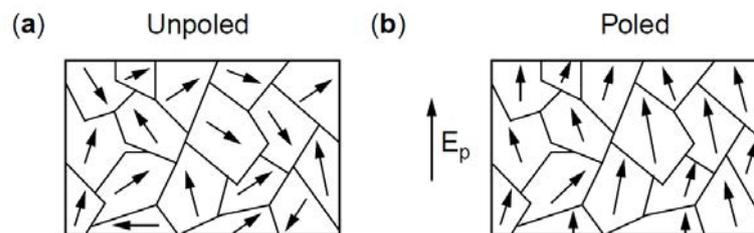


Figure 2.1-3 : Schéma représentant la polarisation de la céramique piézoélectrique : (a) en l'absence d'un champ électrique, les domaines ont une orientation de polarisation aléatoire, (b) la polarisation globale des domaines est alignée dans la direction du champ électrique, extrait de [12].

Dans la suite nous allons détailler le cas des matériaux piézoélectriques utilisés dans le cadre de cette thèse.

2.1.1.1.1 ZnO

L'oxyde de zinc est un semiconducteur à large bande interdite directe (3,37 eV à température ambiante), avec de nombreuses propriétés prometteuses pour le domaine du bleu et de l'UV en optoélectronique, les dispositifs spintroniques et les applications de capteur [13, 14]. Le ZnO a été couramment utilisé sous sa forme polycristalline depuis plus de cent ans dans de nombreuses applications: les médicaments, les catalyseurs, les additifs pour lubrifiants, la pigmentation de la peinture, les transducteurs piézoélectriques et les électrodes conductrices transparentes. Depuis les années 1970, il a été employé dans les dispositifs à couches minces piézoélectriques. Ses applications comprennent des résonateurs, des filtres et des capteurs à ondes acoustiques de volume (BAW), onde acoustique de surface (SAW) et des micro et nano systèmes électromécaniques (MEMS et

NEMS) [15, 16]. Des nanoparticules de ZnO sont également utilisées pour renforcer les propriétés optiques [17] et photocatalytiques [18] de nanocomposites à base des polymères. Le ZnO sous forme nanométrique peut être synthétisé en une variété de morphologies [10], y compris des nanofils, nanotiges, tétrapodes, nano-fleurs, nanoparticules etc...

Les structures cristallines wurtzite (hexagonale piézoélectrique et pyroélectrique), zinc-blende (cubique piézoélectrique), et « rocksalt » de ZnO sont représentées schématiquement dans la figure 2.1-4. Aux conditions ambiantes, la phase stable thermodynamiquement est la wurtzite de groupe d'espace $P6_3mc$. La piézoélectricité des nanoparticules de ZnO serait conservée jusqu'à la taille primaire d'une vingtaine de nanomètre [19].

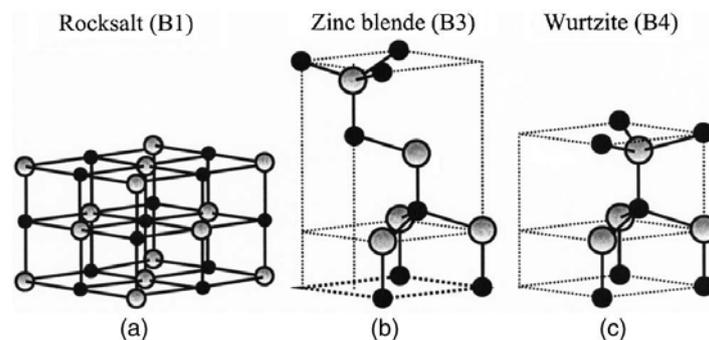


Figure 2.1-4: Représentation schématique des structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt cubique (B1), (b) Zinc blende cubique (B3), (c) wurtzite hexagonal (B4). Les sphères grises et noires représentent respectivement des atomes de Zn et d'O, extraite de [10].

2.1.1.1.2 Niobate de lithium

Le niobate de lithium (LiNbO_3 , LN) ferroélectrique est largement utilisé dans des applications optoélectroniques pour le marché des télécommunications grâce à ses propriétés optique, piézoélectrique, électro-optique, élastique, photoélastique et photoréfractive [20]. Ce matériau diélectrique artificiel, qui n'existe pas dans la nature, est excellent pour la fabrication de guides d'onde optiques [21]. Sa ferroélectricité a été découverte en 1949 [22]. Il est transparent pour des longueurs d'ondes entre 350 et 5500nm, et sa bande interdite est de 4 eV. Sa vitesse élevée des ondes acoustiques de surface est largement exploitée pour les systèmes à ondes acoustiques de surface (SAW), tels que des filtres, des oscillateurs et des résonateurs.

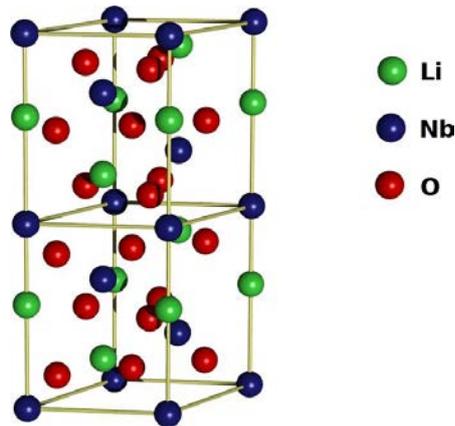


Figure 2.1-5 : Structure trigonale du niobate de lithium.

Dans la phase ferroélectrique en dessous de sa température de Curie (environ 1210°C), un cristal de LiNbO_3 présente une structure cristallographique trigonale (fig. 2.1-5) de symétrie $3m$, appartenant au groupe d'espace $R3c$ [11]. Dans le système trigonal, on peut mettre en évidence une maille unitaire hexagonale d'une maille rhomboédrique. En plus des cristaux massifs et des films minces, des nanomatériaux de niobates d'alcalin ont été synthétisés récemment par différentes voies de synthèse [23-27].

2.1.1.2 Matériaux organiques

Chronologiquement, c'est en 1969 que le pionnier Kawai a découvert dans le poly(fluorure de vinylidène) un fort effet piézoélectrique, potentiellement intéressant pour des applications techniques [28]. Ceci fut suivi, deux ans plus tard, par la découverte de la pyroélectricité dans le même polymère par Bergman [29] et al. et par Nakamura et Wada [30] en 1971. Plus tard, la ferroélectricité put être confirmée sans ambiguïté dans la famille des polymères PVDF (Cf. la revue détaillée de Lovinger en 1982 sur ce sujet [31]). Depuis lors, la science et la technologie des polymères piézoélectriques a été dominée par des polymères de la famille du PVDF, en particulier les copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène P(VDF-TrFE) [32].

Les polymères fluorés semi-cristallins représentent l'état de l'art dans les polymères piézoélectriques et sont actuellement les seuls polymères piézo-électriques disponibles dans le commerce. Les nylons à nombres impairs de carbones [33] sont les plus étudiés des polymères semicristallins piézoélectriques après les polymères fluorés. Ils ont d'excellentes propriétés piézoélectriques à températures élevées, mais ils n'ont pas encore été utilisés dans des applications pratiques. D'autres polymères comme les cyanopolymères, les polyurées, polythiourées, les polymères à cristaux liquides, les biopolymères ont été étudiés

dans la littérature pour leur piézoélectricité potentielle [9, 34, 35]. Certaines propriétés des polymères semicristallins piézoélectriques sont présentées dans les tableaux 2-2 et 2-3.

Tableau 2-3 : Propriétés piézoélectriques et gammes de température utiles de certains polymères semi-cristallins, extraites de [34].

Polymère	T _g (°C)	T _f (°C)	Température maximale utilisé (°C)	d ₃₁ (pC/N)
PVDF	-35	175	80	20-28
PTrFE	32	150	90-100	12
Nylon-11	68	195	185	3 à 25°C 14 à 107°C
Polyurée-9	50	180	-	-

T_g : température de transition vitreuse

T_f : température de fusion

2.1.2 Copolymères P(VDF-TrFE)

2.1.2.1 Structure moléculaire et synthèse

Le P(VDF-TrFE) est un copolymère aléatoire du fluorure de vinylidène (-CH₂-CF₂-), ou VDF, et du trifluoroéthylène (-CHF-CF₂-), ou TrFE. La formule chimique du copolymère est présentée dans la figure 2.1-6.

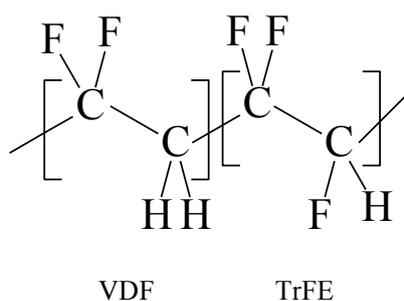
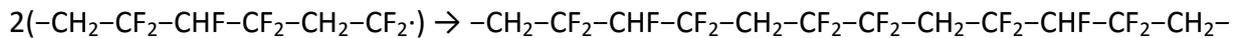
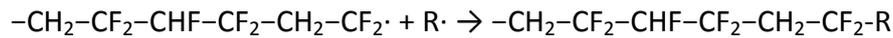
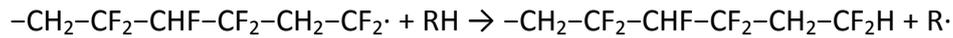
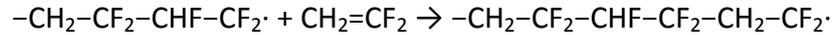
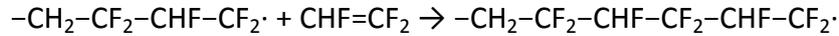
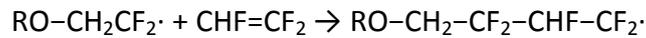
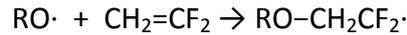
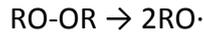


Figure 2.1-6 : Formule chimique du copolymère P(VDF-TrFE).

Les copolymères P(VDF-TrFE) sont synthétisés par copolymérisation en émulsion de trifluoroéthylène et de fluorure de vinylidène. La synthèse de copolymères à base de VDF est résumée dans la contribution de B. Ameduri [36]. La réaction peut être amorcée par un radical libre, par exemple le peroxyde de benzoyle, selon les équations suivantes:



Les ratios molaires de VDF dans les copolymères P(VDF-TrFE) qui affichent les propriétés ferroélectriques les plus intéressantes varient d'environ 50 à plus de 90%. Sur la base de ces ratios, on voit que le TrFE est plus susceptible de se lier au monomère de VDF qu'à son propre monomère dans une chaîne de copolymère [37].

2.1.2.1 Transition de phases ferroélectrique-paraélectrique

La température de Curie des polymères, autrement dit la température de transition de phase ferroélectrique à paraélectrique (transition F-P), a été découverte en 1980 par Furukawa et al [38]. À cette température, la constante diélectrique présente une valeur maximale, les constantes de polarisation et piézoélectrique se réduisent jusqu'à s'annuler [9]. La transition de phase des copolymères est affectée par plusieurs facteurs, notamment la proportion de VDF. Les autres facteurs influant sur la transition de Curie sont la pression hydrostatique, la contrainte de traction, le champ électrique externe, la température de recuit ainsi que sa durée, l'étirage mécanique, la polarisation, l'irradiation, le solvant de solution, l'histoire thermique, et les conditions de cristallisation. La plus basse température de Curie observée pour le copolymère est d'environ 60°C, et cette température augmente linéairement avec le contenu de VDF dans la gamme de 50 à 80 mole pour cent (fig. 2.1-7). Il est à noter que le PVDF et les copolymères P(VDF-TrFE) à concentrations élevées de VDF ne semblent pas posséder distinctement de transitions F-P: il semblerait que la fusion ait lieu avant cette transition F-P.

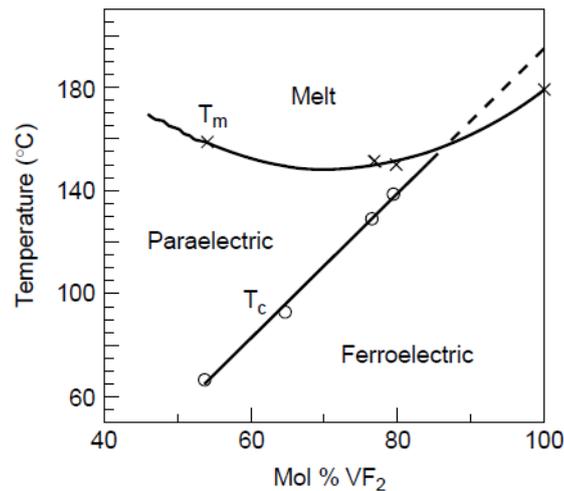


Figure 2.1-7: Diagramme de phase des copolymères P(VDF-TrFE), extrait de [37].

Au-dessous de la transition F-P, les cristaux sont représentés sous une forme ordonnée I (phase β) avec une structure de longues séquences des chaînes dans une conformation all-trans (TTTT). Lorsque la température des cristaux augmente et dépasse la transition F-P, le nombre de liaisons gauches croît dans la structure ordonnée all-trans. En conséquence, les dimensions de la maille cristalline augmentent et les régions cristallines tendent au désordre, conduisant à la formation de la phase paraélectrique contenant un mélange aléatoire de TG, TTTG,... [37].

On peut constater dans la figure 2.1-8 que les diagrammes de rayons-X du copolymère P(VDF-TrFE) mesurés en température avant et après le passage au-dessus de la phase à haute température (« high-temperature phase », HT) sont différents l'un de l'autre. En plus de la phase β à basse température (« low temperature », LT), les copolymères P(VDF-TrFE), lorsqu'ils refroidissent à partir de leur état fondu, peuvent cristalliser dans une autre phase, nommée phase de refroidissement (« cooled phase », CL). Le schéma de transition de phase du P(VDF-TrFE) à 55% en mole peut être illustré de la manière suivante [39]:



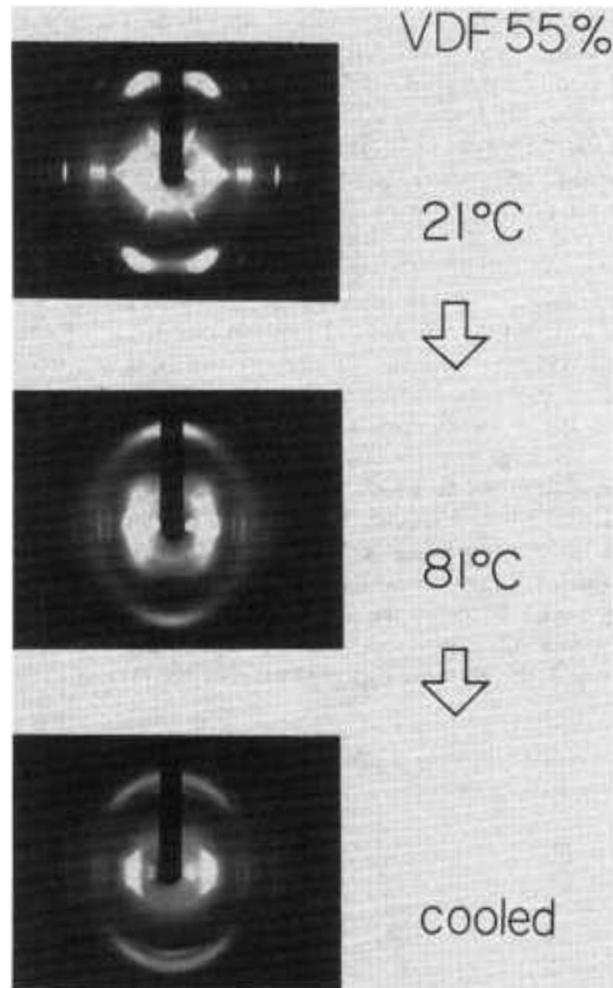


Figure 2.1-8: Dépendance en température du diagramme de rayons-X du copolymère P(VDF-TrFE) 55/45 orienté uniaxialement, extraite de [39].

La transition de phase de P(VDF-TrFE) est bien décrite dans la contribution de Tashiro [39]. Le comportement de transition du copolymère change avec le changement de ratio en VDF (fig. 2.1-9). Par exemple, dans un copolymère avec un ratio de VDF de 70-80% en mole, une transition du premier ordre entre les phases LT et HT à haute température est observée, alors qu'une transition du second ordre entre les phases CT et HT a lieu dans le copolymère avec un contenu de VDF < 50% en mol. Les échantillons de VDF à 50-60% montrent un comportement de transition plus compliqué (schéma au-dessus). Différentes phases peuvent être obtenues en utilisant des conditions de traitement différentes. Pour un polymère ferroélectrique, la transformation de phase peut être contrôlée par des méthodes de recuit, d'étirement et de polarisation.

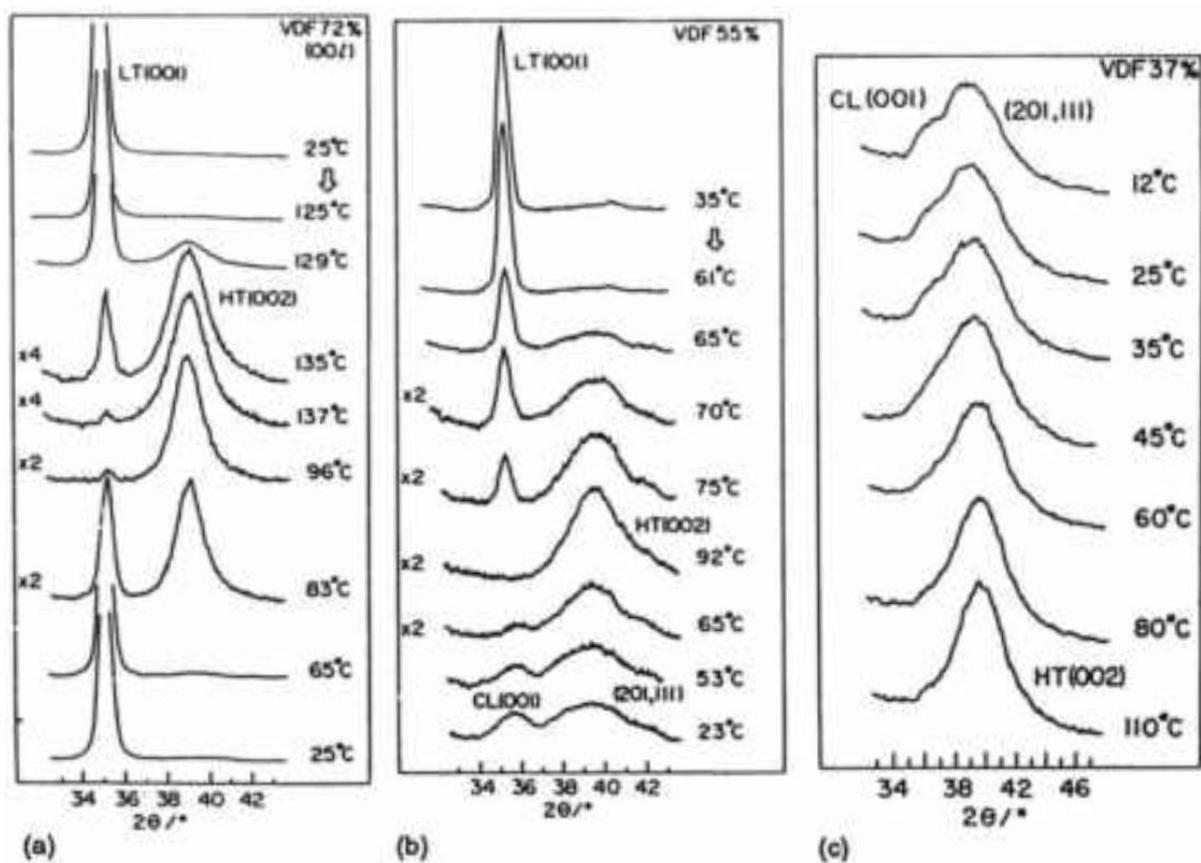


Figure 2.1-9: Dépendance en température des spectres de diffraction des rayons X des copolymères P(VDF-TrFE) avec un ratio de VDF de (a) 72%, (b) 55%, (c) 37%, extraite de [39].

2.1.2.2 Structure cristalline

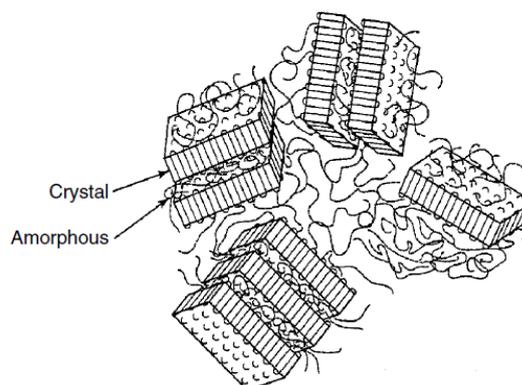


Figure 2.1-10: Illustration schématique d'empilements aléatoires de lamelles amorphes et cristallines dans le polymère PVDF extraite de [37].

Les copolymères P(VDF-TrFE) sont des polymères semi-cristallins (fig. 2.1-10). Ils comportent des régions ordonnées cristallines, ou cristallites, et des régions non-cristallines, ou amorphes. Les P(VDF-TrFE) sont polymorphes, ils peuvent exister sous plusieurs formes cristallines.

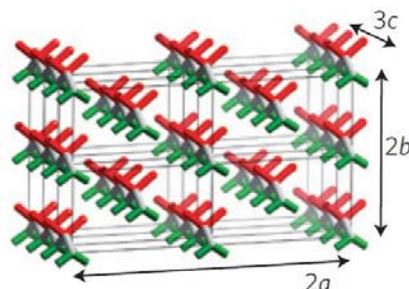


Figure 2.1-11: Illustration schématique de la structure cristalline en phase β pour le PVDF et ses copolymères P(VDF-TrFE), gris (C), rouge (F), vert (H). Extrait de [40].

Les copolymères cristallisent à température ambiante dans une phase ferroélectrique, la phase LT, dont la structure cristalline est assez similaire à la forme I du PVDF homopolymère [37, 39, 41]. La forme I est une forme polaire avec une forte polarisation spontanée. Dans la forme I, qui est également connue sous le nom de phase β , les chaînes dans une conformation all-trans (TTTT) en zig-zag plan sont incluses dans des cellules individuelles unitaires orthorhombiques (groupe Cm2m) (fig. 2.1-11). Tant que la structure de la cellule élémentaire de la forme I satisfait à l'exigence de la symétrie cristalline d'un cristal piézoélectrique, ce qui signifie que le cristal appartient à une classe non centrosymétrique, c'est la forme de PVDF qui est responsable de ses propriétés piézoélectriques. Les paramètres de maille à température ambiante de la phase β des copolymères P(VDF-TrFE) avec des compositions molaires différentes sont présentées dans le tableau 2.4. La densité de la phase β est égale à 1.97 [42].

Tableau 2-4 : Paramètres de maille de la forme I (β) du PVDF homopolymère et des copolymères P(VDF-TrFE).

Contenu de VDF (mol%)	Dimensions de maille (nm)			angles de maille (°)		
	a	b	c	α	β	γ
100 ^a	0.858	0.491	0.256	90	90	90
50 ^b	0.912	0.525	0.256	90.3	-	-
70 ^c	0.902	0.512	0.256	-	-	-
75 ^b	0.886	0.462	0.255	90	90	90

^a Réf. [43], ^b Réf. [44], ^c Réf. [42]

Dans la phase haute température (HT), la phase non-polaire, la conformation moléculaire consiste en des séquences désordonnées TG, TTTG,... Les paramètres de la maille unitaire est déterminés à 80°C [39]:

$$a = 0.975 \text{ nm}$$

$$b = 0.563 \text{ nm}$$

$$c = 0.460 \text{ nm}$$

$$\frac{a}{b} = 3^{\frac{1}{2}}$$

La phase de refroidissement (CL) est obtenue par le refroidissement de la phase HT jusqu'à la température ambiante. La phase CL est constituée de longs segments trans-planaires reliés par des liens irréguliers gauches le long de l'axe de la chaîne (en fonction du ratio de VDF du copolymère ainsi que des conditions de préparation d'échantillon). Les paramètres de la maille sont estimés comme suit [39]:

$$a = 0.916 \text{ nm}$$

$$b = 0.543 \text{ nm}$$

$$c = 0.2528 \text{ nm}$$

$$\beta = 93^\circ \text{ (estimé)}$$

2.1.2.3 Mise en œuvre et polarisation de films

Le choix des méthodes de préparation des films dépend de la nécessité ultérieure d'électrodes structurées et de leur motif (dessin), de la géométrie et de la taille du dispositif et des applications visées.

Les copolymères synthétisés se présentent souvent sous la forme de granulés ou de poudres. Il y a deux méthodes courantes pour préparer des films : la méthode de fusion (« hot press ») et la méthode de dissolution. Dans la méthode de fusion, les copolymères sont chauffés jusqu'à l'état fondu et pressés sous forme de films. Cette méthode est souvent utilisée pour préparer les échantillons épais. Pour fabriquer des films minces, la méthode de dissolution est préférable. Les copolymères P(VDF-TrFE) sont dans ce cas dissous dans un solvant organique, typiquement le méthyl éthyl cétone (MEK), le tétrahydrofurane (THF), le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). A partir des solutions de polymère, des films peuvent être préparés notamment par « spin-coating » ou par enduction (« solution casting »). Les procédures de « spin-coating » et d'enduction sont présentées

dans la figure 2.1-12. En modifiant la concentration du copolymère en solution (donc la viscosité) et la vitesse de rotation, le « spin coating » peut être utilisé pour fabriquer des films avec une épaisseur inférieure de 100 nm. Un autre procédé de préparation de films ultra-minces, avec une épaisseur de quelques monocouches, est le dépôt de Langmuir-Blodgett [45-48].

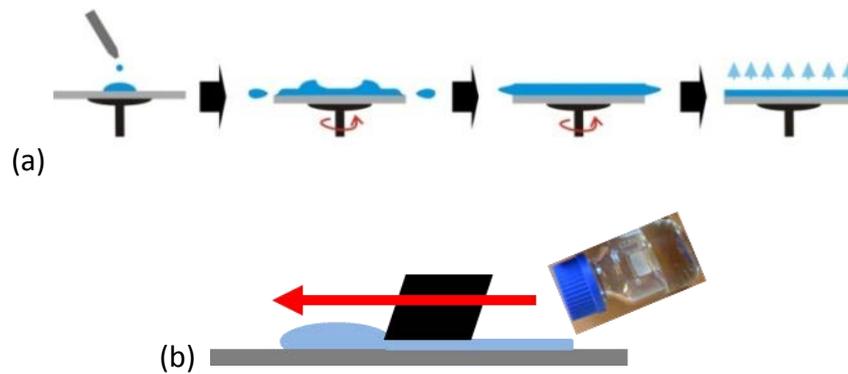


Figure 2.1-12 : Principes des procédés de préparation des films (a) par spin-coating et (b) par enduction.

Après la préparation des films, des recuits thermiques sont toujours utilisés pour augmenter le degré de cristallinité. Pour atteindre un degré de cristallinité élevé de la phase β , les films de copolymère P(VDF-TrFE) doivent être recuits à une température supérieure à la température de Curie et inférieure à la température de fusion ($T_c < T_{\text{recuit}} < T_f$) [41].

Lorsque le copolymère P(VDF-TrFE) est refroidi à partir de l'état fondu, il présente des domaines ferroélectriques dans des cristallites qui sont polaires, mais orientés dans toutes les directions cristallographiques donc de façon aléatoire au sein du film. C'est ce qui explique l'absence d'activité piézoélectrique sauf si les films sont polarisés. Pour obtenir des copolymères piézoélectriques, les domaines doivent donc être orientés sous un fort champ électrique.

La procédure la plus ancienne et la plus largement disponible appliquée pour polariser des films polymères est la méthode de polarisation sans contact par corona (cf. Annexe 2). Elle est notamment utilisée sur de grandes surfaces de films [32]. Pour les applications nécessitant des matériaux de haute qualité et une grande reproductibilité, les échantillons individuels doivent être produits avec des propriétés électriques bien définies. La méthode de polarisation « dynamique contact » [49] développée par François Bauer à l'ISL - Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis permet par exemple de produire des films polymères avec des propriétés piézoélectriques précises.

Le système de polarisation « dynamique contact » est présenté dans la figure 2.1-13. En contrôlant l'amplitude, la durée, et l'histoire du champ électrique appliqué aux

échantillons individuels, le déplacement électrique, le courant de déplacement, la polarisation rémanente et l'homogénéité de la polarisation peuvent être également contrôlés [49].

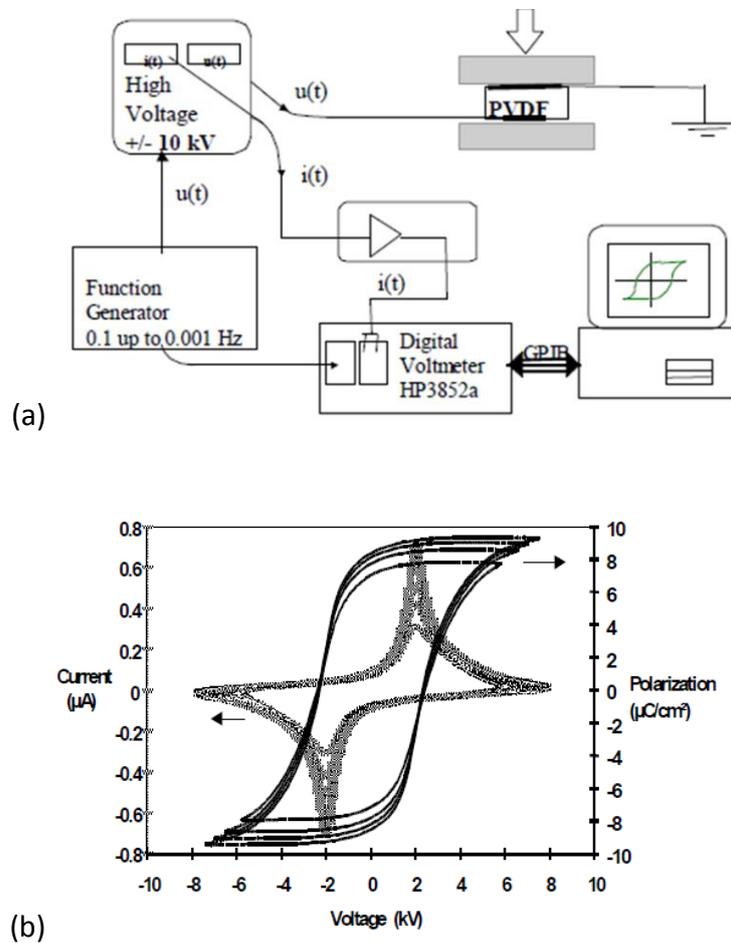


Figure 2.1-13 : (a) Système de polarisation pour la procédure de polarisation cyclique en dynamique contact (Piézotech) et (b) évolution du cycle d'hystérésis de la courbe courant (et polarisation) - tension d'un film polymère P(VDF-TrFE). Figures extraites de [32].

2.1.2.4 Propriétés piézoélectriques

Un cycle d'hystérésis typique de polarisation de P(VDF-TrFE) est présenté dans figure 2.1-14. Les deux propriétés importantes d'un matériau ferroélectrique sont la polarisation rémanente (P_r) et le champ électrique coercitif (E_c). La polarisation rémanente (P_r) est la polarisation lorsque le champ est égal à zéro. Le champ coercitif, qui marque le point où le cycle hystérésis croise l'axe horizontal (lorsque la polarisation est nulle), est typiquement d'environ 50 MV/m à température ambiante pour de nombreux polymères ferroélectriques. Les valeurs de P_r et E_c sont dépendantes de la température et de la fréquence de mesure [34]. Au-dessus de T_c , le copolymère perd sa structure non-centrosymétrique donc ses propriétés ferroélectriques.

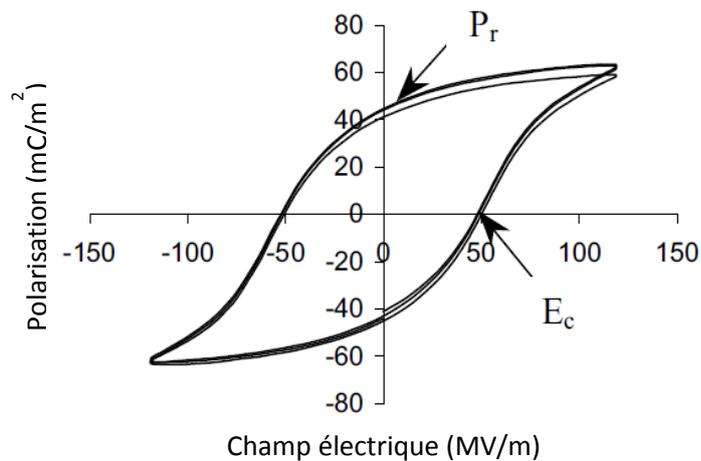


Figure 2.1-14 : Cycle d'hystérésis typique de polarisation de P(VDF-TrFE).

Du fait de la nature semi-cristalline du copolymère, la polarisation rémanente (P_r) et le champ électrique coercitif (E_c) sont particulièrement sensibles aux conditions de préparation des échantillons. Par exemple la cristallinité et la polarisation rémanente du copolymère de P(VDF-TrFE) (68/32) augmentent sensiblement avec la température de recuit des échantillons (fig. 2.1-15).

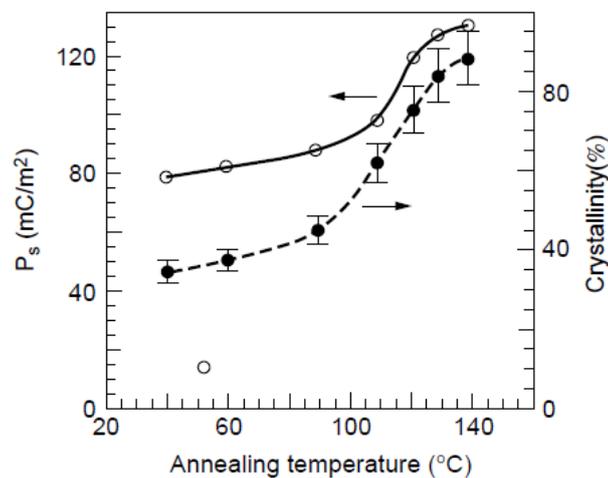


Figure 2.1-15 : Effet de la température de recuit sur la cristallinité et la polarisation rémanente des films de copolymère P(VDF-TrFE) (68/32) extrudés non-étirés, figure extraite de [37].

De plus, la cristallinité, la polarisation rémanente et le champ coercitif sont également influencés par la composition du copolymère. La dépendance de la cristallinité,

de la polarisation rémanente et du champ coercitif du ratio de VDF est illustrée dans la figure 2.1-16.

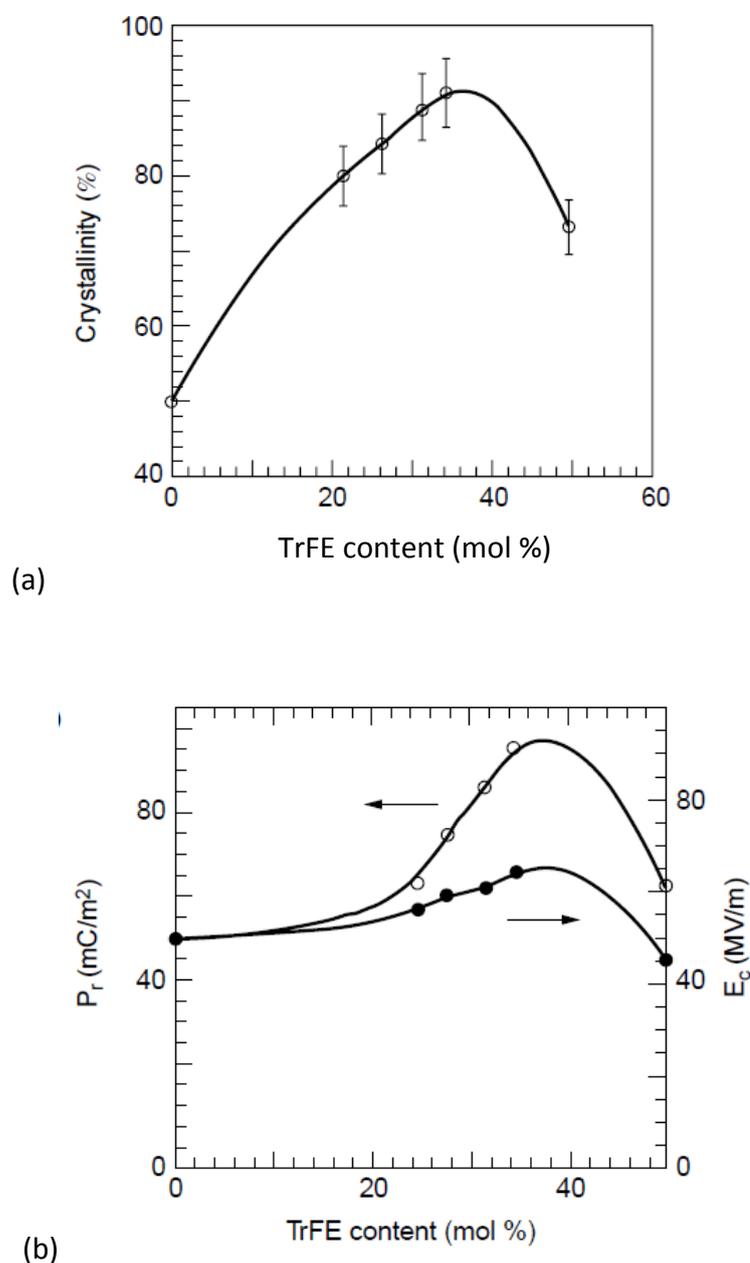


Figure 2.1-16: Variation (a) de la cristallinité, (b) de la polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_c) avec le ratio en TrFE dans les films copolymères de P(VDF-TrFE), figures extraites de [37].

Les propriétés des copolymères avec différentes compositions sont présentées dans le tableau 2-5. La température de fusion et la température de Curie diminuent avec l'augmentation du ratio de TrFE dans les copolymères.

Tableau 2-5: Propriétés des copolymères avec différentes compositions, d'après [48].

P(VDF-TrFE) (% en mol)	T _f (°C)	T _c (°C)	ε	P _r (μC/cm ²)	E _c (MV/m)
100/0	180	-	16	12	75
80/20	148	145	12	10	38
70/30	152	116	10	8	5-60
70/30 (films Langmuir- Blodgett)	>150	80-110	>8	8	50-500

2.1.3 Nano- et submicro- composites à base de P(VDF-TrFE)

De nombreuses applications en électronique, optoélectronique ou acoustique nécessitent des matériaux aux propriétés diverses et spécifiques qui ne peuvent être obtenues avec des matériaux monophasés. C'est pourquoi les matériaux multiphasés, tels que des composites fabriqués par une combinaison de deux ou plusieurs matériaux ou phases, par exemple des céramiques et des polymères, ont suscité beaucoup d'attention dans les domaines scientifiques et techniques. Des composites à base polymère - céramique ont été utilisés récemment dans des applications médicales, de télécommunications, de microélectronique, comme dispositifs micromécaniques (MEMS; Bio-MEMS), comme capteurs et comme actionneurs [50]. Les micro et nanocomposites permettent une combinaison unique des propriétés des polymères telles que la flexibilité mécanique, la mise en forme, un faible coût tout en ayant des propriétés électroactives élevées comparables aux matériaux céramiques [51]. Dans ces matériaux, il est donc possible d'adapter les propriétés diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et mécaniques pour une grande variété d'applications [50, 52].

Les composites basés sur les polymères ferroélectriques chargés en céramiques sont l'objet de nombreux travaux reportés dans la littérature [52-60]. Les matériaux les plus utilisés dans les composites sont les céramiques non-dopées et dopées de titanate de baryum (BaTiO₃), titanate de plomb (PbTiO₃) et titano-zirconate de plomb (PZT) [52, 53]. Les propriétés diélectriques, d'électret, ferro-, piezo et pyroélectriques des composites peuvent dépendre non seulement des propriétés et de la concentration de la phase organique mais aussi de la taille des grains de ces céramiques [61-64]. Un exemple est présenté dans la figure 2.1-17.

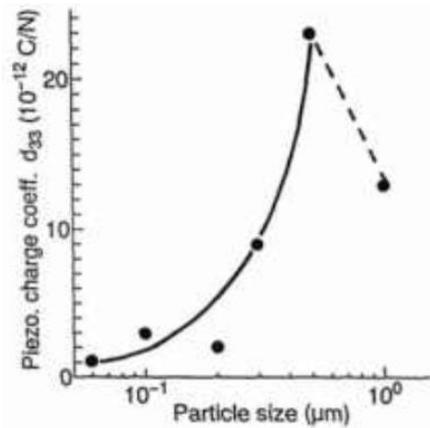


Figure 2.1-17 : Dépendance de d_{33} des composites BaTiO₃/polymère avec la taille des particules de BaTiO₃, extraite de [61].

Dans différentes études, des céramiques ont été incorporées dans des matrices ferroélectriques, telles que le PVDF et le P(VDF-TrFE), et aussi dans les matrices non-piézoélectriques comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) et des caoutchoucs [53]. Différents modèles théoriques suivant une loi de mélange de la permittivité électrique, des coefficients piézoélectriques et pyroélectriques ont été comparés avec les données expérimentales pour plusieurs types de composites polymères/céramiques. Plusieurs états de l'art intéressants ont été réalisés par Mazur [53], Barber *et al* [52], Guggilla et Batra [51].

Avec les récents progrès dans les nanosciences et les nanotechnologies, il y a eu un intérêt accru pour les nanocomposites à base de polymère, en particulier pour des matériaux diélectriques [65] et ferroélectriques [66] en utilisant les propriétés spécifiques des nanoparticules. Dans ce qui suit, nous allons nous concentrer sur les sub-micro- et nano-composites à base de P(VDF-TrFE), matériaux potentiels pour des applications à base de films minces sur substrats de polymères ferroélectriques, telles que des capteurs pyroélectriques [67], des transducteurs ultrasoniques [68] ou la peau artificielle sensible aux changements de pression et de température [69]. L'effet des nanoparticules sur la microstructure et les propriétés des nanocomposites sera notamment abordé.

2.1.3.1 Microstructure des nanocomposites

En comparaison avec les composites, les documents sur les nanocomposites à base des polymères ferroélectriques, en particulier sur les copolymères P(VDF-TrFE) sont rares. Le taux de cristallinité diminue légèrement lorsque la fraction volumique des particules sub-micrométriques de BaTiO₃ augmente [70] (fig. 2.1-18). Lonjon *et al.* ont observé une diminution linéaire du taux de cristallinité des nanocomposites en fonction de la fraction

volumique de particules et de nanofils d'or (NFs d'Au) [71] (fig. 2.1-19 et 2.1-20) et de nanofils de nickel (NFs de Ni) [72]. Au-dessus de 30% en volume de nanofils d'Au, la cristallisation de P(VDF-TrFE) tombe à zéro. La diminution de la cristallinité peut être accrue par la géométrie des particules et le rapport d'aspect [71]. Cependant les nano- et sub-microparticules n'ont pas d'effet significatif sur la température de Curie et la température de fusion de la matrice P(VDF-TrFE) 70/30 [70, 71].

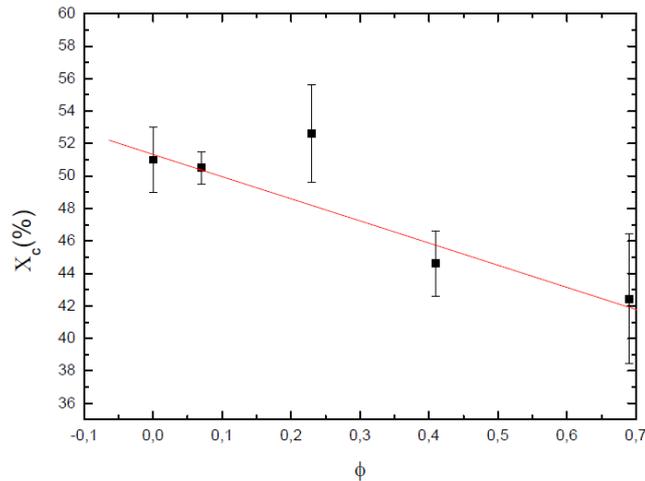


Figure 2.1-18: Taux de cristallinité de la matrice de P(VDF-TrFE) en fonction de la fraction volumique de BaTiO3, extrait de [69].

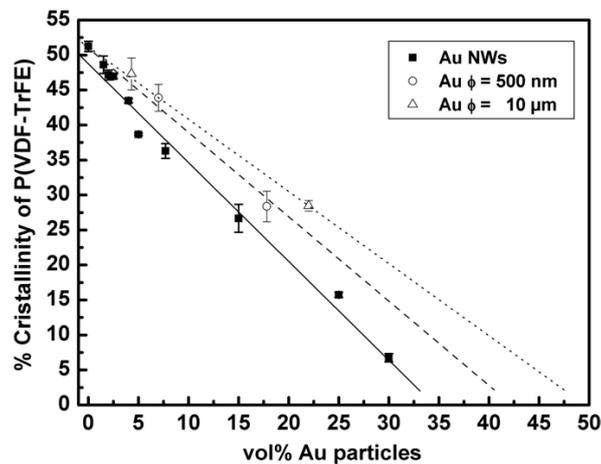


Figure 2.1-19: Taux de cristallinité de la matrice de P(VDF-TrFE) en fonction de la fraction volumique d'Au avec la taille de particule: (■) NFs de 200 nm de diamètre et 45 μm de largeur, (○) particules de 500 nm de diamètre, (Δ) particules de 10 μm de diamètre, figure extraite de [70].

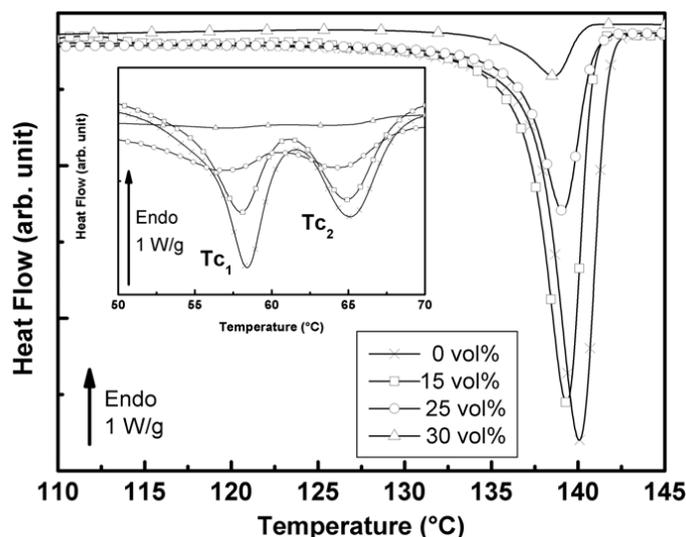


Figure 2.1-20: Thermogrammes DSC des nanocomposites P(VDF-TrFE)/NFs d'Au, extrait de [70].

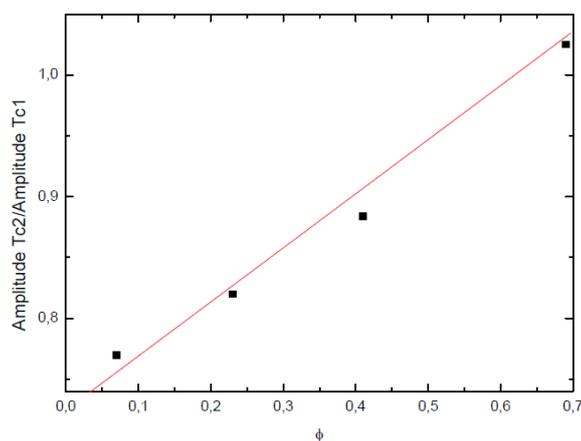


Figure 2.1-21: Rapport de l'amplitude du pic T_{c2} à l'amplitude du pic T_{c1} lors d'un refroidissement à $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ en fonction de la fraction volumique de BaTiO_3 , figure extraite de [70].

Au cours du refroidissement (fig. 2.1-20), la transition ferro-paraélectrique du P(VDF-TrFE) 70/30 se manifeste par un double pic endothermique [73]. Il n'est pas clairement établi si le double pic à la transition ferro-paraélectrique du copolymère est associé à la formation de différentes tailles de domaines ferroélectriques ou à deux étapes de la transformation de phase [9]. Tashiro [39] a suggéré l'existence de deux types de phases ferroélectriques: une phase à basse température (LT) consistant en une conformation all-trans caractérisée par une température T_{c2} et une phase de refroidissement (CL) avec un degré d'ordre inférieur à la température $T_{c1} < T_{c2}$. Nous avons vu plus haut dans la partie 3.1.2.2 que la conformation des chaînes du copolymère dans la phase CL est trans-planaire avec des défauts de type gauche. La présence des charges métalliques d'Au à une teneur supérieure à 20 vol.%

privilégie, dans les nanocomposites, une phase cristalline moins ordonnée [71]. En revanche, des sub-microparticules de BaTiO₃ favorisent la phase cristalline la plus stable avec la température de Curie T_{c2} plus élevée lors de la cristallisation du copolymère [70]. L'amplitude du pic T_{c2} rapportée à celle de T_{c1} augmente avec la fraction volumique des nanoparticules (fig. 2.1-21).

2.1.3.2 Propriétés des sub-micro et nanocomposites

2.1.3.2.1 Propriétés diélectriques

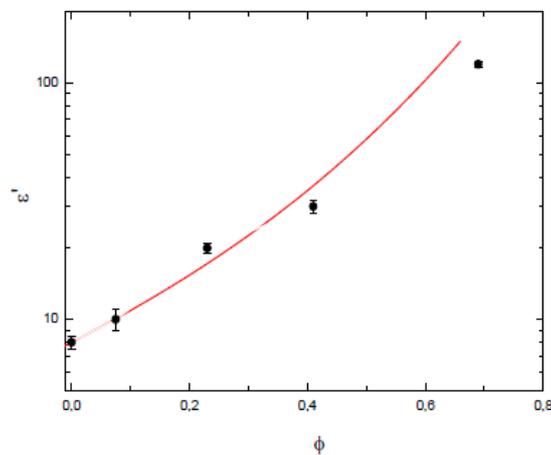


Figure 2.1-22 : Permittivité diélectrique des sub-microcomposites à matrice P(VDF-TrFE) en fonction de la fraction volumique de BaTiO₃ ajustée par le modèle de Bruggeman, extraite de [70].

Les propriétés diélectriques des sub-microcomposites augmentent avec la concentration de BaTiO₃ [70, 74] ou de nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNTs) [75]. L'évolution de la permittivité diélectrique avec la fraction volumique est bien décrite par le modèle de Bruggeman jusqu'à une fraction volumique de nanoparticule de 45 vol.% (fig. 2.1-22). Au-delà de cette fraction volumique, la densification et l'agrégation des particules modifient la connectivité des sub-microcomposites donc leurs propriétés diélectriques [70]. La permittivité observée des nanocomposites de titanate de plomb modifié par calcium et lanthane (PCLT) est en bon accord avec la prédiction du modèle de Bruggeman [76, 77]. L'équation de Bruggeman est [76, 78, 79]:

$$\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_p - \varepsilon_m} = (1 - \phi) \left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_{eff}} \right)^{1/3} \quad (\text{Equation 2.1.3 -1})$$

Où ϵ_{eff} est la permittivité diélectrique effective du matériau et ϵ_m , ϵ_p sont les permittivités de la matrice et des particules respectivement. ϕ est la fraction volumique des particules.

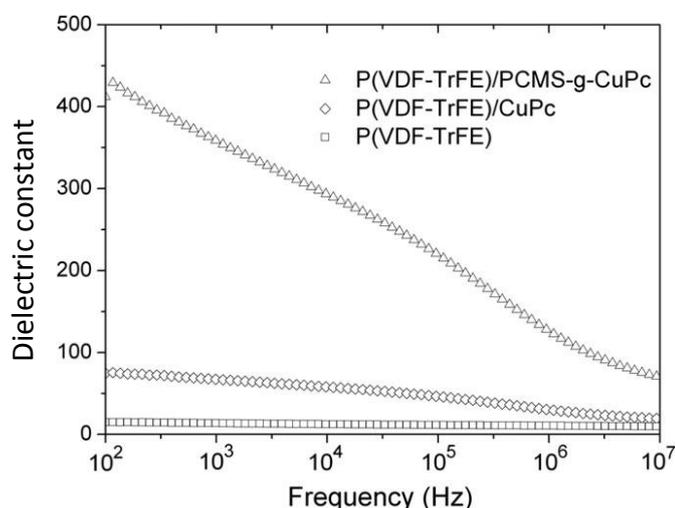


Figure 2.1-23 : Constante diélectrique à température ambiante en fonction de la fréquence pour les films par « solution casting » de P(VDF-TrFE)/PCMS-g-CuPc, P(VDF-TrFE)/CuPc, et P(VDF-TrFE) pur, extraite de [80].

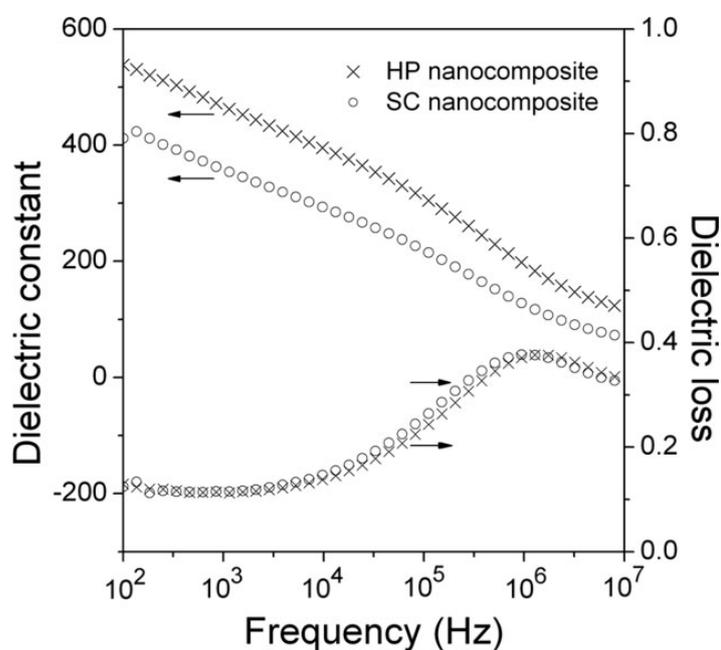


Figure 2.1-24: Propriétés diélectriques à la température ambiante en fonction de la fréquence pour les films obtenus par « solution casting » (SC nanocomposite) et par « hot-press » (HP nanocomposite) de P(VDF-TrFE)/PCMS-g-CuPc, extraites de [80].

Récemment, Wang *et al.* [80] ont montré l'amélioration de la constante diélectrique des nanocomposites entièrement organiques à base de P(VDF-TrFE) chargé de semi-conducteurs organiques d'oligomère de phtalocyanine de cuivre (CuPc), qui possède une constante diélectrique très élevée ($> 10^5$). Pour améliorer la dispersion des nanoparticules (25 nm) dans la matrice polymère, la surface de CuPc est modifiée par le greffage sur les squelettes du poly(p-chlorométhyl styrène) (PCMS). Les films préparés par enduction (« solution casting », SC) de P(VDF-TrFE)/PCMS-g-CuPc ont une constante diélectrique à 100 Hz d'environ 430 ce qui est plus de 30 fois plus élevé que celle de P(VDF-TrFE) pur (fig. 2.1-23). Le renforcement considérable de la constante diélectrique des nanocomposites est principalement attribué à un effet de couplage des échanges à l'interface entre des particules nanométriques CuPc et la matrice polymère ainsi que le mécanisme des charges d'espace de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [81, 82]. Un renforcement plus important de la constante diélectrique (540 à 100 Hz) du nanocomposite peut être atteint si les films sont préparés en utilisant la méthode «hot-press» (HP) (fig. 2.1-24).

2.1.3.2.2 Propriétés électroactives

Zhang *et al.* [76] ont polarisé à 120°C ($>T_c$ du P(VDF-TrFE)) la phase céramique de titanate de plomb modifié par calcium et lanthane (PCLT) dans la matrice passive du copolymère non-polarisée, donc non-piézoélectrique et non-pyroélectrique. Les coefficients piézoélectriques (d_{33}) (fig. 2.1-25) et pyroélectriques (p) (fig. 2.1-26) des nanocomposites mesurés sont en bon accord avec les calculs de Yamazaki et Kitayama [83] et de Yamada *et al.* [84] en utilisant les équations suivantes :

$$d_{33} = \phi \cdot \alpha_c \cdot L_E \cdot d_{33c} \quad (\text{Equation 2.1.3-2})$$

$$p = \phi \cdot \alpha_c \cdot L_E \cdot p_c \quad (\text{Equation 2.1.3-3})$$

Où ϕ est la fraction volumique

α_c est le coefficient de polarisation de la céramique. α_c est égal à 1 si la céramique est complètement polarisée.

d_{33c} et p_c sont les coefficients piézoélectriques et pyroélectriques de la céramique.

L_E est le coefficient de champ local, défini par :

$$E_c = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_c} E_o = L_E E_o \quad (\text{Equation 2.1.3-4})$$

Où ϵ_c et ϵ sont respectivement la permittivité de la céramique et du composite. E_c est le champ appliqué sur les particules et E_o est le champ appliqué sur le composite.

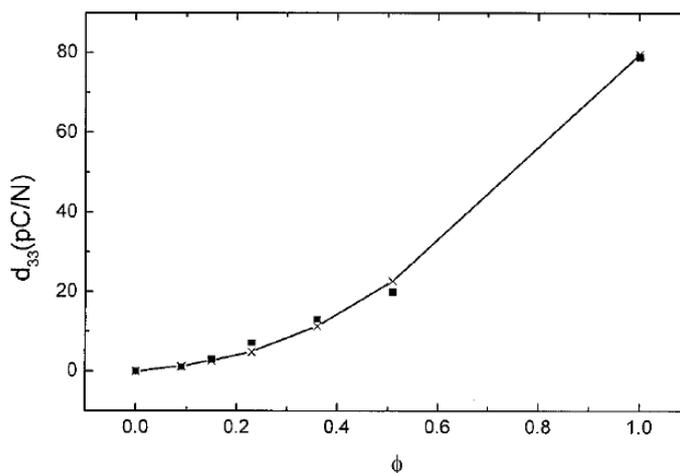


Figure 2.1-25 : Coefficient piézoélectrique, d_{33} , des nanocomposites en fonction de la fraction volumique de PCLT, (■) des données mesurées; (-) courbe calculée en utilisant l'équation 2.1.3-2, figure extraite de [76].

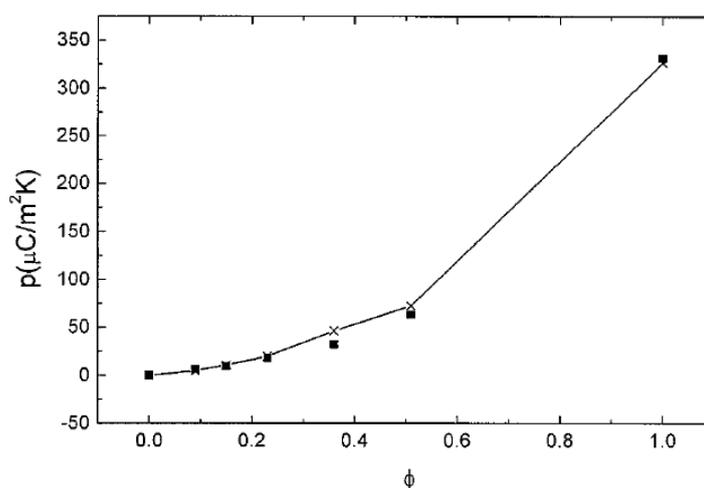


Figure 2.1-26: Coefficient pyroélectrique, P , des nanocomposites en fonction de la fraction volumique de PCLT, (■) des données mesurées; (-) courbe calculée en utilisant l'équation 2.1.3-3, figure extraite de [76].

Les particules et la matrice des sub-microcomposites de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ ont été polarisées dans la direction du champ à température ambiante et sous vide primaire pour éviter les phénomènes de claquage électrique [70]. L'évolution des coefficients piézoélectriques (fig. 2.1-27) et pyroélectriques (fig. 2.1-28) avec la fraction volumique, ϕ , de particules suit la loi de mélange modifiée, avec les équations suivantes :

$$d_{33} = \phi \cdot \alpha_c \cdot L_E \cdot d_{33c} + \alpha_p (1 - \phi) d_{33p} \quad (\text{Equation 2.1.3-5})$$

$$p = \phi \cdot \alpha_c \cdot L_E \cdot p_c + \alpha_p (1 - \phi) p_p \quad (\text{Equation 2.1.3-6})$$

Où α_c est le coefficient de polarisation du polymère

d_{33p} et p_p sont les coefficients piézoélectriques et pyroélectriques du polymère.

L'auteur a supposé que les particules et la matrice étaient complètement polarisées, les coefficients α_p et α_c sont pris égaux à 1.

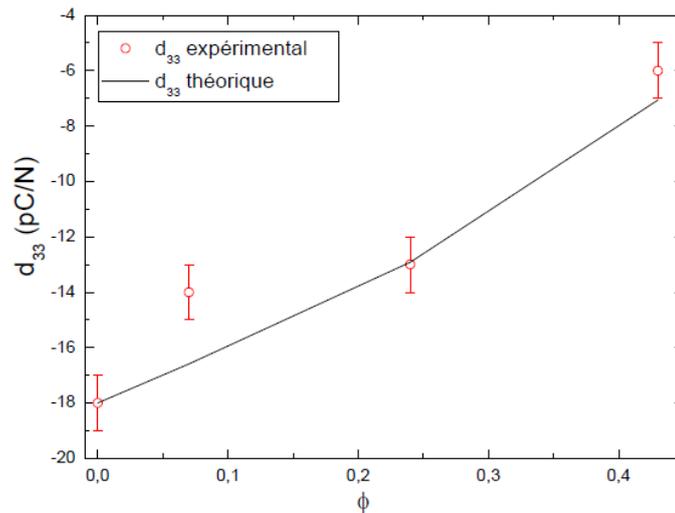


Figure 2.1-27: Coefficient piézoélectrique mesuré à température ambiante en fonction de de la fraction volumique des particules ϕ pour les sub-microcomposites P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ 700 nm, figure extraite de [70].

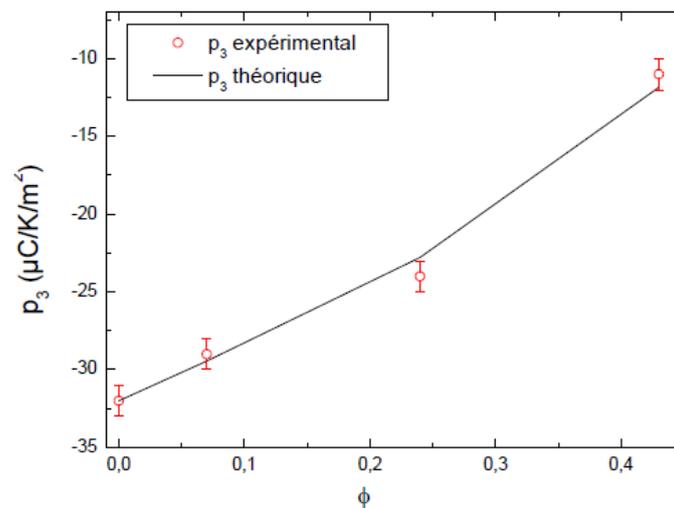


Figure 2.1-28 : Coefficient pyroélectrique mesuré à 30°C en fonction de la fraction volumique des particules ϕ pour les sub-microcomposites P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, figure extraits de [70].

Les réponses ferroélectrique et magnétoélectrique des films nanocomposites multiferroïques composés du copolymère P(VDF-TrFE) ferroélectrique et des nanoparticules magnétiques de CoFe_2O_4 (CFO) ont été mesurées par Zhang *et al.* [85]. Un effet de couplage magnétoélectrique significatif d'environ 40 mV/cm.Oe a été observé pour les nanocomposites.

2.1.3.2.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nanocomposites augmentent également avec la fraction volumique des particules de nickel [72] (fig. 2.1-29). Les propriétés mécaniques des nanocomposites chargés de nanoparticules sphériques sont bien décrites par le modèle de Kerner [86, 87] et l'évolution du module élastique de nanocomposites élaborés avec des nanofils de Ni est très proche du modèle de Halpin-Tsai [88, 89].

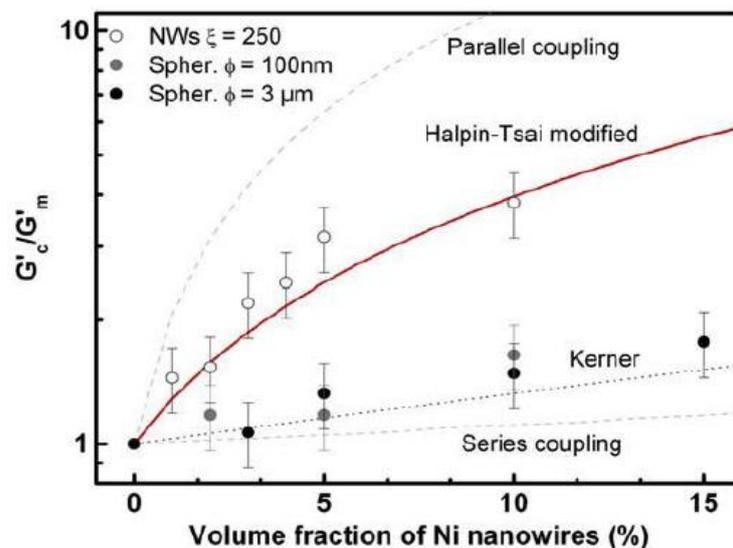


Figure 2.1-29 : Rapport du module de stockage G'_c (cisaillement) des nanocomposites sur celui de la matrice P(VDF-TrFE) en fonction de la fraction volumique des particules de nickel. La ligne rouge correspond au modèle de Halpin-Tsai modifié calculé pour un rapport d'aspect $\xi = 250$, figure extraite de [72].

Cependant, aux faibles concentrations de nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNTs), le renforcement du module élastique de cisaillement des films nanocomposites n'est pas significatif [90]. Par ailleurs, l'addition d'une petite quantité de nanoparticules de BaTiO_3 (50-60 nm) dans la matrice de copolymère pourrait conduire à une réduction du module d'Young des nanocomposites [91]. Ceci s'explique par le fait que les nanoparticules peuvent agir comme des sites d'amorce de fracture ou dévier la trajectoire de propagation de fissures en zigzag [92].

2.2 Résultats

« Le nanocomposite n'est pas un simple mélange, même optimisé. »

Henri VAN DAMME [93]

Le nanocomposite est un nouveau matériau, dans lequel le polymère n'est plus dans l'état où il était en absence de nanocharges, du moins au voisinage des particules (aux interfaces) [93]. Les résultats de notre étude sont développés dans les trois publications suivantes, organisées par types de nanocharges : Al_2O_3 , LiNbO_3 et ZnO .

Les nanoparticules modèles d'alumine nous ont permis de mettre au point les protocoles d'élaboration des films nanocomposite et d'étudier l'effet des nanoparticules sans propriétés piézoélectriques sur différentes propriétés de la matrice piézoélectrique.

Le niobate de lithium, au cœur du projet pour ses propriétés ferroélectriques, donc piézoélectriques, et ONL, a été étudié pour son effet sur la morphologie et la cristallinité de la matrice de copolymère, qui contrôlent les propriétés piézoélectriques et mécaniques du matériau obtenu.

L'oxyde de zinc présente aussi des propriétés piézoélectriques et d'ONL, et différents types de nanoparticules commerciales se trouvent aujourd'hui sur le marché. En les associant avec des nanoparticules synthétisées chez nos partenaires du SOR/SRSMC, nous avons pu sur ces matériaux réaliser une large étude comparative des propriétés, notamment mécaniques, des nanocomposites en fonction de la taille des agrégats résiduels et de la fonctionnalisation de leur surface.

Parmi les résultats généraux, les images de microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE) et de microscopie électronique en transmission (MET) montrent que la morphologie de la matrice copolymère est peu affectée par les nanoparticules d'oxyde. Les nanoparticules sont dispersées de façon assez homogène dans la matrice copolymère, avec cependant des clusters résiduels. Aucune séparation de phase ni aucune décohésion n'est observée.

Dans le diffractogramme de Rayons X, les pics des cristaux de P(VDF-TrFE) dans les nanocomposites ne sont pas modifiés, c'est-à-dire que la phase β de P(VDF-TrFE) est préservée. Les propriétés thermiques sont étudiées par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le taux de cristallinité, la température de fusion (T_f), la température de Curie (T_c) sont préservées en présence jusqu'à 10 % de charge en masse. Les propriétés ferroélectriques de la matrice P(VDF-TrFE) sont contrôlées par la phase cristalline (la phase β). Ainsi, les films nanocomposites qui incorporent toutes sortes de nanoparticules piézoélectriques ou non-piézoélectriques présentent des propriétés piézoélectriques

élevées. Les films sur substrat ou autosupportés chargés jusqu'à 10%, voire 20% en masse sont polarisés avec succès.

D'après les résultats de l'analyse mécanique dynamique (DMA) et de la spectroscopie Brillouin, les propriétés mécaniques peuvent être renforcées jusqu'à 30% avec 10 % en masse d' Al_2O_3 et de ZnO. Les constantes élastiques augmentent avec la diminution de la taille des clusters de nanoparticules.

Cependant, la température de transition vitreuse (T_g) (DMA) et l'amplitude du pic de $\tan \delta$ du copolymère sont globalement constantes. Ce résultat démontre que la phase amorphe de la matrice est également peu affectée par les nanoparticules. Le pic de $\tan \delta$, relatif à la dissipation d'énergie due au frottement interne et à la mobilité des chaînes de polymère, présente des dépressions qui indiquent une réduction du nombre de chaînes mobiles au cours de la transition vitreuse [94].

References

1. Katzir, S., *The beginnings of piezoelectricity: a study in mundane physics* 2006: Springer.
2. Setter, N., et al., *Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**: p. 051606-051606.
3. Rosen, C.Z., B.V. Hiramath, and R.E. Newnham, *Piezoelectricity* 1992: Springer.
4. Janot, C. and B. Ilschner, *Matériaux émergents* 2001: PPUR presses polytechniques.
5. Wadhawan, V.K., *Ferroic materials: A primer*. Resonance, 2002. **7**(7): p. 15-24.
6. Haertling, G.H., *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(4): p. 797-818.
7. Ferraro, P., S. Grilli, and P.D. Natale, *Ferroelectric crystals for photonic applications: including nanoscale fabrication and characterization techniques* 2008: Springer.
8. Nan, C.-W., et al., *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(3): p. 031101-031101.
9. Mike Chung, T.C. and A. Petchsuk, *Polymers, Ferroelectric*, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, A.M. Robert, Editor 2001, Academic Press: New York. p. 659-674.
10. Özgür, U., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(4): p. 041301-041301.
11. Weis, R.S. and T.K. Gaylord, *Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1985. **37**(4): p. 191-203.
12. Kholkin, A., B. Jadidian, and A. Safari, *Ceramics, Piezoelectric and Electrostrictive*, in *Encyclopedia of Smart Materials*, John Wiley & Sons, Inc.
13. Jagadish, C. and S.J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications* 2006: Elsevier.
14. Klingshirn, C., *ZnO: Material, Physics and Applications*. ChemPhysChem, 2007. **8**(6): p. 782-803.

15. Lu, Y., N.W. Emanetoglu, and Y. Chen, *ZnO Piezoelectric Devices*, in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, J. Chennupati and P. Stephen, Editors. 2006, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 443-489.
16. Morkoç, H. and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* 2009: Wiley-VCH.
17. Anzlovar, A., Z.C. Orel, and M. Zigon, *SUB MICROMETER AND NANO ZnO AS FILLER IN PMMA MATERIALS*. *Materiali in Tehnologije*, 2011. **45**(3): p. 269-274.
18. Yang, C.J., et al., *Solid-Phase Photocatalytic Degradation of Waste Plastics*. *Progress in Chemistry*, 2011. **23**(5): p. 874-879.
19. Loh, K.J. and D. Chang, *Zinc oxide nanoparticle-polymeric thin films for dynamic strain sensing*. *Journal of Materials Science*, 2010. **46**(1): p. 228-237.
20. Wong, K.K. and I.o.E. Engineers, *Properties of lithium niobate* 2002: IET.
21. Lawrence, M., *LITHIUM-NIOBATE INTEGRATED-OPTICS*. *Reports on Progress in Physics*, 1993. **56**(3): p. 363-429.
22. Matthias, B. and J. Remeika, *Ferroelectricity in the Ilmenite Structure*. *Physical Review*, 1949. **76**(12): p. 1886-1887.
23. Aufray, M., et al., *New synthesis of nanosized niobium oxides and lithium niobate particles and their characterization by xps analysis*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009. **9**(8): p. 4780-4785.
24. Attolini, G., et al., *Niobates Nanowires : Synthesis , Characterization and Applications*. *Nanowires*, 2010(March): p. 509-524.
25. Liu, *Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates*. *Journal of Crystal Growth*, 2003. **247**(3-4): p. 419-424.
26. Grange, R., et al., *Lithium niobate nanowires synthesis, optical properties, and manipulation*. *Applied Physics Letters*, 2009. **95**(14): p. 143105-143105-3-143105-143105-3.
27. Ferraro, P., S. Grilli, and P. Natale, *Ferroelectric Crystals for Photonic Applications*. *Springer Series in Materials Science* 2009. 426.
28. Kawai, H., *The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1969. **8**: p. 975-976.
29. Bergman, J.G., J.H. McFee, and G.R. Crane, *PYROELECTRICITY AND OPTICAL SECOND HARMONIC GENERATION IN POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS*. *Applied Physics Letters*, 1971. **18**(5): p. 203-205.

30. Nakamura, K.i. and Y. Wada, *Piezoelectricity, pyroelectricity, and the electrostriction constant of poly(vinylidene fluoride)*. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1971. **9**(1): p. 161-173.
31. Lovinger, A.J., *Ferroelectric Polymers*. Science, 1983. **220**(4602): p. 1115-1121.
32. Bauer, S. and F. Bauer, *Piezoelectric Polymers and Their Applications*, in *Piezoelectricity Evolution and Future of a Technology*, W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, Editors. 2008, Springer Berlin Heidelberg. p. 157-177.
33. Nalwa, H.S., *Ferroelectric nylons*, in *Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications*, H.S. Nalwa, Editor 1995, M. Dekker, Inc. p. 282-323.
34. Harrison, J.S. and Z. Ounaies, *Piezoelectric polymers*. Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, 2002.
35. Nalwa, H.S., *Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications*1995: M. Dekker, Inc.
36. Ameduri, B., *From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends*. Chemical Reviews, 2009. **109**(12): p. 6632-6686.
37. Zhang, Q.M., V. Bharti, and G. Kavarnos, *Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers*, in *Encyclopedia of Smart Materials*, M. Schwartz, Editor 2002, John Wiley & Sons. p. 807-825.
38. Furukawa, T., et al., *Ferroelectric Behavior in the Copolymer of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene*. Japanese Journal of Applied Physics, 1980. **19**: p. L109-112.
39. Tashiro, K., *Crystal structure and phase transitions of PVDF and related copolymers*, in *Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications*, H.S. Nalwa, Editor 1995, M. Dekker, Inc. p. 63-183.
40. Hu, Z., et al., *Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories*. Nature Materials, 2008. **8**(1): p. 62-67.
41. Mao, D., B.E. Gnade, and M.A. Quevedo-Lopez, *Ferroelectric Properties and Polarization Switching Kinetic of Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer*, in *Ferroelectrics - Physical Effects*2011, Mickaël Lallart. p. 78-100.
42. Bellet-Amalric, E. and J.F. Legrand, *Crystalline structures and phase transition of the ferroelectric P(VDF-TrFE) copolymers, a neutron diffraction study*. European Physical Journal B, 1998. **3**(2): p. 225-236.

43. Hasegawa, R., et al., *Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride)*. Polymer Journal, 1971. **3**(5): p. 600-610.
44. Ohigashi, H. and K. Koga, *Ferroelectric Copolymers of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene with a Large Electromechanical Coupling Factor*. Japanese Journal of Applied Physics, 1982. **21**: p. L455-L457-L455-L457.
45. Bystrov, V.S., et al., *Computational Nanostructures and Physical Properties of the Ultra-Thin Ferroelectric Langmuir-Blodgett Films*. Ferroelectrics Letters Section, 2006. **33**(5): p. 153-153.
46. Tadros-Morgane, R., et al., *Polarization Switching in Langmuir-Blodgett PVDF Copolymer Thin Films*. Ferroelectrics, 2004. **304**(1): p. 47-49.
47. Blinov, L.M., et al., *Switching of a ferroelectric polymer Langmuir-Blodgett film studied by electrostatic force microscopy*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(7): p. 3960-3960.
48. Ducharme, S., et al., *Ferroelectric polymer Langmuir-Blodgett films for nonvolatile memory applications*. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 2005. **5**(4): p. 720-735.
49. Bauer, F. and R.A. Graham, *Very high pressure behavior of precisely-poled PVDF*. Ferroelectrics, 1995. **171**: p. 95-102.
50. Taya, M., *Electronic Composites* 2005: Cambridge University Press.
51. Guggilla, P. and A.K. Batra, *Novel Electroceramic: Polymer Composites-Preparation, Properties and Applications*.
52. Barber, P., et al., *Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage*. Materials, 2009. **2**(4): p. 1697-1733.
53. Mazur, K., *Polymer-Ferroelectric Ceramic Composites*, in *Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications*, H.S. Nalwa, Editor 1995, M. Dekker, Inc. p. 539-610.
54. Hossack, J.A. and R.L. Bedi, *Design of Composite Piezoelectric Transducers*. Key Engineering Materials, 1994. **92-93**: p. 301-0.
55. Chan, H.L.W. and I.L. Guy, *Piezoelectric Ceramic/Polymer Composites for High Frequency Applications*. Key Engineering Materials, 1994. **92-93**: p. 275-300.
56. Dias, C.J. and D.K. Das Gupta, *Piezo- and Pyroelectricity in Ferroelectric Ceramic-Polymer Composites*. Key Engineering Materials, 1994. **92-93**: p. 217-248.

57. Malecki, J. and B. Hilczer, *Dielectric Behaviour of Polymers and Composites*. Key Engineering Materials, 1994. **92-93**: p. 181-216.
58. Popielarz, R., et al., *Dielectric properties of polymer/ferroelectric ceramic composites from 100 Hz to 10 GHz*. Macromolecules, 2001. **34**(17): p. 5910-5915.
59. Wenger, M.P., et al., *Ferroelectric ceramic/polymer composites and their applications*. Ferroelectrics, 1996. **187**(1): p. 75-86.
60. Kurbanov, M., et al., *Piezoelectric properties of polymer-piezoelectric ceramic composites crystallized under the action of an electric-discharge plasma*. Technical Physics, 2009. **54**(7): p. 990-996.
61. Yamamoto, T., K. Urabe, and H. Banno, *BaTiO₃ particle-size dependence of ferroelectricity in BaTiO₃/polymer composites*. Japanese Journal of Applied Physics, 1993. **32**(9B): p. 4272-4276.
62. Safari, A., et al., *0-3 Piezoelectric composites prepared by coprecipitated PbTiO₃ powder*. American Ceramic Society Bulletin, 1987. **66**(4): p. 668-670.
63. Firmino Mendes, S., et al., *Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride)/Pb(Zr 0.53Ti0.47)O₃ composites*. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2009. **96**(4): p. 899-908.
64. Rujijanagul, G., S. Boonyakul, and T. Tunkasiri, *Effect of the particle size of PZT on the microstructure and the piezoelectric properties of 0-3 PZT/polymer composites*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**(21): p. 1943-1945.
65. Nelson, J.K., *Dielectric Polymer Nanocomposites* 2010: Springer New York. 380.
66. Kerimov, M., et al., *Matrix Active Micro- and Nanocomposites Based on the Polymer, Semiconductive and Ferropiezoceramic Materials*, in *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, J. Cuppoletti, Editor 2011, InTech.
67. Zhang, Q.Q., et al., *PCLT/P (VDF-TrFE) nanocomposite pyroelectric sensors*. Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on, 2001. **48**(1): p. 154-160.
68. Lau, S.T., K.U.N. Li, and H. Lai Wa Chan, *PT/P(VDF-TrFE) nanocomposites for ultrasonic transducer applications*. Ferroelectrics, 2004. **304**: p. 849-852.
69. Krause, M., et al., *PbTiO₃ – P(VDF-TrFE) – Nanocomposites for Pressure and Temperature Sensitive Skin*. Ferroelectrics, 2011. **419**(1): p. 23-27.

70. Capsal, J.-F., *Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques*, 2008, Université de Toulouse p. 256.
71. Lonjon, A., et al., *Structural and electrical properties of gold nanowires/P(VDF-TrFE) nanocomposites*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(34): p. 345401.
72. Lonjon, A., et al., *Mechanical improvement of P (VDF-TrFE)/nickel nanowires conductive nanocomposites: Influence of particles aspect ratio*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**: p. 236-240.
73. Gregorio Jr, R. and M.M. Botta, *Effect of crystallization temperature on the phase transitions of P(VDF/TrFE) copolymers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998. **36**(3): p. 403-414.
74. Capsal, J.-F., et al., *Physical structure of P(VDF-TrFE)/barium titanate submicron composites*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(4): p. 794-798.
75. El Shafee, E., M. El Gamal, and M. Isa, *Electrical properties of multi walled carbon nanotubes/ poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) nanocomposites*. Journal of Polymer Research, 2012. **19**(1): p. 1-8.
76. Zhang, Q.Q., et al., *Calcium- and Lanthanum-Modified Lead Titanate (PCLT) Ceramic and PCLT/Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene 0-3 Nanocomposites*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(9): p. 2227-2230.
77. Chan, L.L.-W., et al., *Properties of PCLT/P(VDF-TrFE) 0-3 nanocomposites*. Ferroelectrics, 1999. **230**(1): p. 1-10.
78. van Beek, L.K.H., *Dielectric Behavior of Heterogeneous Systems*, in *Progress in Dielectrics*, J.B. Birks, Editor 1967: Heywood, London, U.K. p. 39-114.
79. Bruggeman, D.A.G., *Calculation of various physics constants in heterogenous substances I Dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances*. Annalen der Physik, 1935. **24**(7): p. 636-664.
80. Wang, J., et al., *Enhanced dielectric response in P(VDF-TrFE) based all-organic nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010. **48**(4): p. 490-495.
81. Seanoe, D.A., in *Electrical Properties of Polymers* 1982: New York. p. 242.
82. Wang, J.-W., et al., *Microstructure and Dielectric Properties of P(VDF-TrFE-CFE) with Partially Grafted Copper Phthalocyanine Oligomer*. Macromolecules, 2005. **38**(6): p. 2247-2252.

83. Yamazaki, H. and T. Kitayama, *Pyroelectric properties of polymer-ferroelectric composites*. *Ferroelectrics*, 1981. **33**(1): p. 147-153.
84. Yamada, T., T. Ueda, and T. Kitayama, *Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/polymer composite*. *Journal of Applied Physics*, 1982. **53**(6): p. 4328-4332.
85. Zhang, J.X., et al., *The effect of magnetic nanoparticles on the morphology, ferroelectric, and magnetoelectric behaviors of CFO/P(VDF-TrFE) 0–3 nanocomposites*. *Journal of Applied Physics*, 2009. **105**(5): p. 054102.
86. Kerner, E.H., *The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media*. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 1956. **69**(8): p. 808-813.
87. Reynaud, E., et al., *Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6*. *Polymer*, 2001. **42**(21): p. 8759-8768.
88. Halpin, J.C. and J.L. Kardos, *The Halpin-Tsai equations: A review*. *Polymer Engineering & Science*, 1976. **16**(5): p. 344-352.
89. Halpin, J.C. and J.L. Kardos, *Moduli of Crystalline Polymers Employing Composite Theory*. *Journal of Applied Physics*, 1972. **43**(5): p. 2235-2241.
90. Qin, L., et al., *Characterization of polymer nanocomposite films using quartz thickness shear mode (TSM) acoustic wave sensor*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2007. **136**(1): p. 111-117.
91. Fang, F., et al., *Mechanical response of barium-titanate/polymer 0–3 ferroelectric nano-composite film under uniaxial tension*. *Composites Science and Technology*, 2009. **69**(5): p. 602-605.
92. Tan, H.L. and W. Yang, *Toughening mechanisms of nano-composite ceramics*. *Mechanics of Materials*, 1998. **30**(2): p. 111-123.
93. Van Damme, H., *Nanocomposites ou le dépassement du compromis*, in *Les nanosciences : Tome 2, Nanomatériaux et nanochimie*, P. Houdy, C. Brechignac, and M. Lahmani, Editors. 2006, Belin. p. 341-370.
94. Rao and J.M. Pochan, *Mechanics of Polymer–Clay Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2006. **40**(2): p. 290-296.

2.3 Publication

2.3.1 Publication 1: Preparation and Characterization of P(VDF-TrFE)/Al₂O₃ Nanocomposite

IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, vol. **59**(1), pp.163-167, 2012.

Preparation and Characterization of P(VDF-TrFE)/Al₂O₃ nanocomposite

Rachid Hadji, Van Son Nguyen, Brice Vincent, Didier Rouxel

Institut Jean Lamour

BP. 70239, 54500

Vandoeuvre-lès-Nancy, France

François Bauer

Piezotech S.A.

9, rue de Colmar, 68220

Hésingue, France

Abstract — Hybrid nanocomposites based on crystalline nanoparticles dispersed in polymer matrix has been widely studied in the past few years because of the ability of these materials to combine both properties of organic polymer and inorganic nanoparticles. The aim of this work is to tune mechanical properties of piezoelectric polymer by adding nanoparticles to the matrix. In this paper alumina nanoparticles were dispersed in the copolymer P(VDF-TrFE) which exhibits high piezoelectric coefficient after polarization under high electric field without needing stretching during the polarization process. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) demonstrate the high rate of well-dispersed nanoparticles with ten percent of alumina nanoparticles added in the matrix. Piezoelectric measurements indicate that P(VDF-TrFE) may be filled up to 10 wt.% of alumina while keeping high piezoelectric properties and increasing of more than 20% of elastic constant, measured by Brillouin spectroscopy. This work opens a wide range of applications using nanoparticles with nonlinear optical, pyroelectric, magnetic or ferroelectric properties.

Index Terms: P(VDF-TrFE); Nano-alumina; Nanocomposite; piezoelectricity; elastic constant

I. Introduction

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its copolymer poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene) P(VDF-TrFE) have been of great interest for applications in electro-optics and electromechanical devices [1, 2] due to their mechanical, ferroelectric, electrical properties and their low cost solution processibility (e.g. spin coating). PVDF and P(VDF-TrFE) are polymorphic and have several crystal forms [3]. Furthermore, the degree of crystallinity depends on the thermal treatment [4, 5]. The non-ferroelectric α phase is the most favorable thermodynamically for the PVDF homopolymer. P(VDF-TrFE) can be synthesized with different TrFE molar ratios that crystallize directly in the ferroelectric phase which is polar and also presents polarization of the 2nd order, related to nonlinear optical properties [6]. P(VDF-TrFE) possesses higher ferroelectric and piezoelectric than PVDF due to its higher degree of crystallinity and without mechanical stretching. Therefore, PVDF-TrFE have predominantly been used in various application such as nonvolatile memory technology, one of the most essential technologies in today's mobile telephone industry [7-10].

Alumina nanoparticles have widely been used as a filler for polymers for the improvement of the mechanical, tribological, barrier, and conductive properties [11-13]. It has been studied in model systems, for example in epoxy [14-16]. They are of much interest because of their high hardness, high compression strength, a good thermal conductivity and resistance to abrasion and to chemical attack by a wide range of chemicals, even at elevated temperatures. It is also a raw material at an affordable price.

Brillouin spectroscopy offers an effective method for studying the elastic properties of polymer/nanoparticles systems, [14, 15, 17-22], sometimes combined with Raman spectroscopy [19] or scratch test experiments [18]. Compared to other commonly used techniques, such as dynamic mechanical analysis (DMA) or tensile test, Brillouin spectroscopy allows to determinate the elastic properties of extremely small samples. One of the important advantages of this technique is that, in the RITA (Rear Incident Teta Angle) (The geometry is described below) scattering geometry, it determines the acoustic velocity even in cases where the value of the refractive index of the material is unknown

In this work, the dispersion of different amount of alumina was carried out using an ultrasonic technique in order to obtain homogenous solutions. The piezoelectric activity of P(VDF-TrFE) films as a function of the alumina concentration was measured. Transmission electronic microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) were used to study the morphology of P(VDF-TrFE) and also the distribution of the nanoparticles in host polymers, such information being very important for discussing the mechanical (obtained by Brillouin spectroscopy) and piezoelectric properties.

II. Materials and Methods

The Poly(vinylidene difluoride)-trifluoroethylene P(VDF-TrFE) 70/30 mol % copolymer was supplied by Piezotech S.A.S. (Hésingue, France). The melting temperature was 150 °C, determined by using a differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer DSC7), and the density was about 1.88 g cm⁻³. The alumina nanoparticles (Al₂O₃, AluC[®], Degussa) with primary particle size of 13 nm and specific area of 100 m²/g were used. Particle size distribution (PSD) of alumina suspensions before ultrasonication was bi-modal, which showed the presence of large agglomerates (~5000 nm) and smaller fragments (<1000 nm) [23]. All solutions were prepared using Methyl Ethyl Ketone (MEK) as a solvent, which was purchased from Sigma-Aldrich.

P(VDF-TrFE)/alumina samples were prepared by using a solvent casting method. P(VDF-TrFE) (14 wt.%) copolymer was dissolved in Methyl Ethyl Ketone (MEK) (86 wt.%). Then, several solutions containing various amounts (up to 10 weight %) of alumina were prepared. The mixture was submitted to ultrasonic pulses, to obtain a satisfactory dispersion of the nanoparticles using a dispersion protocol of alumina in different solvents developed in our laboratory [23].

The solutions were then spread using a knife onto a glass by the company Piezotech S.A.S. to obtain of self-supported films 20x20 cm² with thickness around 30±2 μm. All the films were first dried in air at room temperature, and a second drying step was carried out in an oven to evaporate the solvent. The last step consists in annealing the films. The pieces of 1cm² of each film were cut and its thickness measured. After their thickness measurement, the films were put between two electrodes and voltage was applied from 50 V/μm. After polarization, the piezoelectric coefficients d₃₃ was measured at 100 Hz using a Berlincourt Piezometer (Channel Products Inc., Chesterland, Ohio).

For TEM samples, thin sections of thickness less than 100 nm were cut from the films prepared by enduction using a microtome equipped with a gem grade diamond knife. The films were embedded before in epoxy resin. Sections are stained with an aqueous solution of an appropriate heavy metal salt and analysed by TEM.

Because the SEM image rather than TEM one relies on surface processes, it is able to image bulk samples up to many centimetres in size and has a great depth of field, and so can produce images that are good representations of the three-dimensional shape of the sample. Bulk sample solutions were prepared with same method that we prepared for films. After evaporation of solvent and annealing, a surface fracture of small bulk samples was obtained after fracturing in liquid nitrogen.

The Brillouin spectrometer used was based on a Sandercock three-pass tandem Fabry-Perot interferometer. The distance between the mirrors was 2.5 mm. The wavelength

of the laser was 532 nm and the power was fixed at 100mW. A photomultiplier was used to detect the light that passed through the interferometer. The large intensity of the elastic scattered light was cut by a shutter during each scan to protect the detector. The size of measured area for one Brillouin scattering measurement was 50 μm in diameter.

III. Results and discussion

A. Morphology

The microstructure and nanoparticle dispersion were characterized by transmission electron microscope and scanning electron microscopy. Figure 1 show the TEM image of P(VDF-TrFE) containing 10 wt.% of alumina nanoparticles. A good dispersion of nanoparticles at high concentration in the polymer matrix was observed in figure 1 and figure 2b. As reported in previously published papers [23, 24], the agglomerates are reduced to hard aggregates that cannot be broken into individuals nanoparticles. SEM images were taken on freeze-fractured surface, a typical structure of P(VDF-TrFE) was shown in figure 2a. The crystalline micro-regions of (PVDF-TrFE) consist of multiple stacks of lamellar crystals [3, 25]. As can be seen in figures 2a and 2b, it seems that the microstructure of the matrix copolymer P(VDF-TrFE) was not really disturbed by the introduction of nanoparticles. It is worth noting that the properties of the material, especially piezoelectric properties, are controlled by its microstructure.

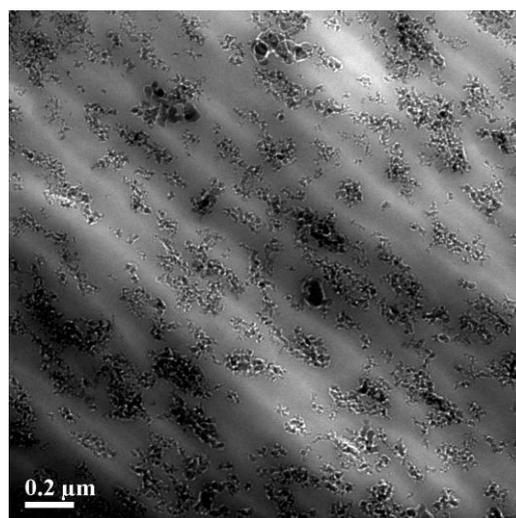


Figure 1: Transmission electron microscopy image of P(VDF-TrFE)/10 wt% Al_2O_3 film.

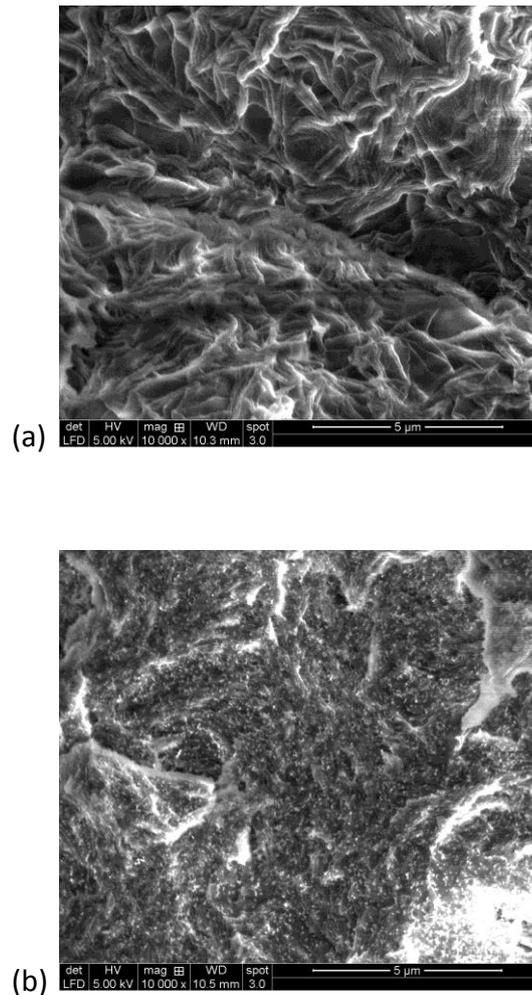


Figure 2: SEM images of (a) pure P(VDF-TrFE) and (b) P(VDF-TrFE)/10wt.% alumina films.

B. Piezoelectric properties

P(VDF-TrFE)/alumina films were poled. A voltage of a few kV was applied using the patented ISL-Bauer cycling process. The d_{33} coefficient of P(VDF-TrFE)/alumina films was measured by a piezometer. As noted in Table 1, d_{33} showed that the piezoelectric coefficient is high, only a little variation as a function of nanoparticle content is observed. For lower concentration of alumina, the piezoelectricity of nanocomposites films slightly decreases with increasing the amount of alumina, it presents a maximum value at around 5 to 7 wt.% of alumina and decrease again. This is probably related to the small change of the microstructure of the matrix copolymer P(VDF-TrFE). As alumina nanoparticles are non-piezoelectric, the piezoelectric properties of nanocomposite depend on the piezoelectricity of the matrix polymer. It is worth noting that the piezoelectric properties of P(VDF-TrFE) are

controlled by its crystallinity. As reported in literature [26], the interaction between the nanoparticles and the polymer could hinder crystal formation by confining the polymer chains. Furthermore, the nanoparticles could act as a nucleation site in the crystallization and promote the nucleation of polymer [27]. The different effects of nanoparticles on the crystallization of polymer could bring about change in crystallinity and hence the piezoelectric properties of material.

TABLE 1 : d_{33} values of P(VDF-TrFE)/alumina films.

Alumina wt.% content	d_{33} ($pC.N^{-1}$)
0	19
1	16
2	16
3	17
5	21
7	22
10	19

C. Mechanical properties

In order to study the evolution in elastic properties of the nanocomposites, Brillouin spectroscopy measurements were performed on the prepared films. The P(VDF-TrFe)/alumina nanoparticles films were placed between a SiO₂ plate and a Si wafer in order to obtain two incident wave vectors for each scattered wavevector (Fig.3). Due to this geometry we obtained two different interaction geometries for the same acoustic bulk longitudinal wavevector and also granted the flatness of the film in order to properly perform the measurements. The Si wafer was optically polished to obtain a good mirror and the SiO₂ plate was used to optimize the contact between the nanocomposite films and the mirror. The effect of refraction index of the front SiO₂ on the incident angle was negligible because the refractive index of SiO₂ (1.5) and the material (1.4) were very close. In fact, the interaction between \vec{k}_{i2} and \vec{k}_s provides the acoustic velocity of the wave propagating along the plane of the film (Fig. 3). This particular geometry, usually known as RITA [19, 28, 29], allows us to determine the acoustic velocity without knowing the refractive index of the material. This point is particularly important because, in our systems, the refractive index is usually unknown. However, with the acoustic wave velocity measured by determining the

frequency of the acoustic phonon involved in the interaction with \vec{k}_{il} we have a direct access to this refractive index.

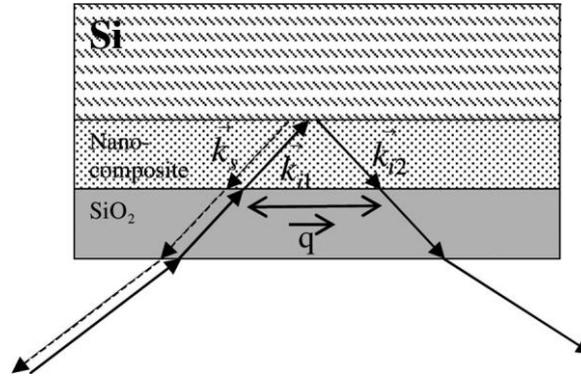


Figure 3: Scattered light geometry.

The acoustic velocity v for the RITA scattering geometry is given by:

$$v = \frac{f \cdot \lambda_o}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (3)$$

where f is the frequency of the acoustic phonon given by the Lorentzian fit of the Brillouin spectrum, θ is the angle of incidence and λ_o is the wavelength of the laser.

For the backscattering geometry (interaction with k_{il}), the acoustic wave velocity is given by:

$$v = \frac{f \cdot \lambda_o}{2n} \quad (4)$$

Where n is the refractive index of the studied material.

The elastic constant (C_{11}) was calculated using equation:

$$C_{11} = \rho \cdot v_L^2 \quad (5)$$

Where ρ is the density of nanocomposite measured by pycnometry technique (Micromeritics AccuPyc 1330) (Table 2).

TABLE 2 : density of P(VDF-TrFE)/alumina films

Alumina wt.% content	Density
0	1.8802
1	1.9029
2	1.9453
3	1.9683
5	1.9783
7	2.0026
10	2.0006

As the thickness of our sample (30 μm) is very much larger than the acoustic wavelength measured by Brillouin spectroscopy (<500 nm), we can consider our film as a bulk material. On the different spectra obtained, we can see only two modes on both sides of the Rayleigh line, which confirms our assumption concerning the bulky character of the sample. In principle, Brillouin spectra from isotropic Bulk samples show two acoustic modes, one longitudinal and one transverse. We have changed the incident angle to confirm the two modes belong to different scattering geometries. Moreover, the material is too soft to detect the traversal mode.



Figure 4: Digital images of (a) pure P(VDF-TrFE), (b) P(VDF-TrFE)/5wt.% Al_2O_3 and (c) P(VDF-TrFE)/10wt.% Al_2O_3 films.

The Brillouin spectroscopy results of P(VDF-TrFE) pure and filled by alumina nanoparticules show the intensity of the scattered light versus the frequency shift of the detected photon. In spite of the diminution of transparency (fig.4), the films were transparent enough for the Brillouin scattering measurements. In the centre of the window a strong Rayleigh line appeared at 0 GHz. On both sides (Stokes and anti-Stokes process) of

this elastic scattered light we can see two peaks, one attributed to the 180° interaction and the other one, at a lower frequency, related to the RITA scattering geometry.

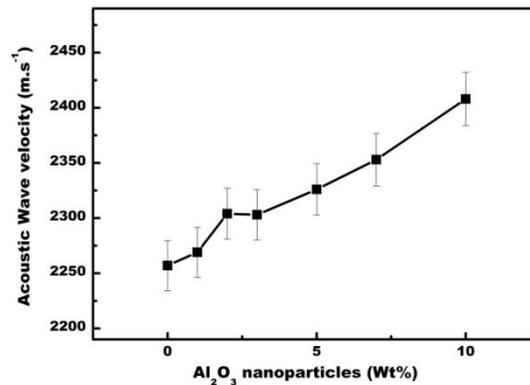


Figure 5: The variation of the velocity of the longitudinal wave as function of alumina concentration.

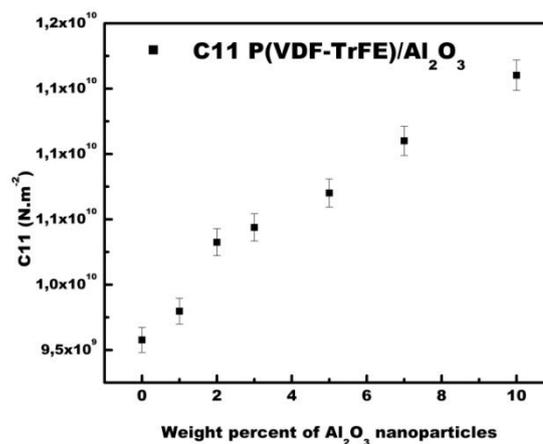


Figure 6: Variation of C_{11} as fonction of alumina concentration.

The longitudinal acoustic wave velocity increases with increasing the quantity of alumina in P(VDF-TrFE) matrix (fig. 5), which is in agreement with the melt law, the elastic constant of alumina being much larger than that of P(VDF-TrFE). As the elastic constant is proportional to the wave velocity squared (eq. 5), it would increase with increasing the percentage of alumina. Figure 6 shows a linear increases of C_{11} with the increase in the alumina concentration and up to 20% for P(VDF-TrFE)/10 wt. % Al₂O₃ nanocomposite film.

Polymer in nanocomposite is no longer totally the same as in the bulk polymer [30]. The change of matrix piezoelectric polymer in the presence of nanoparticles should be understood to interpret its contribution in the piezoelectricity of nanocomposite, in particular

the nanocomposite filled with piezoelectric nanoparticles. However, the polarization of nanoparticles and its characterization within the matrix polymer are sophisticated. Therefore, in the first step, a better understanding of the effect of non-piezoelectric nanoparticles on the matrix piezoelectric polymer should be explored. In this work, P(VDF-TrFE) loaded with non-piezoelectric alumina nanoparticles shows little effect on morphology and piezoelectric properties of the material. However, the longitudinal acoustic wave velocity and the elastic constant increased with the alumina content. The results allowed to obtain piezoelectric polymers with greater mechanical properties and therefore higher working frequencies for surface acoustic wave (SAW) devices, for example.

IV. Summary

P(VDF-TrFE)/alumina composite films containing various amount of alumina nanoparticles have been prepared. The nanoparticles were well dispersed in the copolymer matrix using the ultrasonic technique. The polarization by Piezotech industrial protocol of all films elaborated was done with success and under the same conditions. TEM images of P(VDF-TrFE)/alumina nanocomposites show the presence and the good homogeneous dispersion of alumina particles. Piezoelectric properties of P(VDF-TrFE) films were discussed with the variation of d_{33} factor as a function of the amount of alumina added to the matrix: up to 10 wt. % of alumina the piezoelectricity of P(VDF-TrFE) films is preserved. The Brillouin spectroscopy results confirm the mechanical stability of P(VDF-TrFE) evenly filled by nanoparticles, and show that the acoustic wave velocity increases proportionally with the amount of nanoparticles. The elastic constant of the material is then enhanced, which is related inter alia to the change of the crystallinity of the copolymer matrix. This will allow us to obtain a piezoelectric polymer with a higher strength and therefore to realize piezoelectric microsystems such as filters or resonators that work at higher frequencies. Work is under progress to understand how the crystallinity ratio is influenced by the addition of nanoparticles. Lot of Differential Scanning Calorimetry measurements were performed and will be published in a future paper.

Acknowledgment

This work was funded by the French National Agency for Research (N° ANR-08-NANO-041) and labelled by the French competitiveness clusters PLASTIPOLIS and MATERALIA. The authors would like to thank Sylvie Migot (IJL-Nancy) for TEM analysis and Henri Lenda (ENSIC UMR7568 -Nancy) for technical assistant help for density measurement.

References

- [1] S. Yin, *et al.*, "Investigation of the electro-optic properties of electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer," *Optical Engineering*, vol. 39, pp. 670-670, 2000.
- [2] A. Vinogradov and F. Holloway, "Electro-mechanical properties of the piezoelectric polymer PVDF - PB - Taylor & Francis," *Ferroelectrics*, vol. 226, pp. 169-169, 1999.
- [3] Q. M. Zhang, *et al.*, "Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers," in *Encyclopedia of Smart Materials* vol. 2, M. Schwartz, Ed.: John Wiley & Sons, 2002, pp. 807-825.
- [4] M. V. Fernandez, *et al.*, "Study of annealing effects on the structure of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers using WAXS and SAXS," *Macromolecules*, vol. 20, pp. 1806-1811, 1987.
- [5] A. J. Lovinger, *et al.*, "Structural, dielectric, and thermal investigation of the Curie transition in a tetrafluoroethylene copolymer of vinylidene fluoride," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, p. 2412, 1984.
- [6] B. Ploss and B. Ploss, "Dielectric nonlinearity of PVDF-TrFE copolymer," *Polymer*, vol. 41, pp. 6087-6093, 2000.
- [7] S. Ducharme, *et al.*, "Ferroelectric polymer Langmuir-Blodgett films for a nonvolatile memory applications," *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 5, pp. 720-735, 2005.
- [8] R. C. G. Naber, *et al.*, "High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors," *Nat Mater*, vol. 4, pp. 243-248, 2005.
- [9] G. H. Gelinck, *et al.*, "All-polymer ferroelectric transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 87, pp. 092903-092903, 2005.
- [10] A. J. Lovinger, "Ferroelectric Polymers," *Science*, vol. 220, pp. 1115-1121, 1983.
- [11] C. K. Lambert and R. D. Gonzalez, "Effect of binder addition on the properties of unsupported γ -Al₂O₃ membranes," *Materials Letters*, vol. 38, pp. 145-149, 1999.
- [12] Z. Wen, *et al.*, "Effects of alumina whisker in (PEO)₈-LiClO₄-based composite polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 148, pp. 185-191, 2002.

- [13] H. Liu, *et al.*, "Preparation and characterization of PMMA/flaky aluminum composite particle in the presence of MPS," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 315, pp. 1-6, 2008.
- [14] J. Eschbach, *et al.*, "Development and characterization of nanocomposite materials," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, pp. 1260-1264, 2007.
- [15] J. K. Krüger, *et al.*, "The generalized Cauchy relation as an universal property of the amorphous state," *Journal de Physique IV (Proceedings)*, vol. 129, pp. 5-5, 2005.
- [16] R. Bactavatchalou, *et al.*, "The generalized Cauchy relation: a probe for local structure in materials with isotropic symmetry," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 40, pp. 111-117, 2006.
- [17] D. Rouxel, *et al.*, "Nanocomposite PMMA/SiO₂: Brillouin scattering and tribological study," *International Journal of Surface Science and Engineering*, vol. 4, pp. 322-336, 2010.
- [18] B. Vigolo, *et al.*, "Multiscale Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube/Polymer Composites by Coupling Raman and Brillouin Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 17648-17654, 2009.
- [19] B. Vincent, *et al.*, "Imaging of microwave-induced acoustic fields in LiNbO₃ by high-performance Brillouin microscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, pp. 2026-2030, 2005.
- [20] R. J. Jiménez Riobóo, *et al.*, "Influence of nanoparticles on elastic and optical properties of a polymeric matrix: Hypersonic studies on ethylene-vinyl alcohol copolymer-titania nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 46, pp. 397-403, 2010.
- [21] R. J. Jiménez-Riobóo, *et al.*, "Influence of the microstructure on the macroscopic elastic and optical properties of dried sonogels: A Brillouin spectroscopic study," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 7739-7745, 1997.
- [22] J. K. Krüger, *et al.*, "Simultaneous determination of elastic and optical properties of polymers by high performance Brillouin spectroscopy using different scattering geometries," *Colloid & Polymer Science*, vol. 264, pp. 403-414, 1986.
- [23] V. S. Nguyen, *et al.*, "Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 18, pp. 382-388, 2011.
- [24] N. G. ÖZCAN-TASKIN and G. PADRON, "Effect of particle type on the mechanisms of break up of nanoscale particle clusters," *13th European Conference on Mixing*, pp. 14-17, 2009.

- [25] S. Chen, *et al.*, "Comparative investigation of the structure and properties of ferroelectric poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) thin films crystallized on substrates," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, pp. 3331-3337, 2010.
- [26] A. Almasri, *et al.*, "Characterization of solution-processed double-walled carbon nanotube/ poly(vinylidene fluoride) nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, pp. 123-131, 2008.
- [27] W. Li, *et al.*, "Preparation and investigation of PVDF/PMMA/TiO₂ composite film," *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 2977-2984, 2009.
- [28] M. Matsukawa, *et al.*, "Application of Brillouin scattering to the local anisotropy and birefringence measurements of thin layers," *Ultrasonics*, vol. 44, pp. e1555-e1559, 2006.
- [29] J. K. Krüger, *et al.*, "A new Brillouin scattering technique for the investigation of acoustic and opto-acoustic properties: Application to polymers," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, pp. 1913-1917, 1998.
- [30] M. Lahmani, *et al.*, *Les nanosciences. 2, Nanomatériaux et nanochimie*. Paris: Belin, 2009.

2.3.2 Publication 2: Nanocomposite piezoelectric films of P(VDF-TrFE) /LiNbO₃

J. Appl. Polym. Sci., soumis.

Nanocomposite piezoelectric films of P(VDF-TrFE) /LiNbO₃

V. S. Nguyen¹, L. Badie¹, E. Lamouroux³, B. Vincent¹, F. Domingues Dos Santos², Maëlen Aufray⁴, Y. Fort³, D. Rouxel¹

¹ Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Faculté des Sciences et Techniques, Lorraine-Université, 54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France

² Piezotech S.A.S, 9, rue de Colmar, 68220, Hésingue, France

³ Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes - UMR CNRS 7565, Faculté des Sciences et Techniques, Lorraine-Université, 54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France

⁴ Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse, 4 allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France

Abstract

Piezoelectric films were successfully prepared by incorporation of lithium niobate nanoparticles into copolymer of vinylidene difluoride and trifluoroethylene. The nanocomposites were fully characterized by electronic microscopy, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, dynamical mechanical analysis and piezometer. Surprisingly, the copolymer matrix crystallinity and morphology were not affected by the incorporation of nanoparticles. Therefore the nanocomposites remained good mechanicals properties and high ferroelectricity coupled to nonlinear optical activity thanks to the non-centro symmetric space group of lithium niobate.

* Dr Didier Rouxel

Tel : +33 (0)3 83 68 46 47

Fax : +33 (0)3 83 68 49 33

E-mail : didier.rouxel@ijl.nancy-universite.fr

1. Introduction

The development of new sensors, transducers, integrated optoelectronic and piezoelectric devices requires the preparation of new materials that link mechanical, optical and piezoelectric properties.^{1, 2} One possible way to reach this aim consists in the development of nanocomposite materials,^{3, 4} in which inorganic nanoparticles (NPs) embedded in a polymer matrix could allow the modulation of optical and piezoelectric properties with remaining mechanical properties.

On one hand, the vinylidene fluoride (VDF) based electroactive polymers are intensively used in research and industry in regard to their simplicity of use,⁵⁻⁷ relatively low cost, versatility and easy forming. Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)) was chosen as matrix since it exhibits remarkable ferroelectric (pyroelectric and piezoelectric) capabilities,⁸ which could induce coupled effect between NPs and polymer matrix.

On the other hand, numbers of nanofillers have been incorporated in this copolymer with different concentrations and configurations like barium titanate,⁹ lead titanate,¹⁰ and carbon nanotubes.¹¹ As optical and piezoelectric properties are concerned, lithium niobate (LiNbO₃) NPs appear to be one of the best candidates thanks to its bulk properties among non-centro symmetric space group.¹²

In this paper, we report the preparation and the characterization of nanocomposite films P(VDF-TrFE)/LiNbO₃. Special attention was paid to the nanocomposite morphology, the crystallinity of the copolymer matrix, which mainly control the ferroelectric properties and the piezoelectric and mechanical properties of the obtained material.

2. Experimental details

The synthesis procedure of LiNbO₃ was adopted from Aufray *et al.*¹³ All experiments were conducted under argon atmosphere using classical Schlenk techniques. A Schlenk tube was loaded with 12.2 mmol of anhydrous niobium (V) chloride (ABCR, Strem chemicals) and 250 mL of freshly distilled toluene were added. When the temperature of the obtained solution reaches 110 °C, 6 equivalents of LiH (Alfar Aesar) were added in one portion. The suspension was maintained under reflux for 20 hours, then the solvent was removed under reduced pressure, leading to a dark grey powder. After an oxidation step of 20 hours under air, the excess of LiH (1 eq.) was neutralized by the addition of ethanol. Then, the powder was rinsed with EtOH and centrifuged three times, in order to remove LiCl salt, which is the main byproduct of this preparation method. Finally, the powder was annealed at 550 °C during 1 hour under air atmosphere.

The copolymer of vinylidene difluoride and trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)) (70/30 mol %) (Piezotech S.A.S., France) was dissolved in Methyl Ethyl Ketone (MEK) (Acros Organics) by stirring at 80 °C to obtain a 14 Wt. % solution. To the copolymer solution, LiNbO₃ NPs were added at different weight ratios and then ultrasonicated to get homogeneous solutions. After that, the solutions were filtered at 2.7 µm. In spite of the retention of the large clusters of NPs during filtration, the resulting films were termed as 1 %, 3 %, 5 %, 10 % according to the weight ratios of LiNbO₃ added. The concentrations are kept relatively low to remain the conformability of the matrix and its processing facilities which are the main advantages of organic materials. The solutions were casted onto a clean glass plate and dried in air at room temperature to get free-standing films of 20 x 20 cm² with thickness around 30 ± 2µm, except specific indication. The spin coated films were made at 1 000 rpm during 30s and dried at 75°C on a hot plate to remove residual solvent. All of films were annealed at about 140 °C in oven.

X-ray diffraction (XRD) was conducted using Cu-K_α wavelength 1.54 Å (X'Pert Pro, PANALytical) and the spectrum was compared to the JCPDS reference file for the NPs (number 85-2456). Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) (Quanta 600F, FEI Company) was used to observe the morphology of the cross section prepared by cryo-fracturing 3 µm spin-coated samples frozen in liquid nitrogen. Transmission electron microscopy (Philips CM 200) images were taken on films prepared by spin-coating directly on copper grid with a well dilute solution (1.4 Wt. %) to obtain a suitable thickness (around 100 nm) for this observation. Dynamic Light Scattering (DLS) (ZetaSizer NanoZS, Malvern Instruments Ltd.) were carried out after the nanoparticles synthesis to measure cluster size in organic solution.

Differential Scanning Calorimetry (DSC 204, NETZSCH) was used to study the thermal properties of the nanocomposites. The films sealed in aluminium pans were heated from -70 °C to 180 °C with the heating rate set at 10 °C/min in nitrogen atmosphere. The polymer crystallinity (X_c) was determined by equation : ¹⁴

$$X_c = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_0} * 100$$

where ΔH_m and ΔH_c are the enthalpy of melting and Curie transition, respectively. The enthalpy of fusion of 100 % crystalline (ΔH_0) of P(VDF-TrFE) 70/30 is 91.05 kJ/g. ¹⁴

Dynamic mechanical analysis (DMA 242 C, NETZSCH) were conducted on around 350 µm thick films in tension mode and averaged over 4 samples. Measurements were performed between -100 °C and 40 °C at a rate of 2 C/min, at 10 Hz frequency.

To study piezoelectric properties, surfaces of 3 x 3 mm² of films were polarized in high electric field (>100 MV/m) using “dynamic-contact” method.^{15, 16} After polarization, the piezoelectric coefficient d_{33} was measured at 100 Hz using a Berlincourt-type Piezometer (Channel Products Inc., Chesterland, Ohio).

3. Results and discussion

3.1 Structure

Structure and phase purity of the samples were investigated by XRD. For the LiNbO_3 nanoparticles (fig.1), the four main peaks are attributed to the pure ferroelectric structure from the non-centrosymmetric phase R3c. It is worth to notice that this crystallographic structure leads to piezoelectric and non linear optical (NLO) properties. Moreover, the results reveal that no other phases and no rest from the starting materials was present.

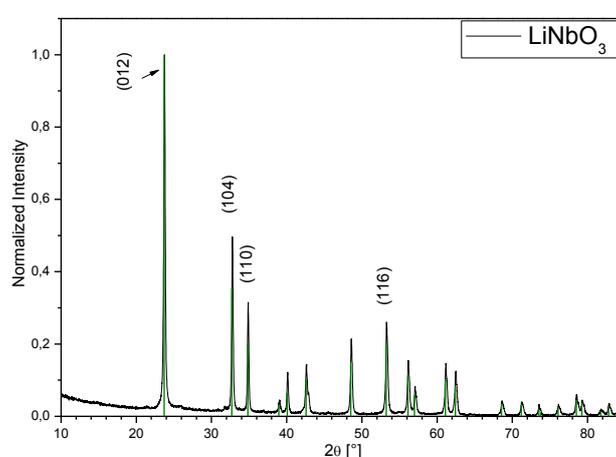


Figure 2.3-1: X-ray diffraction pattern of LiNbO_3 nanoparticles.

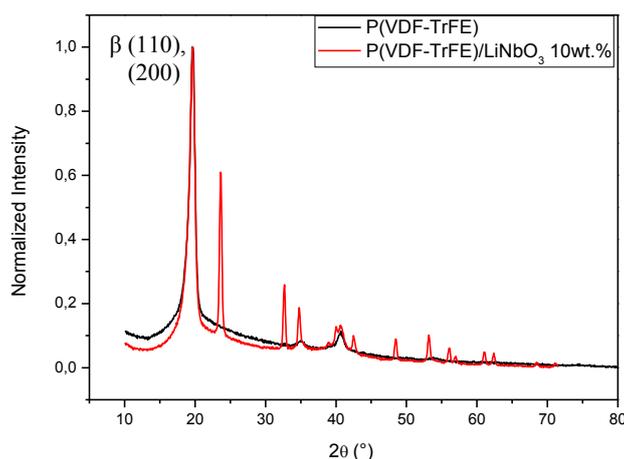


Figure 2: X-ray diffraction patterns of P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE)/ LiNbO_3 10 wt.%.

The properties of P(VDF-TrFE) are controlled by its crystalline ferroelectric phase.⁵ Therefore, any change in crystallinity of the matrix induced by nanoparticles would lead to

modification in ferroelectric properties of the matrix and hence of the nanocomposites. The ferroelectric phase (β -phase) of P(VDF-TrFE) crystals was characterized by the (110) and (200) reflections at $2\theta = 19.7^\circ$ in XRD patterns (fig.2).^{9,17} This peak was not modified by the presence of LiNbO_3 nanoparticles. The result reveals that the nanoparticles did not affect the piezoelectric phase of the matrix copolymer in term of purity and percentage (confirmed by the DSC measurement, see part 3.3).

3.2 Morphology

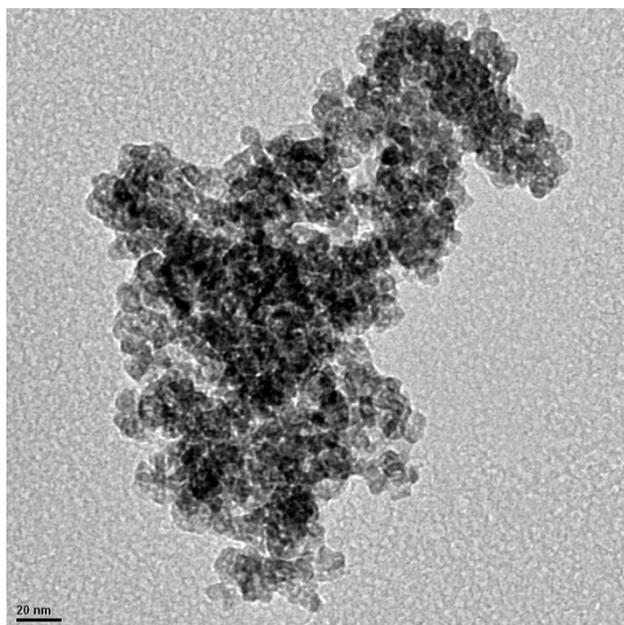


Figure 3: TEM micrograph of LiNbO_3 nanoparticles.

TEM micrograph (fig. 3) shows that LiNbO_3 primary particles exhibit pseudo-spherical morphology with a size ranging from 10 to 20 nm. Moreover, once dispersed in ethanol following the procedure adopted by Nguyen *et al.*,¹⁷ DLS measurements show the presence of clusters with an average diameter (z-average) of 360 nm with a polydispersity index of 0.283 revealing that sintering process occurs during annealing step.

The microstructure of P(VDF-TrFE), which consisted of multiple stacks of lamellar, is shown by ESEM and TEM micrographs (Fig. 4 and 5), such arrangement was also reported in literature.^{18, 19}

The nanoparticles did not have specific effect on the microdomain of P(VDF-TrFE) (fig. 4b), this morphology conservation will lead to keep all the matrix ferroelectric capabilities. Moreover, figure 4b shows that LiNbO_3 was homogeneously dispersed in the matrix with clusters size comparable to the DLS measurement (360 nm determined graphically) proving

the similar efficiency of the dispersion in copolymer solution than in ethanol with good stabilization. TEM observations allow to measure filler density of 4 clusters/ μm^2 . There was neither phase separation nor de-cohesion between the constituents. Thus the copolymer matrix was not significantly modified by the introduction of nanoparticles.

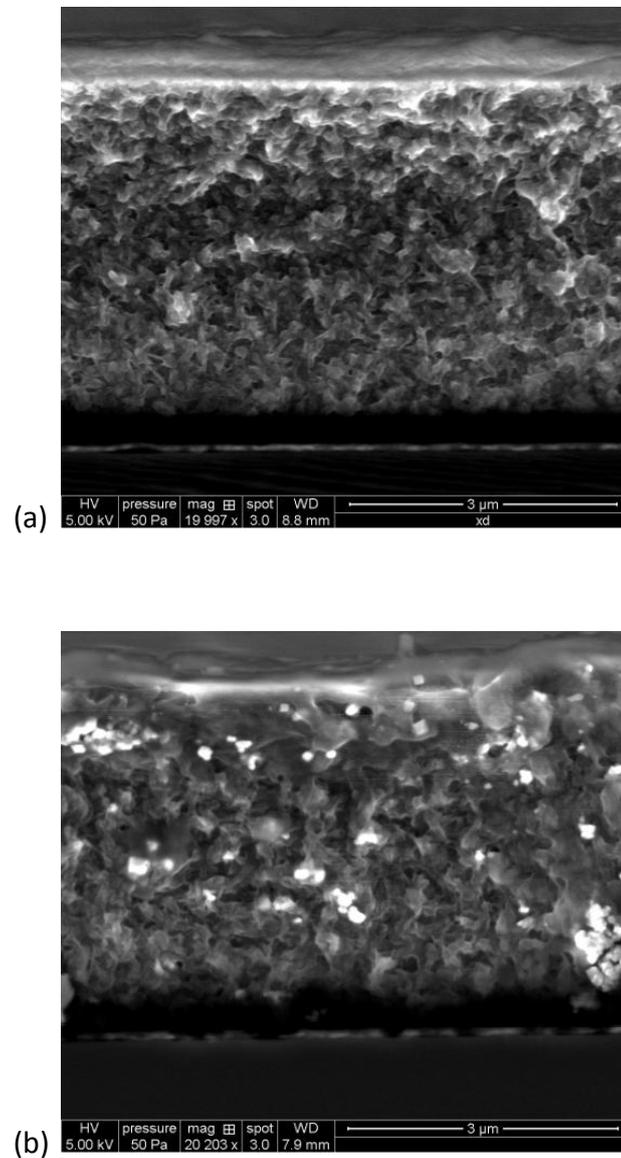


Figure 4: ESEM images of (a) P(VDF-TrFE) and (b) P(VDF-TrFE)/LiNbO₃ 10 wt.%.

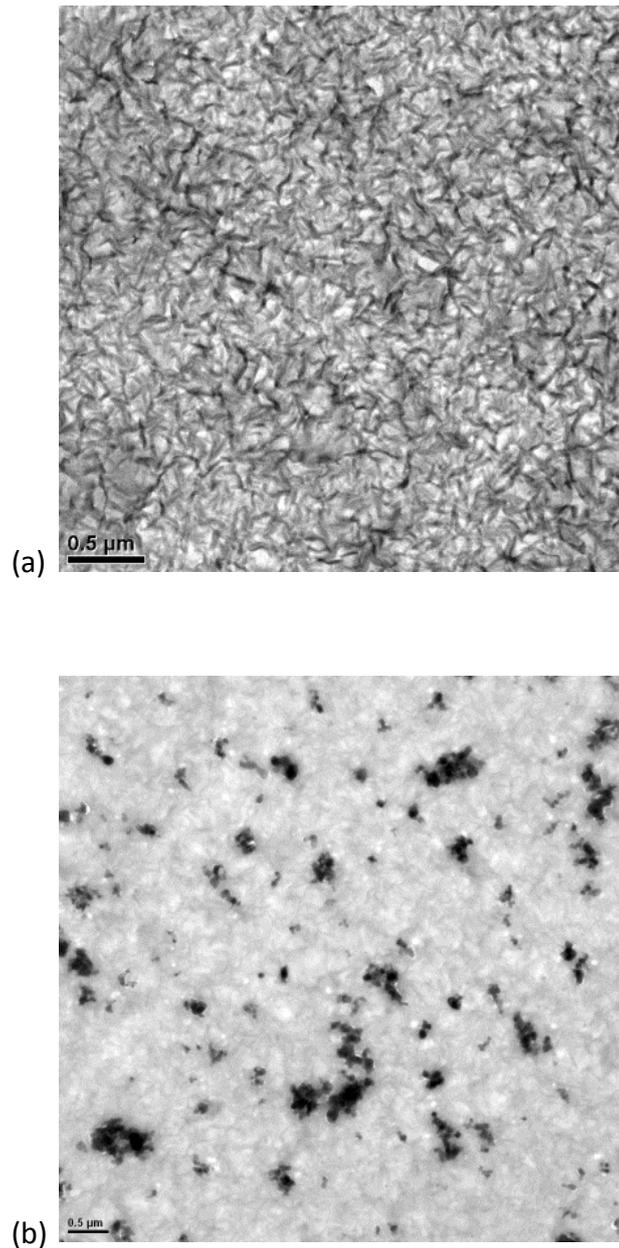


Figure 5: TEM micrographs of (a) P(VDF-TrFE) and (b) P(VDF-TrFE)/LiNbO₃ 10 wt.%.

3.3 Thermal behavior

The thermal behavior and crystallinity of the films have been studied by DSC (Fig.6). P(VDF-TrFE) film exhibited a melting peak around 153 °C and a Curie peak (T_c), corresponding to the ferroelectric - paraelectric transition, around 103 °C (table1). The Curie and melting temperatures were almost unchanged by the insertion of LiNbO₃ in the copolymer. In addition, there was no difference in the percent crystallinity between the neat P(VDF-TrFE) and its nanocomposites. Contrary to phase transformation and inhibition effect of inorganic nanofillers on polymer crystal formation,²⁰⁻²³ the phase and percent of

crystallinity of the copolymer were conserved under given processing conditions. Therefore the preservation of piezoelectric properties was also expected in addition to NLO from nanoparticles.

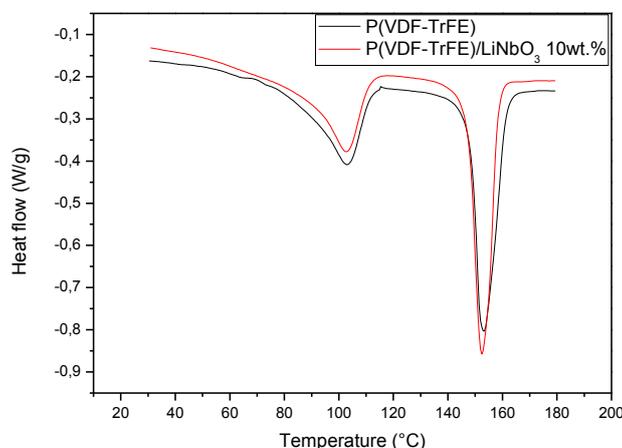


Figure 6: DSC heating curves of P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE)/LiNbO₃ 10 wt.%.

Table 1: DSC parameters of P(VDF-TrFE)/LiNbO₃ with various content of nanoparticles.

LiNbO ₃ (wt.%)	T _{Curie} (°C)	T _m (°C)	Crystallinity (%)
0	103	152	56
1	103	153	59
3	103	153	52
5	103	153	55
10	103	153	57

3.4 Mechanical properties

In dynamic mechanical analysis, temperature dependence of storage modulus and of damping factor ($\tan \delta$) is investigated. As shown in figure 7, NPs addition improved slightly (around 5%) the storage modulus over the entire measurement. The effect of the filler addition is more evident on the damping factor (figure 8) with a viscous behavior enhancement of 30%. The $\tan \delta$ curves show a broad peak around -32 °C and -36°C for the copolymer and its nanocomposite respectively, which corresponds to the glass transition temperature (T_g) of the matrix amorphous phase.²⁴

As reported in the literature, nanofillers have usually a strong interaction with the polymer matrix, which enhances the mechanical properties of the resulting

nanocomposites.^{18, 21, 23, 25} In the present study, the nanoparticles did not have great effect on mechanical properties, for a concentration in NPs ranging from 1 to 10 wt.%. So, the results might be linked to a weak interaction between the inorganic filler and the copolymer matrix. It is also recognized that the size of the inclusion plays an important role in this enhancement (the bigger are the filler, the lower is the reinforcement).²⁶ The T_g change indicates that there is less energy needed to have macromolecular movements between polymer chains in presence of nanoparticles which certainly reveal local arrangements around them in the amorphous phase.

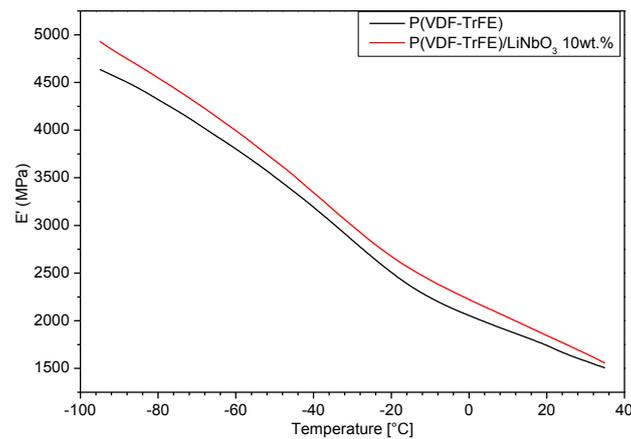


Figure 7: Temperature dependence of storage modulus for (a) P(VDF-TrFE) and (b) P(VDF-TrFE)/LiNbO₃ 10 wt.%.

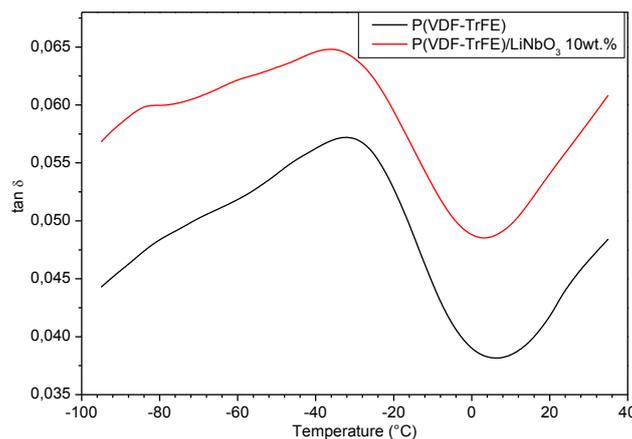


Figure 8: Temperature dependence of $\tan \delta$ for (a) P(VDF-TrFE) and (b) P(VDF-TrFE)/LiNbO₃ 10 wt.%.

3.5 Piezoelectric properties

To obtain high piezoelectricity for the nanocomposite material, the copolymer matrix was poled in strong electric field (> 100 MV/m). The piezoelectric coefficient d_{33} at room temperature of P(VDF-TrFE) and its nanocomposites is shown in figure 9. The piezoelectric coefficient remained constant upon nanoparticle addition due to the preservation of the crystallinity of the P(VDF-TrFE) matrix shown by the DSC experiment. Similar result was previously reported for P(VDF-TrFE)/ Al_2O_3 nanocomposite.²⁵ One should notice that to have optimal piezoelectric properties, the P(VDF-TrFE) matrix, $d_{33} = -20$ pC/N, and LiNbO_3 nanoparticles, $d_{33} = 6.3$ pC/N, must be polarized independently (charge constants with opposite sign).²⁷ A weak interaction could be advantageous by facilitating the nanoparticles orientation imbedded in the copolymer matrix.

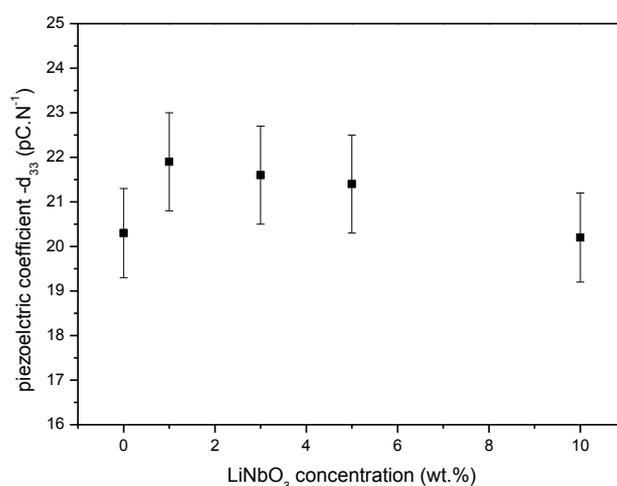


Figure 9: Piezoelectric coefficient of nanocomposite films as a function of LiNbO_3 concentration (error bars come from the accuracy of the setup).

4. Conclusions

In summary, synthesized LiNbO_3 nanoparticles were used to prepare nanocomposite films by solution casting and spin-coating. The nanoparticle clusters, formed during annealing, were homogeneously dispersed in the copolymer matrix in the simplest way without surface functionalization or specific treatment. The morphology and crystallinity of P(VDF-TrFE) were preserved in the presence of NPs. Therefore, nanocomposite still exhibit high piezoelectric activity without any specific polarization step for the NPs and the matrix mechanical properties were preserved even exhibiting a slight enhancement.

As the interesting properties of the P(VDF-TrFE) matrix were almost not affected by adding LiNbO_3 nanoparticles, it is feasible to fabricate multifunctional films for piezoelectric and/or pyroelectric properties by selectively poling the matrix and nanoparticle in parallel or

antiparallel directions. Moreover, LiNbO_3 exhibits non-linear optical properties; a good dispersion and orientation of nanoparticle in the matrix would confer those properties to polymer thin films for opto-electronic and acousto-optic applications.

Acknowledgements

This work was funded by the French National Agency for Research (N° ANR-08-NANO-041) and labeled by the French competitiveness clusters PLASTIPOLIS and MATERALIA.

References

1. M. Tabib-Azar, *Microactuators: electrical, magnetic, thermal, optical, mechanical, chemical & smart structures*. Springer, (1998)
2. L. A. Eldada, Telecom optical componentry: past, present, future. SPIE, (2001), Vol. 4604, pp 1
3. J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, Y. Mugnier, C. Galez, R. Le Dantec, P. Bourson, J. K. Krüger, O. Elmazria and P. Alnot, *Materials Science and Engineering: C 27 (5-8)*, 1260 (2007)
4. Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson and W. H. Steier, *Science* 288 (5463), 119 (2000)
5. Q. M. Zhang, V. Bharti and G. Kavarnos, Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers. In *Encyclopedia of Smart Materials*, Schwartz, M., Ed., John Wiley & Sons, (2002), Vol. 2, pp 807
6. T. C. Mike Chung and A. Petchsuk, Polymers, Ferroelectric. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Robert, A. M., Ed., Academic Press, New York, (2001), pp 659
7. H. S. Nalwa, *Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications*. M. Dekker, Inc., (1995)
8. C. Huang, R. Klein, F. Xia, H. Li, Q. M. Zhang, F. Bauer and Z. Y. Cheng, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 11 (2), 299 (2004)
9. F. Fang, W. Yang, M. Z. Zhang and Z. Wang, *Compos. Sci. Technol.* 69 (5), 602 (2009)
10. S. P. Marra, K. T. Ramesh and A. S. Douglas, *Compos. Sci. Technol.* 59 (14), 2163 (1999)
11. L. Qin, H. Cheng, J. M. Li and Q. M. Wang, *Sensors and Actuators A: Physical* 136 (1), 111 (2007)

12. R. S. Weis and T. K. Gaylord, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 37 (4), 191 (1985)
13. M. Aufray, S. Menuel, Y. Fort, J. Eschbach, D. Rouxel and B. Vincent, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (8), 4780 (2009)
14. J. Clements, G. R. Davies and I. M. Ward, *Polymer* 33 (8), 1623 (1992)
15. F. Bauer, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 47 (6), 1448 (2000)
16. F. Bauer and R. A. Graham, *Ferroelectrics* 171, 95 (1995)
17. V. S. Nguyen, D. Rouxel, R. Hadji, B. Vincent and Y. Fort, *Ultrason. Sonochem.* 18 (1), 382 (2011)
18. V. S. Nguyen, R. Hadji, B. Vincent, D. Rouxel, F. Sarry and F. Bauer, P(VDF-TrFE)/Al₂O₃ piezoelectric nanocomposite thin films. In *2010 IEEE International Symposium on the applications of Ferroelectrics (ISAF)* Edinburgh, United Kingdom, (2010), pp 1
19. K. Koga and H. Ohgashi, *J. Appl. Phys.* 59 (6), 2142 (1986)
20. A. S. Bhatt, D. K. Bhat and M. S. Santosh, *J. Appl. Polym. Sci.* 119 (2), 968 (2011)
21. A. Almasri, Z. Ounaies, Y. S. Kim and J. Grunlan, *Macromolecular Materials and Engineering* 293 (2), 123 (2008)
22. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi and B. Scrosati, *Nature* 394 (6692), 456 (1998)
23. T. U. Patro, M. V. Mhalgi, D. V. Khakhar and A. Misra, *Polymer* 49 (16), 3486 (2008)
24. J. K. Krüger, J. Petzelt and J. F. Legrand, *Colloid & Polymer Science* 264 (9), 791 (1986)
25. R. Haji, V. S. Nguyen, B. Vincent, D. Rouxel and F. Bauer, Preparation and characterization of P(VDF-TrFE)/Al₂O₃ nanocomposite. In *2010 IEEE International Symposium on the applications of Ferroelectrics (ISAF)* Edinburgh, United Kingdom, (2010), pp 1
26. F. Yang and G. L. Nelson, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (6), 3844 (2004)
27. B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan and C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.* 76 (19), 2776 (2000)

2.3.3 Publication 3: Influence of size and surface functionalization of ZnO nanoparticles on the morphology and properties of P(VDF-TrFE) nanocomposite films

Polym. Int., soumis.

Influence of size and surface functionalization of ZnO nanoparticles on the morphology and properties of P(VDF-TrFE) nanocomposite films

V. S. Nguyen¹, D. Rouxel^{1*}, B. Vincent¹, L. Badie¹, F. Domingues Dos Santos², E. Lamouroux³, Y. Fort³

¹ Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Lorraine, 54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France

² Piezotech S.A.S, 9 rue de Colmar, 68220, Héringue, France

³ Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, UMR CNRS 7565, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Lorraine, 54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France

Abstract

Copolymers of vinylidene difluoride and trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)) have attracted intense scientific and technological interest due to their mechanical and electrical (*i.e.* ferroelectric) properties. However, few studies have been reported on nanocomposites based on these copolymers. This study deals with the preparation and characterization of piezoelectric nanocomposite films based on P(VDF-TrFE). Several ZnO piezoelectric nanoparticles with different size and surface state were incorporated into the piezoelectric copolymer matrix. The influence of size and surface functionalization of ZnO nanoparticles on the morphology and electromechanical properties of (PVDF-TrFE) nanocomposite films is investigated.

The dispersion of nanoparticles and the microstructure of nanocomposite were observed by Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The crystallinity of the matrix copolymer was characterized by X-ray diffraction and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The piezoelectric and mechanical properties were measured to evaluate the influence of particles size and surface functionalization with respect to the P(VDF-TrFE) matrix. The nanocomposites filled with 10% nanoparticles showed an increase up to 25% of storage modulus while keeping a high piezoelectric activity. Furthermore, storage modulus of nanocomposites slightly linearly increased with decreasing cluster size of nanoparticles.

Keywords: P(VDF-TrFE), Zinc oxide, nanocomposite, piezoelectric

* Corresponding author. Tel. : +33 (0)3 83 68 46 47 ; Fax : +33 (0)3 83 68 49 33

E-mail address: didier.rouxel@ijl.nancy-universite.fr (D. Rouxel)

1. Introduction

Piezoelectric materials have been widely adopted for many applications such as electromechanical transducers, actuator, and sensors. The most common piezoelectric materials are ceramics, *i.e.* lead zirconate-titanate (PZT), barium titanate (BaTiO_3) and lithium niobate (LiNbO_3) thanks to their high piezoelectric and dielectric properties, however these ceramics are brittle, especially in their bulk form. Recently, piezoelectric polymers (mainly poly(vinylidene difluoride) (PVDF) and its copolymers such as vinylidene difluoride and trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)) [1-3]), have attracted intense scientific and technological interest. This is mainly due to their unique features, such as flexibility, ease of processing, and lightness in spite of their low piezoelectric coefficients compared to ceramic-based materials. Therefore, the combination of the advantages of piezoceramic and piezoelectric polymers has received considerable attention of researchers. Compared to PVDF homopolymer, P(VDF-TrFE) has higher piezoelectric properties. However, few studies have been reported on its composites [4-6] and nanocomposites [7-13], and in particular few data concerning the effect of nanofillers on morphology and properties of P(VDF-TrFE) are available in the literature.

Zinc oxide (ZnO) is one of the most promising materials for optoelectronic, spintronic and piezoelectric devices [14, 15] due to its piezoelectric and optoelectronic properties. As ZnO dielectric permittivity is close to those of polymer, it allows a good electric field repartition within the matrix and a stronger enhancement of the piezoelectric properties than with PZT and LiNbO_3 [16]. In addition, it has long been used in plastic, textile, rubber, paint, pigment and paper industries. Recently, nanosized ZnO has allowed enhancing the dielectric properties of piezoelectric polymer matrix such as PVDF [17-19]. Oxide nanoparticles or carbon nanotubes have quite often been embedded in polymer matrix to reinforce its mechanical properties, for example in PMMA [20-22], but more rarely in piezoelectric polymers [8].

The objective of this work is the preparation of nanocomposites by incorporation of ZnO piezoelectric nanoparticles into the matrix P(VDF-TrFE). Such nanocomposites should show an increase in mechanical properties without degrading the piezoelectric coefficients of the polymer matrix. The focus of this paper is the study of the influence of nanoparticles

(size and surface functionalization) on morphology, mechanical and especially piezoelectric properties of nanocomposite films.

2. Experimental details

2.1 Materials

Copolymer of vinylidene difluoride and trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)) (70/30 mol %) was obtained from Piezotech S.A.S. (Hésingue, France), in form of pellets. For this study, we synthesized one type of nanoparticles in our laboratory and used different commercial ones (some specifications of ZnO used are presented in the table 1).

2.2 Nanocomposites preparation

2.2.1 ZnO synthesis and dispersion

ZnO was synthesized from $\text{Zn}(\text{acac})_2$ and NaH using the method adopted by Fort *and* Co.[23]. The TEM image shows particles of ZnO with ill-defined shape and an average primary particles size of about 5 nm (fig.1). These nanoparticles will be referred henceforth as ZnOIV.

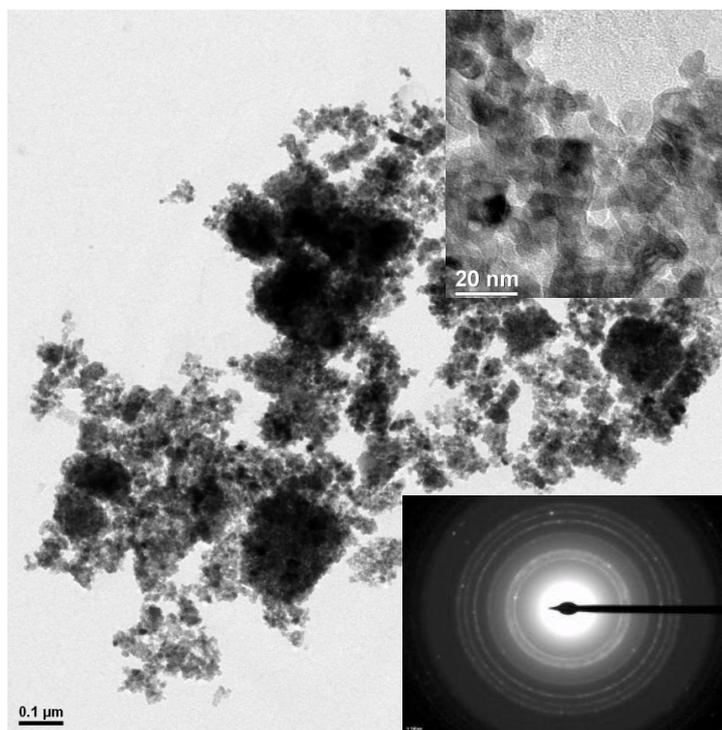


Figure 1: TEM image of ZnO synthesized (ZnOIV)

To evaluate the cluster size of non-functionalized nanoparticles in solution (MEK used as solvent in our study) low concentration of nanoparticles 1mg/ml was dispersed with a surfactant, the diethyl octadecyl phosphonate (P18Et2, 1mg/ml). The synthesis of diethyl octadecyl phosphonate $C_{18}H_{37}P(O)(OC_2H_5)_2$ (P18Et2) was similar to the method adopted by Gaboyard [24]. The nanoparticles were ultrasonicated using a sonicator (Transducer Digital Sonifier[®] Model 450 (Branson Ultrasonics Corporation, USA)). The tip diameter of exponential horn is of 13mm and the vibration amplitude (tip movement) was in the range of 10–65 μ m. The optimized sonication procedure was described elsewhere [25]. In this study, irradiation modes with a pulse ratios on/off 0.1/0.1 (s/s) and vibration amplitude of 30% were used. The mean cluster size (often given with the symbol Z-average) was measured as a function of sonication time by Dynamic Light Scattering (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd.). The smallest cluster size in MEK was studied for all types of nanoparticles used.

2.2.2 Nanocomposite films preparation and characterization

The nanocomposite films were prepared by following the method that we developed firstly for the incorporation of Al_2O_3 nanoparticles in P(VDF-TrFE) matrix [26].

Briefly, the copolymer was dissolved in Methyl Ethyl Ketone (MEK; from Acros Organics) at 80°C under stirring. The proportions of both copolymer and MEK were chosen to obtain 14 Wt.% of P(VDF-TrFE) in the solution. After the dispersion of nanoparticles in this solution by ultrasonication, the nanocomposite films have been elaborated by two different techniques depending of the expected film thickness.

For thin films, a spin coater (Delta 6 RC, Süss Microtech) was used to spin-coat silicon wafers with the suspension of nanoparticles (2500 RPM; 30s). Concerning the thicker films, they were prepared by suspension casting. Independently of the technique, the obtained films were subsequently dried at 80°C and then annealed at 140°C.

2.3 Samples characterization

The crystallinity and samples integrity were characterized by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry using a X'Pert Pro from PANalytical (Cu- K_α wavelength) and a Q200 from TA instrument, respectively.

Concerning the differential scanning calorimetry, samples were analyzed between - 80°C and 200°C at a heating of 10°C/min. The percent crystallinity of the copolymer matrix (X_c) was calculated using equation:

$$X_c = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_0} * 100$$

Where ΔH_m and ΔH_c are the enthalpies of melting and Curie transitions. The enthalpy of fusion of 100% crystalline (ΔH_0) of P(VDF-TrFE) 70/30 is 91.05 kJ/g [27].

The morphology of the cross section prepared by fracturing the sample frozen in liquid nitrogen of P(VDF-TrFE) and its nanocomposite was observed by an environmental scanning electron microscope (ESEM) (Quanta 600 F, FEI company). Transmission electron microscopy (Philips CM 200) images were taken on about 100nm thick films prepared by spin-coating directly on copper grid.

Dynamic mechanical analysis (DMA 242 C, Netzsch) was performed in tension mode on about 350 μ m thick films. Measurements were done at 10 Hz frequency between -100°C and 40°C at a rate of 2°C/min. An average of at least three measurements was taken.

For piezoelectric properties, nanocomposite films were polarized by corona discharge using a home-made setup with a voltage of 14kV for 5 min, the grid - sample distance was 5 mm. The piezoelectric coefficients d_{33} was measured at 190 Hz using a Berlincourt Piezometer (Channel Products Inc., Chesterland, Ohio).

3. Results and discussion

3.1 Cluster size of nanoparticles

Depending on the synthesis procedure, the obtained nanoparticles consist in clusters of primary particles such as aggregates, which are held together by solid bonds, and agglomerates related to looser and more open structures, which can be separated into primary components [28]. It should be noted that particle adhesion (especially van der Waals forces) increases with decreasing the particle size.

Fig. 2 presents the evolution of mean cluster size (Z-average) as a function of ultrasonic time. The classical power-law dependence on ultrasonic time of ZnO clusters size was observed. The result was linked to the increase of specific energy. The cluster size was almost constant beyond an ultrasonic duration of about 500 s. However, the risk of reagglomeration occurring during a long ultrasonication was previously reported in literature [25, 29, 30]. Size of ZnO nanoparticles used is summarized in table 1. The smallest size of cluster obtained in MEK of ZnOI, ZnOII and ZnOIII were about 170 nm, 240 nm and 330 nm respectively. For the ZnOIIIF, organo-silane coated, the cluster size was about 190 nm. For ZnOIV, with primary particles about 5 nm, the smallest average cluster size was obtained about 270 nm, however small amount (~ 5%) of large hard clusters (~4000 nm) was not broken up.

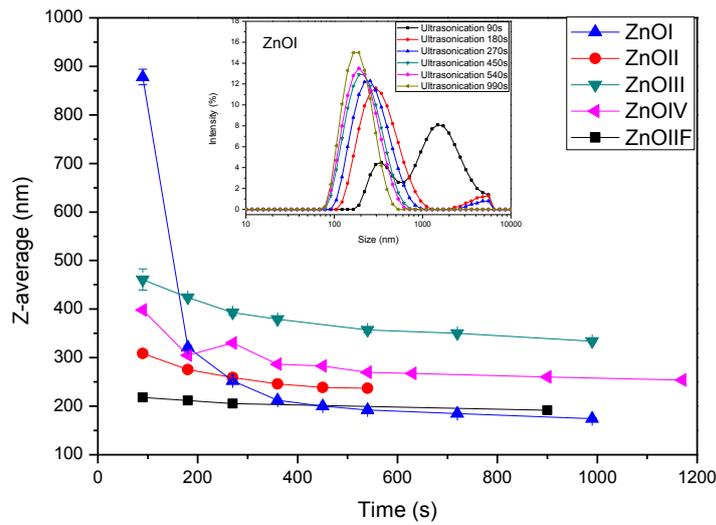


Figure 2: Cluster size of ZnO nanoparticles as a function of ultrasonic time.

It is worth to noting that once aggregates were formed during their synthesis, it was not possible to break them back into primary particles. Thus the objects that we have to take into account are defined by clusters size and not by their primary particles size (Table 1).

Table 1: Size of ZnO nanoparticles

	Primary particles ^a (nm)	Functionalization ^b ?	Clusters (smallest size obtained in MEK) (nm)
ZnOI (NanoAmor TM)	20	No	~170
ZnOII (NanoGard TM)	60	No	~240
ZnOIII (NanoAmor TM)	90-200	No	~330
ZnOIV (Home-made)	5	Yes, acetylacetonate	~270
ZnOIV (C1, NanoGard TM)	67	Yes, Organo-silane coated, 2,24%	~190

^a Values given by suppliers

^b Confirmed by IRTF spectroscopy

3.2 Morphology and distribution of nanoparticles in the nanocomposites

P(VDF-TrFE) is a semi-crystalline copolymer. Its structure consists of crystalline micro-regions, which were composed of multiple stacks of lamellar crystals [1, 10, 26, 31, 32] (fig. 3a, 4a). ESEM images (fig.3) show that the morphology of P(VDF-TrFE) was globally preserved in the presence of ZnO nanoparticles. TEM images on thin films prepared by spin-coating on copper grids (fig. 3) show that clusters of ZnO were well dispersed in the copolymer matrix, independently of their surface state. Neither phase separation nor de-cohesion between ZnO nanoparticles and matrix were observed. Moreover, TEM observations confirm these results and do not reveal the presence of specific orientation of crystals or ordered domains in the matrix induced by the nanoparticles (fig.4).

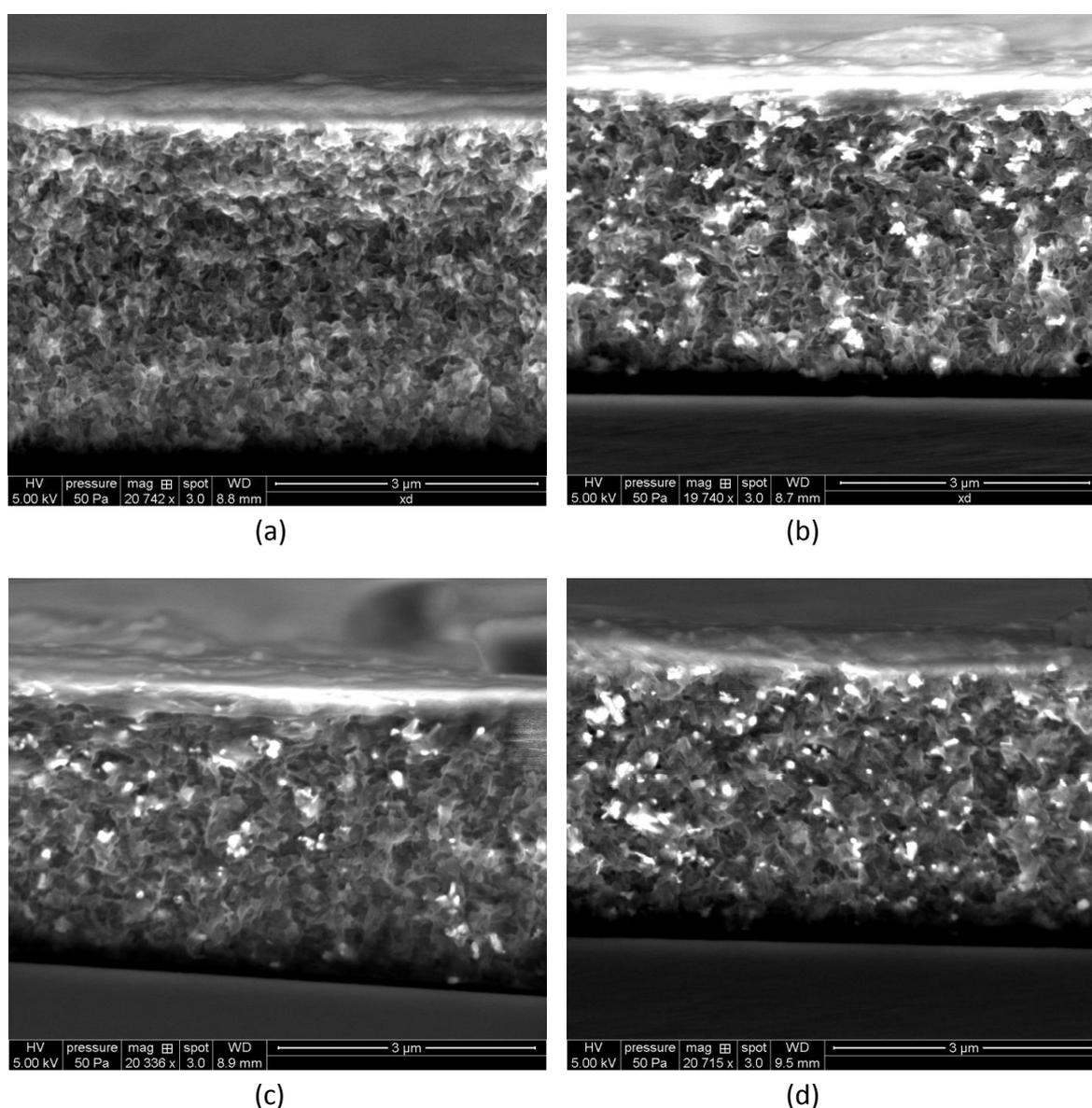


Figure 3: ESEM images of (a) P(VDF-TrFE), (b) P(VDF-TrFE)/ZnOI 10Wt.%, (c) P(VDF-TrFE)/ZnOII 10Wt.% and (d) P(VDF-TrFE)/ZnOIIF 10Wt.%

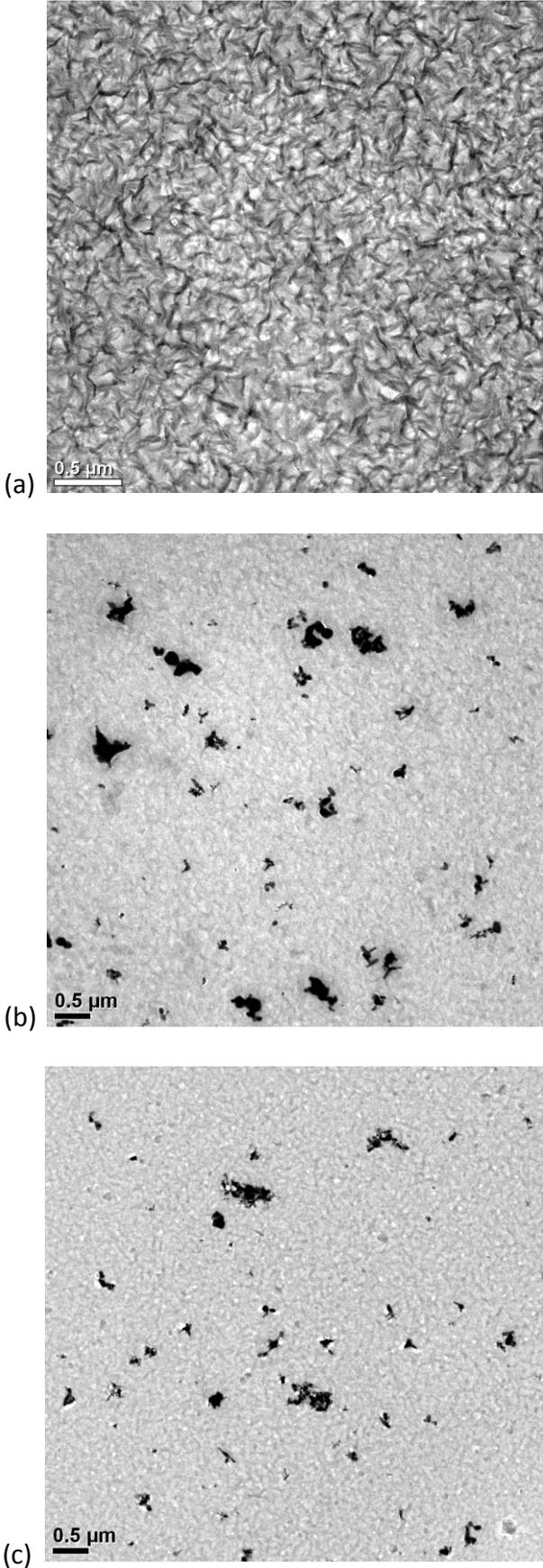


Figure 4: TEM images of (a) P(VDF-TrFE), (b) P(VDF-TrFE)/ZnOII 10Wt.% and (c) P(VDF-TrFE)/ZnOIIF 10Wt.%

Similar good distribution of filler in the matrix of fluoropolymers, such as PVDF and its copolymers were also reported for aluminium oxide (Al_2O_3) [26], hydrated salt [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] [33] and clay [34] that could have strong interaction with the matrix due to hydrogen bonds between the fluorine in the polymer structure and the surface hydroxyl groups of fillers.

3.3 Crystal structure of P(VDF-TrFE) and ZnO/P(VDF-TrFE)

The XRD patterns (fig.5) confirm the formation of the piezoelectric phase (β -phase) crystalline structure in the films. The presence of the P(VDF-TrFE) β -phase is characterized by the (110) and (200) reflections centered at $2\theta=19.7^\circ$ [31]. The incorporation of ZnO nanoparticles into P(VDF-TrFE) did not influence the formation of the P(VDF-TrFE) β -phase.

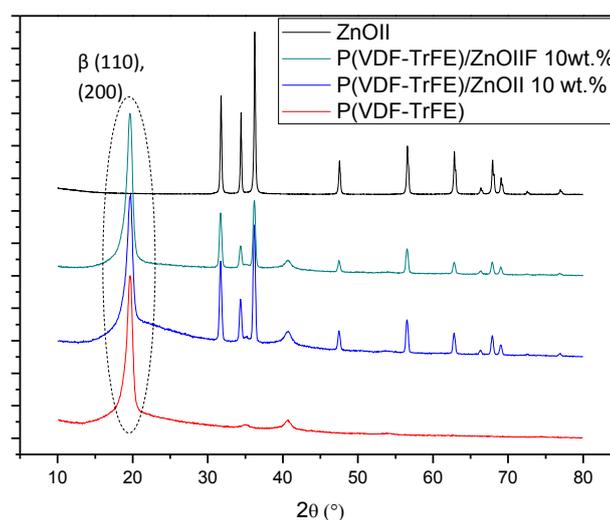


Figure 5: XRD patterns of ZnO, P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/ZnO 10Wt.% and P(VDF-TrFE)/ZnO 10Wt.%

3.4 Crystallization behaviour

The thermal properties of nanocomposites were analyzed using differential scanning calorimetry. The Curie temperature (T_c), corresponding to the ferroelectric - paraelectric transition, and melting temperature of P(VDF-TrFE) were measured at 103°C and 152° , respectively (fig.6). As shown by table 2, all of nanoparticles used did not modify neither the Curie temperature nor the melting temperature. Similar results were observed for gold nanowires-filled P(VDF-TrFE) nanocomposites [9]. In spite of interaction with the matrix, ZnO nanoparticles up to 10 Wt.% did not have large effect on the crystallinity of the matrix. It has

been reported that the formation of the nanocomposite based on PVDF or its copolymer implies a decrease of the crystallinity degree of the matrix, with different kind of nanofillers (Au [9], Ni [8], Fe_3O_4 [35] or double walled carbon nanotubes [35]). It is worth noting that the crystalline phase controls the piezoelectricity of P(VDF-TrFE). Hence, by keeping the crystallinity of the matrix after ZnO incorporation, nanocomposite films should be expected to keep high piezoelectric properties.

Table 2: DSC parameters of P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE)/ZnO nanocomposites

P(VDF-TrFE)	T_c (°C)	T_m (°C)	Crystallinity (%)
Neat	103	152	56
ZnOI-1%	104	152	54
ZnOI-5%	104	153	58
ZnOI-10%	102	153	58
ZnOII-1%	103	152	58
ZnOII-5%	102	152	57
ZnOII-10%	103	152	61
ZnOIII-1%	102	152	56
ZnOIII-5%	102	152	56
ZnOIII-10%	101	151	61
ZnOIV-1%	102	151	53
ZnOIV-5%	101	151	54
ZnOIV-10%	101	151	57
ZnOIIIF-1%	102	152	53
ZnOIIIF-5%	104	153	56
ZnOIIIF-10%	104	152	58

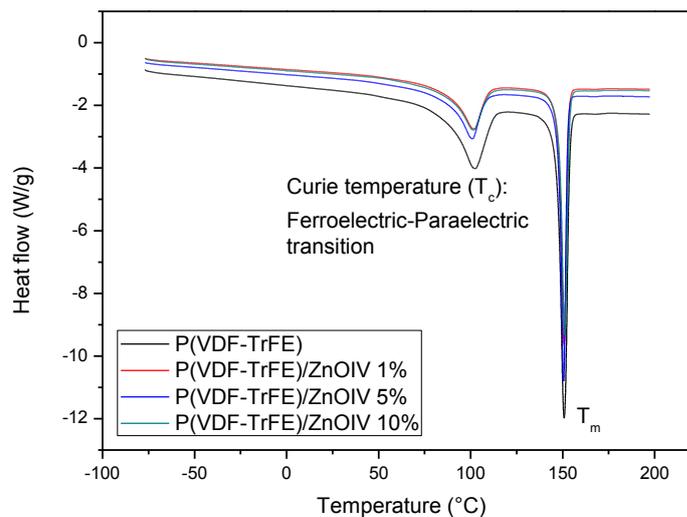


Figure 6: DSC heating curves of P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE)/ ZnOIV nanocomposites

3.5 Glass transition temperature

In literature[36-38], the evolution of $\tan\delta$ of PVDF and its copolymer as a function of temperature can present up to four relaxations named as γ relaxation ($\sim -70^\circ\text{C}$) attributed to rotational chain movements in amorphous phase, β relaxation ($\sim -40^\circ\text{C}$) corresponding to glass transition, γ' relaxation ($\sim 50^\circ\text{C}$) attributed to folding movements in amorphous phase and α relaxation ($\sim 100^\circ\text{C}$) which is still an open question, related to movements in amorphous phase or in crystalline phase. For the copolymer 70/30 (PVDF-TrFE), two relaxations and part of another one starting from 10°C are detected (fig.7). The most pronounced peak at -31°C corresponds to the glass transition, this result is in agreement with previously reported value by DSC [39] and by Brillouin spectroscopy [40]. This last technique is one of the most accurate to measure the glass transition temperature of based organic nanocomposite systems [41]. This relaxation of the matrix was not affected by the addition of ZnO nanoparticles independently of their surface state (fig.7, 8).

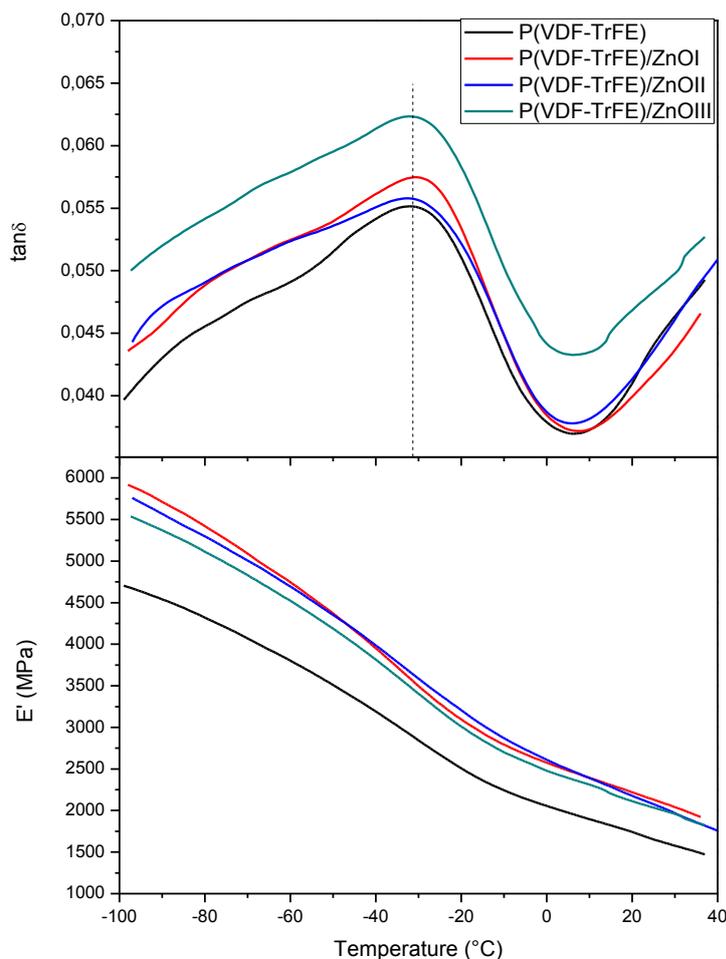


Figure 7: Temperature dependence of $\tan\delta$ and storage modulus for P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE)/non-functionalized ZnO

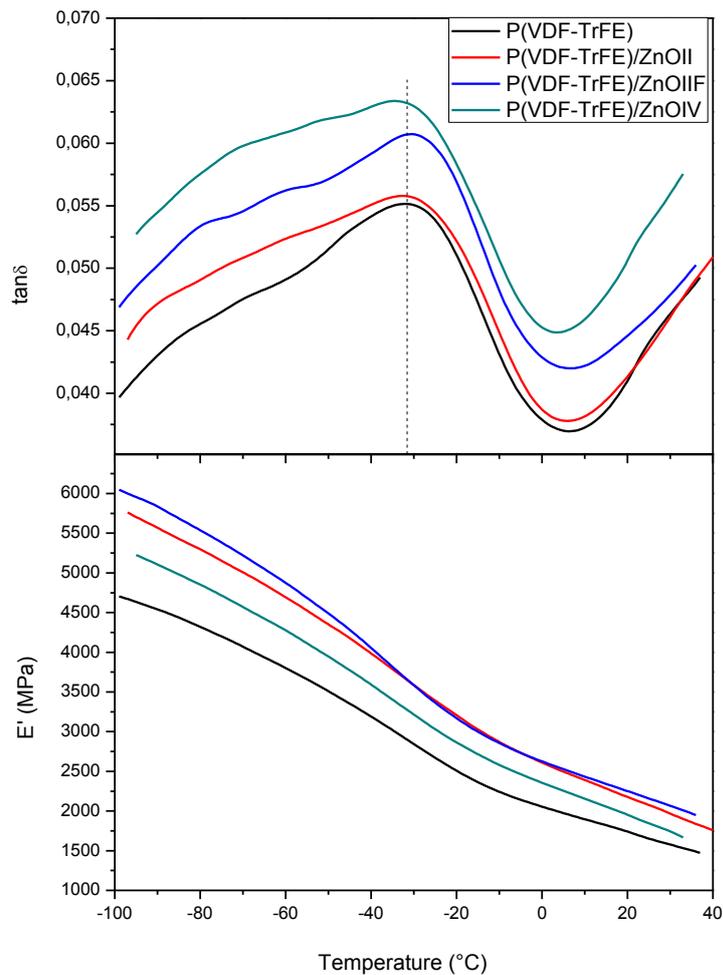


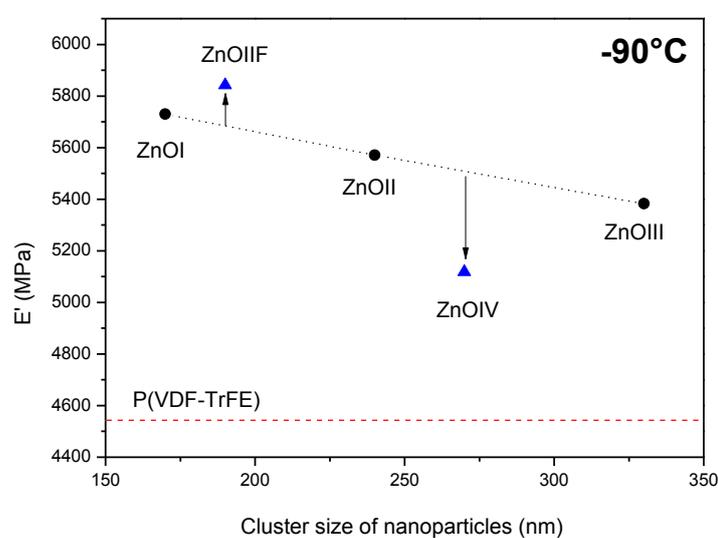
Figure 8: Temperature dependence of $\tan\delta$ and storage modulus for P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE)/ZnO with and without functionalization

The secondary relaxation around -70°C can be identified as the shoulder of the main peak (fig.7, 8). The shoulders of the curves of $\tan\delta$ at low temperature (in glass region) have been slightly modified for nanocomposites. The change in the relaxation in glass region might be linked to the confinement of polymer chains induced by interaction with nanoparticles.

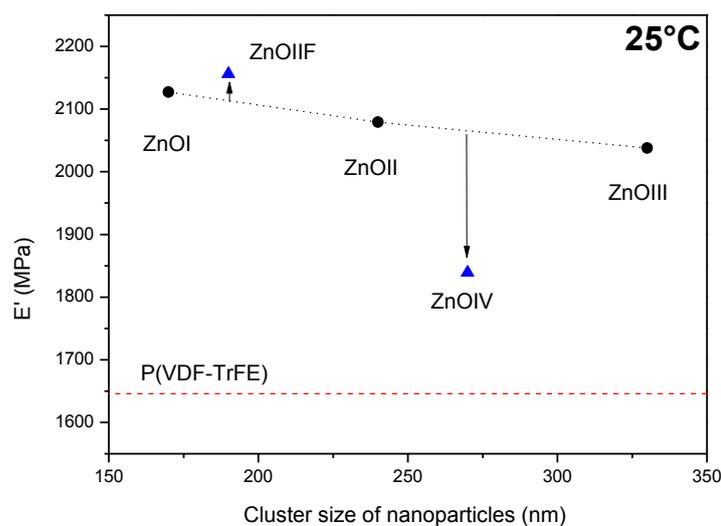
3.6 Mechanical properties

In the glass region analyzed by DMA, storage modulus of pure P(VDF-TrFE) (70/30) was determined approximately at 4.5 GPa at -90°C (fig.7). Two parameters appear to play a key role on reinforcement with ZnO nanoparticles: the size of clusters and the surface functionalization.

With non-functionalized particles, reinforcement of more than 25 % of storage modulus in the whole temperature range was obtained by adding 10 Wt.% of ZnOI (the smallest clusters). The enhancement in mechanical properties is explained by strong interfacial interaction between the nanoparticles and the P(VDF-TrFE) matrix. However, for the three types of non-functionalized particles the storage modulus (linearly) decreases with increasing cluster size. For example at $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ storage modulus decreased more than 6% from ZnOI (cluster size about 170 nm) to ZnOIII (cluster size about 330 nm) (fig. 9a, each value being an average of at least three measurements). Our interpretation is that when cluster size increases, the total area of interphase between nanoparticles and the matrix decreases and hence the reinforcement effect of nanoparticles is lower.



(a)



(b)

Figure 9: Storage modulus obtained by DMA as a function of ZnO cluster size for P(VDF-TrFE)/ZnO 10 Wt.% nanocomposites (a) at $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (b) at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Concerning surface functionalization, the ZnOII and ZnOIV are considering covered, respectively, by a “hard” and “soft” coating in regards with their mechanical properties. Organo-silane “hard” coated ZnOII showed an additional enhancement in storage modulus of nanocomposites in glass region (fig. 8) in comparison with all non-functionalized ZnO. However acetylacetonate “soft” coated ZnOIV led to a lower enhancement of storage modulus. Therefore the surface nature of the particles influences the mechanical behavior and may counterbalance the effect of cluster size, the highest measured storage modulus being observed for ZnOII without showing the smallest cluster size, and ZnOIV exhibiting the smallest mechanical reinforcement, without having the largest clusters size (fig 9).

At 25 ° C the same trend is observed, although the E' curves are closer together. Whereas the storage modulus of pure P(VDF-TrFE) is about ~ 1.6 GPa, the reinforcement is about 25-30% for all load types, except for ZnOIV for which it is clearly lower (11%) (fig.9b).

3.7 Piezoelectric properties

For good piezoelectric properties, the matrix P(VDF-TrFE) must be polarized at high electrical field to orientate the piezoelectric crystals. However, particles in polymer matrix often lead to electrical tree growth and breakdown during polarization [42, 43]. The breakdown increased with filler content. In our study, polarization of nanocomposites films up to 10 Wt.% of nanoparticles was successfully achieved by corona triode method.

Table 3: Piezoelectric coefficient for P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE)/ZnO 10 Wt.% nanocomposites

Film	- d_{33} (pC/N)
P(VDF-TrFE)	21
P(VDF-TrFE)/ZnOI 10%	21
P(VDF-TrFE)/ZnOII 10%	22
P(VDF-TrFE)/ZnOIII 10%	19
P(VDF-TrFE)/ZnOIV 10%	20
P(VDF-TrFE)/ZnOIIIF 10%	19

As shown in table 3, the nanocomposite filled with 10 Wt.% of nanoparticles kept high piezoelectric constant for all kinds of ZnO used, without influence of functionalization, and very similar to that of pure P(VDF-TrFE). The results can be explained by the preservation of crystallinity of the piezoelectric phase of the matrix, confirmed by the DSC measurements. It is worth to notice that under given processing conditions, nanoparticles

were not oriented by specific polarization, and therefore there is no contribution of the piezoelectric properties of the ZnO nanoparticles themselves.

4. Conclusions

In conclusion, an optimized procedure for preparing nanocomposites of P(VDF-TrFE) with different ZnO nanoparticles was described. We showed in this paper how to prepare by spin-coating or solution casting nanocomposite free-standing and substrate-supported films, and to polarize them by corona method up to 10Wt.% of nanoparticles. We demonstrated that the morphology and crystallinity of P(VDF-TrFE) matrix is preserved in the presence of all types of ZnO NPs used. Therefore, in all cases, nanocomposites keep high piezoelectric constant in the range tested up to 10 Wt.% of nanoparticles. Furthermore, the elastic constants of nanocomposite films may increase up to 30% with 10 wt.% ZnO nanoparticles. The elastic constant increases with decreasing cluster size of nanoparticles, while the functionalization of the surface of the particles may improve or degrade this mechanical reinforcement.

As the piezoelectric properties of the matrix were not affected by nanoparticles, work is in progress to increase the piezoelectric properties of nanocomposite by poling the matrix and nanoparticles in antiparallel direction (the piezoelectric coefficients of nanoparticles and P(VDF-TrFE) have opposite signs). Such thin films could be used in different sensor applications, in particular in flexible devices.

Acknowledgements

This work was funded by the French National Agency for Research (N° ANR-08-NANO-041) and labeled by the French competitiveness clusters PLASTIPOLIS and MATERALIA.

References

1. Zhang QM, Bharti V, and Kavarnos G. Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers. In: Schwartz M, editor. Encyclopedia of Smart Materials, vol. 2: John Wiley & Sons, 2002. pp. 807-825.
2. Mike Chung TC, Petchsuk A, and Robert AM. Polymers, Ferroelectric. Encyclopedia of Physical Science and Technology. New York: Academic Press, 2001. pp. 659-674.
3. Nalwa HS. Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications: M. Dekker, Inc., 1995.

4. Fang D-N, Soh AK, Li C-Q, and Jiang B. *Journal of Materials Science* 2001;36(21):5281-5288.
5. Dietze M and Es-Souni M. *Sensors and Actuators A: Physical* 2008;143(2):329-334.
6. Ploss B, Ploss B, Shin FG, Chan HLW, and Choy CL. *Applied Physics Letters* 2000;76(19):2776-2776.
7. Barber P, Balasubramanian S, Anguchamy Y, Gong S, Wibowo A, Gao H, Ploehn HJ, and zur Loye H-C. *Materials* 2009;2(4):1697-1733.
8. Lonjon A, Demont P, Dantras E, and Lacabanne C. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2012;358:236-240.
9. Lonjon A, Laffont L, Demont P, Dantras E, and Lacabanne C. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2010;43(34):345401.
10. Hadji R, Nguyen V, Vincent B, Rouxel D, and Bauer F. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 2012;59(1):163-167.
11. Zhang JX, Dai JY, So LC, Sun CL, Lo CY, Or SW, and Chan HLW. *Journal of Applied Physics* 2009;105(5):054102.
12. Fang F, Yang W, Zhang MZ, and Wang Z. *Composites Science and Technology* 2009;69(5):602-605.
13. Qin L, Cheng H, Li JM, and Wang QM. *Sensors and Actuators A: Physical* 2007;136(1):111-117.
14. Lu Y, Emanetoglu NW, and Chen Y. ZnO Piezoelectric Devices. In: Chennupati J and Stephen P, editors. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006. pp. 443-489.
15. Le Brizoual L, Krüger JK, Elmazria O, Vincent B, Bouvot L, Kolle M, Rouxel D, and Alnot P. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2008;41(10):105502.
16. Chambion B, Goujon L, Badie L, Mugnier Y, Barthod C, Galez C, Wiebel S, and Venet C. *Smart Materials and Structures* 2011;20(11):115006.
17. Dagdeviren C and Papila M. *Polymer Composites* 2010;31(6):1003-1010.
18. Gaur MS and Indolia AP. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2011;103(3):977-985.
19. Devi PI and Ramachandran K. *Journal of Experimental Nanoscience* 2011;6(3):281-293.

20. Eschbach J, Rouxel D, Vincent B, Mugnier Y, Galez C, Le Dantec R, Bourson P, Krüger JK, Elmazria O, and Alnot P. *Materials Science and Engineering: C* 2007;27(5-8):1260-1264.
21. Rouxel D, Eschbach J, Vincent B, and Kouitat R. *International Journal of Surface Science and Engineering* 2010;4(4/5/6):322-336.
22. Vigolo B, Vincent B, Eschbach J, Bourson P, Marêché J-Fo, McRae E, Müller A, Soldatov A, Hiver J-M, Dahoun A, and Rouxel D. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009;113(41):17648-17654.
23. Illy-Cherrey S, Tillement O, Dubois JM, Massicot F, Fort Y, Ghanbaja J, and Bégin-Colin S. *Materials Science and Engineering: A* 2002;338(1-2):70-75.
24. Gaboyard M, Hervaud Y, and Boutevin B. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 2002;177:877-891.
25. Nguyen VS, Rouxel D, Hadji R, Vincent B, and Fort Y. *Ultrasonics Sonochemistry* 2011;18(1):382-388.
26. Nguyen VS, Hadji R, Vincent B, Rouxel D, Sarry F, and Bauer F. P(VDF-TrFE)/Al₂O₃ piezoelectric nanocomposite thin films. 2010 IEEE International Symposium on the applications of Ferroelectrics (ISAF) Edinburgh, United Kingdom, 2010. pp. 1-4.
27. Clements J, Davies GR, and Ward IM. *Polymer* 1992;33(8):1623-1629.
28. Tinke AP, Govoreanu R, Weuts I, Vanhoutte K, and De Smaele D. *Powder Technology* 2009;196(2):102-114.
29. Mandzy N, Grulke E, and Druffel T. *Powder Technology* 2005;160(2):121-126.
30. Vasylykiv O and Sakka Y. *Journal of the American Ceramic Society* 2001;84(11):2489-2494.
31. Koga K and Ohigashi H. *Journal of Applied Physics* 1986;59(6):2142-2142.
32. Chen S, Yao K, Tay FEH, and Chew LLS. *Journal of Applied Polymer Science* 2010;116(6):3331-3337.
33. Chen S, Yao K, Tay FEH, and Liow CL. *Journal of Applied Physics* 2007;102(10):104108.
34. Yamada E, Nishioka A, Suzuki H, Murasawa G, Mlyata K, Koda T, and Ikeda S. *Polymer Journal* 2009;41(5):383-388.
35. Bhatt AS, Bhat DK, and Santosh MS. *Journal of Applied Polymer Science* 2011;119(2):968-972.
36. Linares A and Acosta JL. *European Polymer Journal* 1997;33(4):467-473.

37. Hatakeyama T and Liu Z. Handbook of Thermal Analysis. Chichester: JOHN WILEY & SONS, 1998.
38. Simoes RD, Rodriguez-Perez MA, Saja JA, and Constantino CJL. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2009;99(2):621-629.
39. Capsal J-F. Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques. Université de Toulouse 2008. pp. 256.
40. Krüger JK, Petzelt J, and Legrand JF. Colloid & Polymer Science 1986;264(9):791-797.
41. Bactavatchalou R, Alnot P, Bailer J, Kolle M, Müller U, Philipp M, Possart W, Rouxel D, Sanctuary R, Tschöpe A, Vergnat C, Wetzel B, and Krüger JK. Journal of Physics: Conference Series 2006;40:111-117.
42. Alapati S and Thomas MJ. Electrical treeing in polymer nanocomposites. Fifteenth National Power Systems Conference (NPSC). IIT Bombay, 2008. pp. 351-355.
43. Danikas MG and Tanaka T. IEEE Electrical Insulation Magazine 2009;25(4):19-25.

Chapitre 3. Elaboration de microsystèmes à base de films nanocomposites

3.1	INTRODUCTION	144
3.2	GÉNÉRALITÉS SUR DES DISPOSITIFS À ONDES ACOUSTIQUES	145
3.2.1	DISPOSITIFS À ONDES ACOUSTIQUES DE VOLUME SUR COUCHE MINCES	145
3.2.2	DISPOSITIFS À ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE	147
3.3	RÉALISATION DES DISPOSITIFS SUR DES FILMS P(VDF-TrFE) ET NANOCOMPOSITES	149
3.3.1	PRÉPARATION DES FILMS	150
3.3.1.1	Préparation des films sur substrats	150
3.3.1.2	Préparation des films autosupportés	151
3.3.2	MÉTALLISATION	152
3.3.3	LITHOGRAPHIE UV	153
3.3.3.1	Enrésinement	154
3.3.3.2	Exposition	154
3.3.4	GRAVURE DES MÉTAUX	155
3.3.4.1	Gravure des électrodes	155
3.3.4.1.1	Gravure de l’Au	155
3.3.4.1.2	Gravure de l’Al	156
3.3.4.2	Gravure des couches d’accroches	156
3.3.4.2.1	Gravure du Ti	157
3.3.4.2.2	Gravure du Cr	157
3.3.5	RETRAIT DE LA RÉSINE	158
3.3.6	POLARISATION LES COUCHES MINCES DU P(VDF-TrFE)	158
3.4	RÉSULTATS TECHNOLOGIQUES	158
3.4.1	DISPOSITIFS SUR LES FILMS AUTOSUPPORTÉS	159
3.4.2	DISPOSITIFS SUR LES FILMS MINCES DÉPOSÉS SUR LES SUBSTRATS SOUPLES ET RIGIDES	161
3.4.2.1	Dispositifs sur les films minces sur les substrats souples (PET)	161
3.4.2.2	Dispositifs sur les films minces sur les substrats rigides (Si)	162
3.4.2.3	Dispositifs sur les nanocomposites	163
3.4.2.4	Dispositifs à ondes acoustiques de volume	164
3.5	CARACTÉRISATION DES DISPOSITIFS	166
3.5.1	PRINCIPE DE LA CARACTÉRISATION	166
3.5.2	DISPOSITIFS À ONDES ACOUSTIQUES DE VOLUME	168
3.5.2.1	Résonateurs à modes supérieurs imprimés sur les films sur PET	168
3.5.2.2	Résonateurs à modes supérieurs gravés par lithographie sur les films sur PET	173
3.5.1	DISPOSITIFS À ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE	173
3.5.1.1	Dispositifs sur les films autosupportés	173
3.5.1.2	Dispositifs sur les films sur les substrats	174
3.6	CONCLUSIONS	178
		143

3.1 Introduction

Les polymères piézoélectriques, comme le PVDF et ses copolymères P(VDF-TrFE), sont d'excellents matériaux pour une utilisation dans des hydrophones grâce à leur faible impédance acoustique ($\sim 4 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{m}^3$) (tableau 3-1) en comparaison avec celles des céramiques ($\sim 37 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{m}^3$). Ceci permet un couplage d'énergie efficace avec les milieux de faible impédance acoustique comme l'eau et les liquides, les polymères et les tissus humains. Des hydrophones [1] en PVDF sont par exemple commercialisés pour des appareils médicaux à ultrasons.

Tableau 3-1: Certaines propriétés acoustiques du P(VDF-TrFE), d'après [2]

Propriété	P(VDF-TrFE) (80/20)
Vitesse d'ondes longitudinales, v_L (m/s)	2271
Vitesse d'ondes de cisaillement, v_S (m/s)	1367
Impédance acoustique, Z ($\text{Pa}\cdot\text{s}/\text{m}^3$)	4.12
Permittivité relative à 1 kHz, $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	9.34
Facteur de dissipation à 1kHz, $\tan \delta$	0.13
Coefficient de couplage électromécanique en épaisseur, k_t	0.32

Des dispositifs utilisant des polymères ferroélectriques ont été développés dans la littérature [2], mais très peu avec une résolution micrométrique. Benech et al. [3] ont fabriqué des électrodes métalliques en forme de peigne, appelées transducteurs interdigités (IDTs), sur copolymère de P(VDF-TrFE) pour caractériser élastiquement des matériaux sur lesquels ils fixent les films qui jouent alors le rôle de générateur et de détecteur d'ondes acoustiques (fig. 3.1-1). Les IDT sont fabriqués sur des films épais de $110 \mu\text{m}$ et les transducteurs sont espacés de 20 mm . La longueur d'onde est de $600 \mu\text{m}$ pour des doigts de 20 mm de long et $300 \mu\text{m}$ de large. Le dispositif est excité dans l'épaisseur, l'électrode de masse est située sur la face inférieure du film.

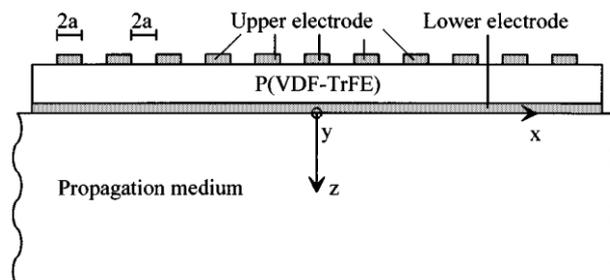


Figure 3.1-1: Structure pour exciter les ondes de Rayleigh. Extrait de [3]

Roh et al. [4] ont fabriqué un dispositif composé d'une couche de PVDF sur un substrat d'acier d'épaisseur 64 μm , avec des longueurs de doigts de 80 μm et un gap de 60 μm . La structure est utilisée pour caractériser les coefficients piézoélectriques, diélectriques et élastiques du polymère et l'atténuation des ondes de Rayleigh. Les IDTs de dimensions centimétriques ont été dessinés et réalisés sur PVDF [5, 6] afin de déterminer l'atténuation et la variation de phase de l'onde acoustique en fonction du rayon de courbure du film [7, 8].

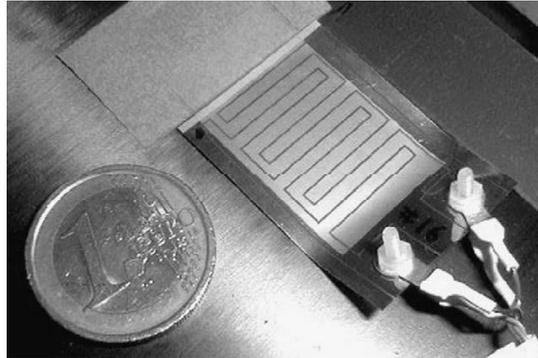


Figure 3.1-2: Prototype des IDT centimétriques sur PVDF. Extrait de [5]

Enfin des capteurs sensibles à la température (pyroélectrique) et/ou à la pression (piézoélectrique) ont été réalisés sur substrat souple de polyamide Kapton E en utilisant le copolymère P(VDF-TrFE) avec des nanoparticules de titanate de plomb. Ces éléments sensibles sont couplés à un transistor en silice ou organique en face arrière [9] et fixés par laminage.

Dans ce chapitre nous détaillerons dans un premier temps les méthodes spécialement développées pendant notre thèse pour réaliser des dispositifs en microtechnologies sur nos films polymères nanocomposites. Nous décrivons l'élaboration et la caractérisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) et de volume (les résonateurs à ondes de volume sur couches minces FBAR). La micro structuration sur substrat souple est la clé de la réussite et ouvrira également des perspectives vers d'autres applications qui nécessitent des motifs micrométriques. Nous présenterons également les résultats de dispositifs réalisés en collaboration avec notre partenaire SCHNEIDER Electric (Grenoble), avec des électrodes imprimées par imprimante jet d'encre.

3.2 Généralités sur des dispositifs à ondes acoustiques

3.2.1 Dispositifs à ondes acoustiques de volume sur couches minces

Les dispositifs à ondes acoustiques de volume (BAW, pour Bulk Acoustic Wave) utilisent des ondes se déplaçant dans le volume du matériau. Ils sont excités notamment par effet piézoélectrique ou capacitif grâce à l'application d'un champ électrique sur les électrodes métalliques.

Le résonateur à ondes de volume sur couches minces (FBAR, pour « Film Bulk Acoustic Resonator ») est constitué, dans sa version de base, d'une couche mince de matériau piézoélectrique portant deux électrodes métalliques (fig. 3.2-1, 3.2-2) [10, 11]. C'est l'épaisseur de la couche piézoélectrique qui va déterminer les fréquences de ces ondes par la relation :

$$f_0 = \frac{v_a}{2d} \quad (\text{Equation 3.2.1-1})$$

Avec f_0 la fréquence fondamentale de vibration, appelée également fréquence libre.

v_a est la vitesse de l'onde acoustique de volume.

d est l'épaisseur de la couche piézoélectrique.

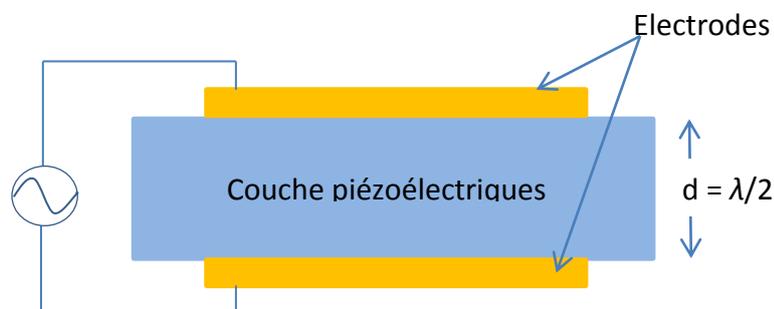


Figure 3.2-1: Représentation schématique d'un résonateur à ondes de volume sur couche mince.

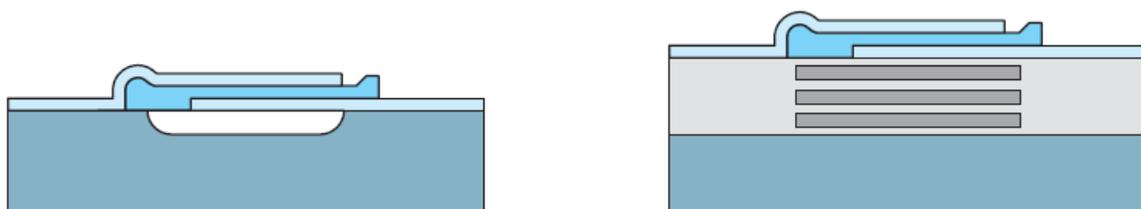


Figure 3.2-2: Résonateur FBAR à gap d'air (à gauche) et résonateur à miroir de Bragg (à droite). Extrait de [12].

Les résonateurs à modes supérieurs (OMR pour « Over-Moded Resonators ») [13] fonctionnent comme les FBARs. La seule différence entre les deux systèmes est que les OMRs possèdent en plus un substrat semi-infini (fig. 3.2-3). Dans cette configuration, les ondes stationnaires se réfléchissent sur la face inférieure du substrat permettant ainsi de récupérer contrairement aux FBARs plusieurs fréquences de fonctionnement. Notons que la résonance a lieu lorsque l'épaisseur totale de l'OMR (substrat et couche piézoélectrique) correspond à un nombre entier de demi-longueurs d'onde.

L'écart fréquentiel (Δf) entre chaque mode est calculé à partir de la vitesse acoustique (v) dans l'OMR et de l'épaisseur totale (e_T) du résonateur en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta f = \frac{v}{2e_T} \quad (\text{Equation 3.2.1-2})$$

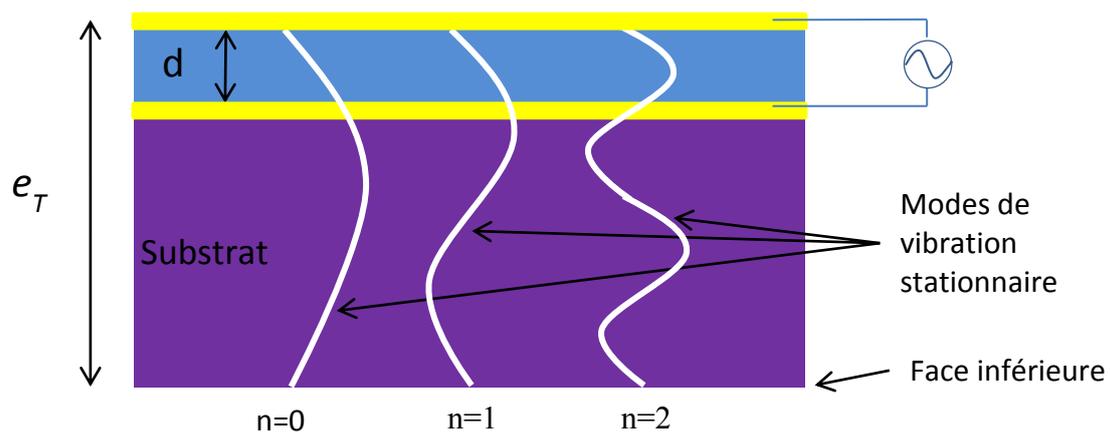


Figure 3.2-3: Principe de fonctionnement des résonateurs à modes supérieurs.

C'est donc la nature et les dimensions du substrat porteur qui fixent les propriétés résonnantes du dispositif ce qui laisse un large choix de matériau donc également de prix. Un choix de substrat résonnant peu cher, comme le silicium, ou même souple comme le PET, qui n'a pas à avoir de propriétés piézoélectriques permet donc de faire de ce type de capteur un concurrent des cristaux non centro-symétriques beaucoup plus chers et difficiles à mettre en forme.

3.2.2 Dispositifs à ondes acoustiques de surface

Depuis leur introduction dans les années 1960, les composants à ondes acoustiques de surface (SAW, pour Surface Acoustic Wave) [10, 14] ont été intensivement développés

pour des applications très diverses, par exemple des filtres hautes fréquences [15, 16], des capteurs [17-19] de différentes grandeurs physiques comme des capteurs de température, de pression, de gaz, des biocapteurs [20, 21] et des résonateurs ...

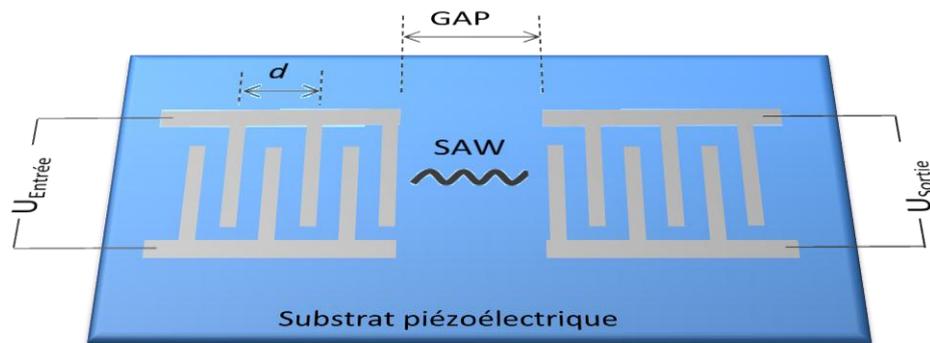


Figure 3.2-4: Représentation schématique d'un dispositif à ondes acoustiques de surface (de type filtre).

Le principe de fonctionnement des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) est basé sur la génération des ondes élastiques dans le matériau piézoélectrique support, par l'application d'un champ électrique sur de transducteurs interdigités (IDTs) (fig. 3.2-4). En effet, si un champ électrique alternatif est appliqué sur l'électrode émettrice, celui-ci sera converti par effet piézoélectrique inverse en onde élastique se propageant dans le matériau, cette dernière pouvant être reconvertie via l'effet piézoélectrique direct en charge électrique par l'électrode réceptrice. La fréquence de fonctionnement de ces dispositifs est décrite par la relation :

$$f = \frac{v}{\lambda} \quad (\text{Equation 3.2.2-1})$$

Où v est la vitesse de propagation dans le matériau et λ est la longueur d'onde de l'onde acoustique de surface.

Les transducteurs interdigités ne fonctionnent efficacement que lorsque la longueur d'onde (λ) des ondes acoustiques de surface est égale à la période du transducteur (d). L'augmentation de la fréquence de fonctionnement de ces dispositifs à ondes acoustiques de surface est donc tributaire de la vitesse de propagation dans le matériau et de la période des IDTs.

3.3 Réalisation des dispositifs sur des films P(VDF-TrFE) et nanocomposites

La réalisation des micro-dispositifs est essentiellement basée sur la photolithographie (fig. 3.3-1) [22]. Le défi de ce travail est donc de réaliser des dispositifs de taille micrométrique, typiquement des motifs de largeur de doigts de 2 à 5 μm correspondant à des longueurs d'onde comprises entre 15 et 25 μm . Ces motifs sont couramment utilisés dans la salle blanche du CC Minalor à L'institut Jean Lamour à Nancy sur des films piézoélectriques durs et cristallins, pour un fonctionnement à haute fréquence (entre 100 MHz et 5 GHz).

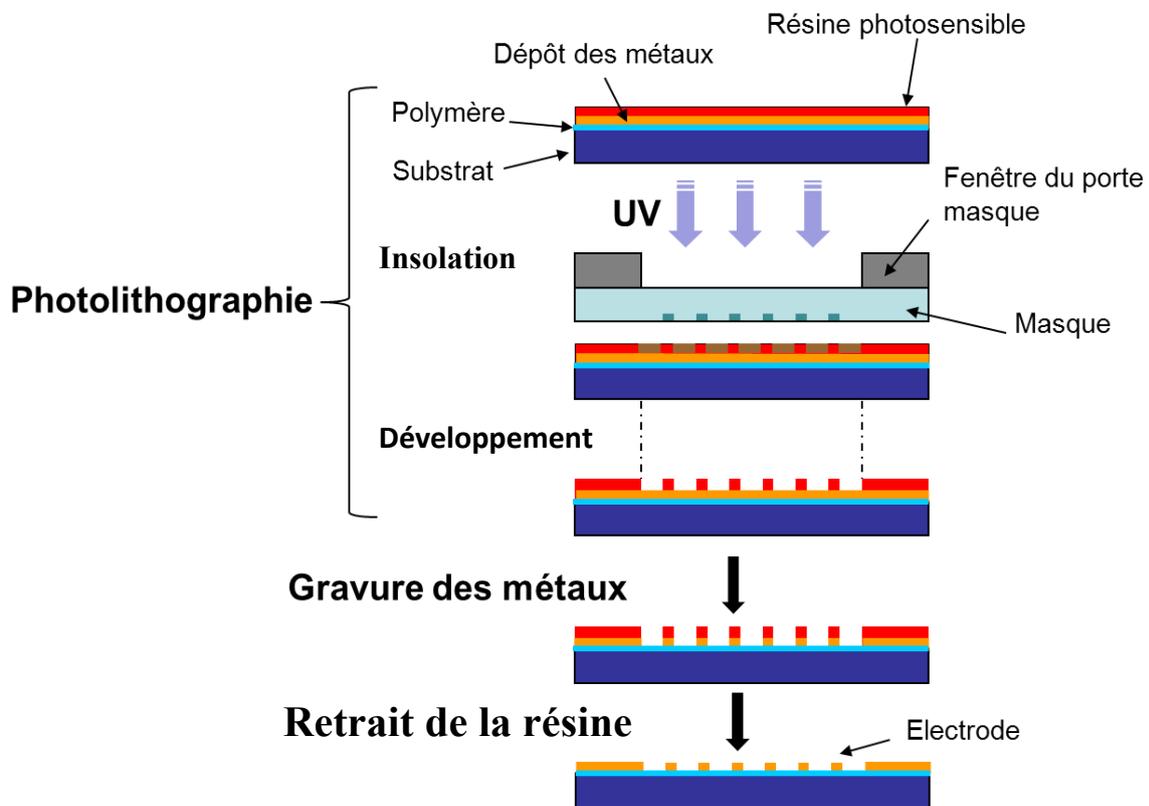


Figure 3.3-1: Représentation schématique des étapes de microfabrication par photolithographie.

Dans cette thèse, la fabrication de ces dispositifs s'est faite selon deux axes :

- Sur film autosupporté réalisé par enduction (fig. 3.3-2a) pour avoir des dispositifs déformables, ayant la propriété de s'adapter à la forme de leur support, ce qui pourra servir par exemple de capteur de déformation sur des pièces mécaniques.

- Sur film mince déposé par spin-coating sur un substrat porteur rigide tel que le silicium (fig. 3.3-2b) pour une intégration comme composant sur des circuits électroniques plus complexes ou sur un substrat souple de Polyéthylène Téréphtalate (PET) combinant les techniques des films minces et la flexibilité des films épais.

Chacun de ces types de fabrication comporte ses propres spécificités technologiques. C'est pour cela que chaque étape technologique sera décrite séparément par type de dispositif.

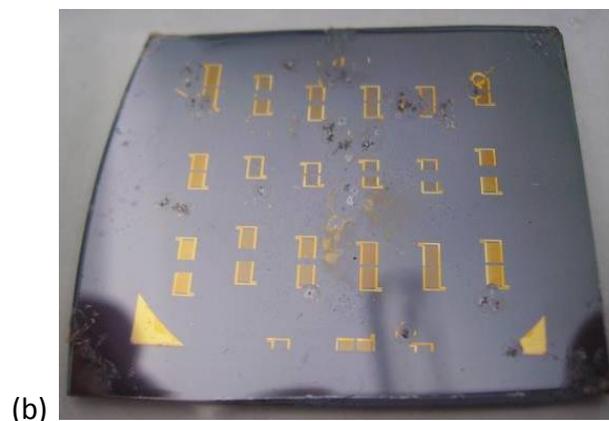
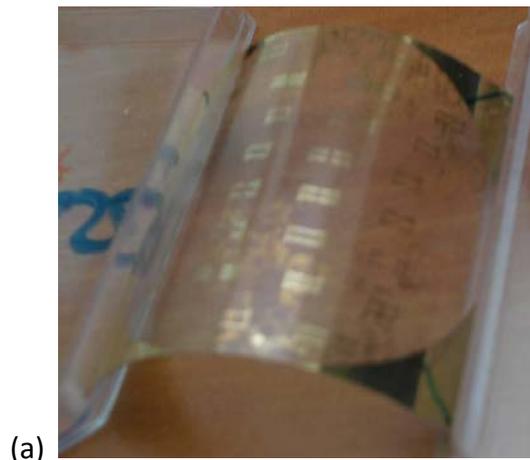


Figure 3.3-2: Dispositifs sur les films (a) autosupportés et (b) sur substrats rigides.

3.3.1 Préparation des films

3.3.1.1 Préparation des films sur substrats

Les couches minces de P(VDF-TrFE) sont déposées sur les substrats porteurs par spin-coating. L'épaisseur et la qualité des dépôts dépendent de la vitesse de rotation, de la

viscosité des solutions polymères et du solvant. La forme du substrat peut également modifier la qualité des films. Lors d'un dépôt sur un substrat carré (ou plus généralement anguleux), il se forme sur les coins du substrat des fils de copolymère. Lors des dépôts sur un substrat anguleux de taille typiquement supérieure à 3 cm de côté, ces fils vont se redéposer à la surface du film. Pour éviter ce phénomène, il faut donc procéder au-dessus de cette taille avec des substrats ronds, par exemple les wafers de silicium (de 3 pouces de diamètre) entiers.

Ceci est essentiel pour la réalisation des dispositifs sur les substrats souples comme le PET, qui seront ainsi plaqués sur les substrats porteurs rigides par exemple des wafers entiers (disques de 3"). De plus la forme circulaire est en accord avec la symétrie du dépôt, ce qui limite l'accumulation de l'effet de bord pour les substrats de forme quadrilatère.

3.3.1.2 Préparation des films autosupportés

Les films autosupportés réalisés ont une épaisseur comprise entre 10 et 100 μm et sont préparés par enduction (voir la section 2.1.2.3). Les solutions sont étalées sur des plaques de verre par l'intermédiaire d'une lame de hauteur réglable. La rugosité de surface et l'homogénéité au niveau d'épaisseur du film sont un point critique pour nos applications.

Les films polymères peuvent être métallisés en or (Au) ou en aluminium (Al) avec une couche d'accroche en chrome (Cr), ou encore en or (Au) avec une couche d'accroche en titane (Ti). Il s'est avéré pendant notre étude que, de par la géométrie de notre réacteur de dépôt métallique (Centrale de Micro-technologie MINALOR à Nancy), le dépôt de Ti entraîne un échauffement de l'échantillon ce qui lui fait perdre ses propriétés piézoélectriques. Une couche d'accroche en Ti implique donc une polarisation post-métallisation. C'est pour cela qu'il est préférable de métalliser ces films avec une couche d'accroche en Cr.

Il s'est aussi avéré que les procédés de fabrication technologique développés pour les matériaux inorganiques rigides en microélectronique n'étaient pas adaptés à nos substrats souples:

- Le dépôt de résine par spin-coating : le maintien du film par aspiration entraîne sa déformation ainsi qu'un mauvais dépôt de la résine qui conditionne la qualité de la lithographie pour le transfert des motifs.
- L'étape de métallisation par pulvérisation cathodique magnétron mais aussi par évaporation chauffe et déforme le film (notamment le Ti).
- La lithographie UV : le maintien du film également réalisé par aspiration pour l'enrésinement peut causer des déformations conduisant à de mauvais contacts entre le film et la résine photosensible, ce qui dégrade la résolution des motifs.

- La gravure des électrodes se fait par voie humide (bain d'acide) occasionnant le plus de distorsions. Lors de cette étape, des décollements locaux de résine photosensible sont observés. La métallisation n'est plus protégée et le motif est donc absent au final.
- Le retrait de la résine après l'étape de lithographie utilise des solvants qui dissolvent le film polymère lui-même. Il a fallu faire une campagne d'essais pour trouver le solvant le plus adapté.

Toutes les déformations observées (aspiration, dilatation thermique, torsion dans les bains) ont un caractère aléatoire qui induit un résultat aléatoire. C'est pour cela qu'il est indispensable d'adapter l'échantillon aux processus de fabrication en rigidifiant celui-ci. Nous avons utilisé un procédé de plaquage temporaire de film souple sur substrat rigide, qui a été développé avec succès dans notre laboratoire lors du post-doc de Laurent Badie et qui fait l'objet d'une offre de transfert technologique de l'Université de Lorraine [23], protégé sous le statut de « savoir-faire secret » et pour lequel nous recherchons actuellement un partenaire industriel. Les contraintes sont les suivantes :

- L'échantillon doit rester rigide tout au long de la chaîne de fabrication.
- Le procédé doit être compatible (physiquement et chimiquement) avec les polymères utilisés.
- Le plaquage doit être facilement retirable et au moment voulu.

3.3.2 Métallisation

La métallisation se fait par évaporation par effet Joule [22], dont le principe est de chauffer un creuset contenant le métal à déposer sous forme de poudre ou de petit lingot dans une chambre souvent sous vide secondaire (10^{-5} - 10^{-7} mbar). Le métal va se liquéfier et s'évaporer sur les échantillons.

Avant de déposer l'électrode en or, les films sont métallisés comme indiqué plus haut par une couche d'accroche en titane ou en chrome de 5 nm d'épaisseur. 5 nm sont suffisants pour obtenir l'interface nécessaire à l'adhésion de l'or. En fait une plus grande épaisseur serait nocive pour le composant final car le Ti s'oxyde toujours en surface et n'est pas un bon conducteur ($2,34 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$).

L'épaisseur des électrodes en or est typiquement de 100 nm pour une impédance électrique d'environ 50Ω ce qui est idéal pour avoir une adaptation d'impédance notamment entre le couple pointe-câble de test et l'électrode structurée. Lorsque l'impédance des électrodes est trop importante, toute la puissance arrivant sur celle-ci va être réfléchi vers l'appareil de test et rien ne sera disponible pour la conversion de l'énergie électrique en énergie acoustique.

3.3.3 Lithographie UV

Cette technique est assez simple dans son principe [22]: après un dépôt de résine photosensible à la surface de l'échantillon, celle-ci est exposée aux UV à travers un masque contenant les motifs des électrodes à transférer pour la réalisation des dispositifs (fig. 3.3-1). Après ce passage aux UV, l'échantillon est trempé dans un révélateur (MF 319, Microposit) composé d'eau et d'hydroxyde de tétraméthyl d'ammonium. La résine utilisée (Shibley 1813) est une résine positive : les zones exposées aux UV vont être dissoutes par le révélateur.

La figure 3.3-3 représente le masque de tous les dispositifs réalisables, ils s'inscrivent tous dans la fenêtre de diamètre 40 mm de la machine. Notre nomenclature est la suivante :

- Premier chiffre: largeur d'un doigt
- Deuxième chiffre: correspond à l'espace entre chaque doigt
- Troisième chiffre: indique la valeur du gap (distance entre les IDT émetteur et récepteur)

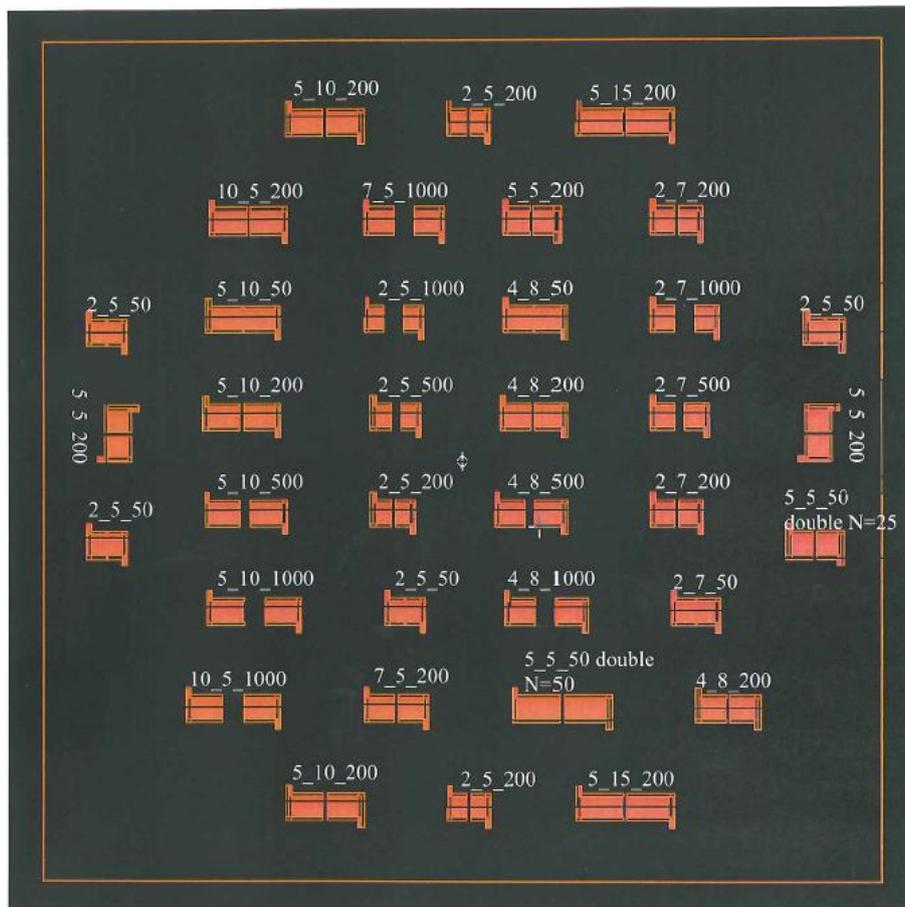


Figure 3.3-3: Les dispositifs SAW présents sur le masque utilisé.

La longueur d'onde du filtre sur ce masque correspond donc à la somme des deux premiers chiffres multipliée par deux. Pour une longueur d'onde, nous disposons de 4 gaps différents (50, 200, 500, 1000 μm), ceux-ci permettant de mesurer l'atténuation linéaire de l'onde acoustique. Les différentes longueurs d'onde permettent de faire varier la fréquence de filtrage et de vérifier également si le milieu n'est pas dispersif.

3.3.3.1 Enrésinement

Pour l'étape de l'énrésinement, le dépôt de la résine ($\sim 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur) se fait par spin-coating avec des paramètres fixés (procédure de salle blanche de l'IJL). Classiquement le recuit de la résine se fait sur une plaque chauffante à 115°C pendant 2 minutes. Cette température étant supérieure à la température de Curie du copolymère P(VDF-TrFE) ($< 110^\circ\text{C}$), il faut procéder différemment dans notre cas. Un séchage sous vide en dessiccateur et à température ambiante pendant une nuit est réalisé.

3.3.3.2 Exposition

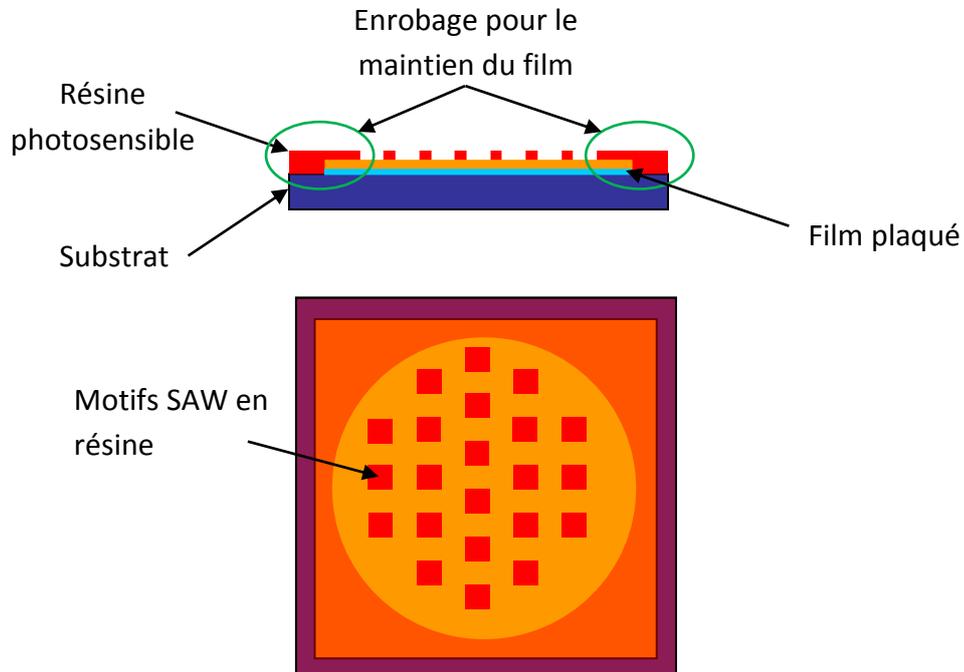


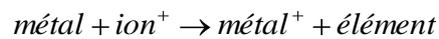
Figure 3.3-4: Représentation schématique de l'énrobage pour maintien du film autosupporté.

Le temps d'exposition à la lumière d'UV (insolation) pour l'étape de transfert de motif est de 3s. Cette durée d'insolation est fixée par l'épaisseur de résine et par la puissance de la lampe à mercure, c'est donc une constante du processus. Le temps de développement avec le révélateur MF319 est en fonction de la forme de l'échantillon et de l'usure de la solution, il peut donc varier de ± 10 s. Il faut noter que ce produit grave également l'aluminium.

La fenêtre d'exposition a un diamètre de 40 mm qui fixe la taille des échantillons sur film autosupporté. Le film doit être plus grand que cette fenêtre pour qu'il reste une pellicule de résine sur les bords de l'échantillon. Ce système (fig. 3.3-4) permet de maintenir le plaquage pendant toutes les étapes technologiques, l'enrobage étant enlevé à la fin pendant une exposition spécifique qui a lieu de toute manière pour enlever les motifs en résine.

3.3.4 Gravure des métaux

Cette étape se fait par gravure humide dans un bain d'acide par des réactions d'oxydoréduction [22].



C'est un procédé de gravure isotrope au contraire des autres techniques par exemple la gravure ionique réactive profonde (DRIE pour Deep Reactive-Ion Etching), la gravure ionique (IBE pour ion beam etching).

Cette partie sera décomposée par type de métal à graver puisque ces règles sont communes aux deux types de films. Les vitesses de gravure dépendent de l'usure de la solution (nombre d'atomes disponibles pour la réaction). Chaque bain de gravure est suivi d'un bain d'eau dé-ionisée (20s) pour arrêter la réaction chimique.

3.3.4.1 Gravure des électrodes

3.3.4.1.1 Gravure de l'Au

Ce métal se grave dans un bain de di-iodure de potassium ($\text{KI-I}_2\text{-H}_2\text{O}$) mais il existe d'autres solutions (eau régale HCl-HNO_3 , $\text{HNO}_3\text{-HF}$). Cette solution ne gravera que Au, en formant du AuI , à une vitesse permettant un bon contrôle du processus (~ 35 s pour 70 nm Au). Les couches d'accroche en Cr ou Ti ne seront pas attaquées.

3.3.4.1.2 Gravure de l'Al

La solution utilisée en salle blanche de l'IJL est un mélange à base de $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et grave à une vitesse d'environ 45 nm/min sans attaquer les couches d'accroche. D'autres types de mélanges existent ($\text{H}_2\text{O-HF}$, $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$, ...) mais il est important d'utiliser des solutions sans HF, sans HCl et sans NaOH car ils vont également dissoudre le Cr et ce plus rapidement que l'Al.

3.3.4.2 Gravure des couches d'accroches

C'est la partie critique de l'étape de gravure. On doit graver une très faible épaisseur, et stopper la réaction avant de trop graver les flancs des doigts et ainsi les décoller (fig. 3.3-5, 3.3-6).

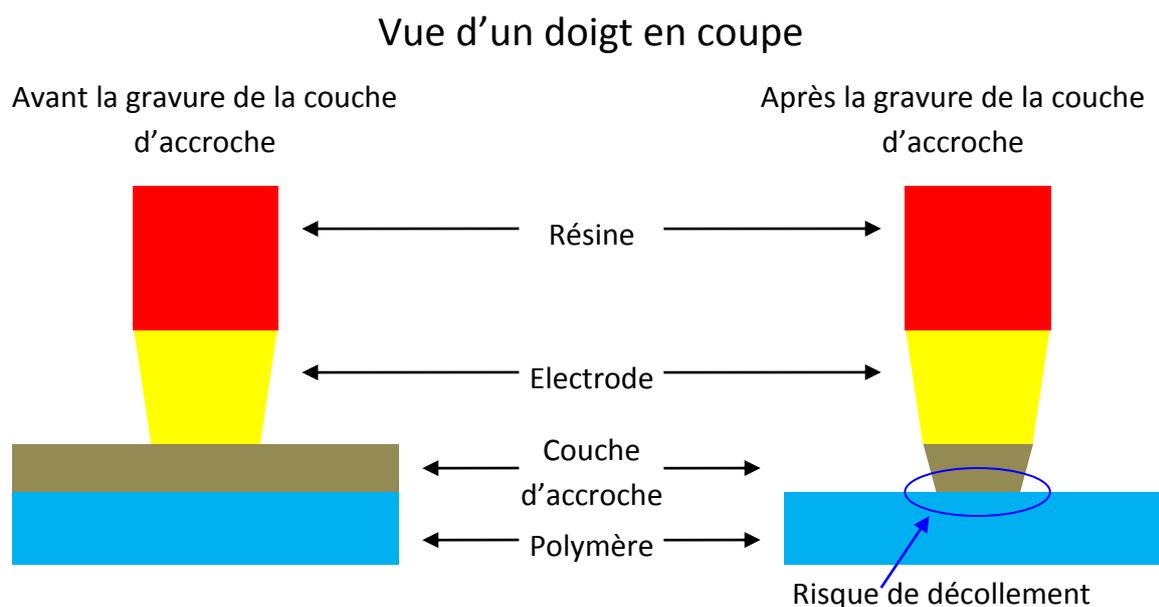


Figure 3.3-5: Représentation schématique de la gravure de la couche d'accroche.

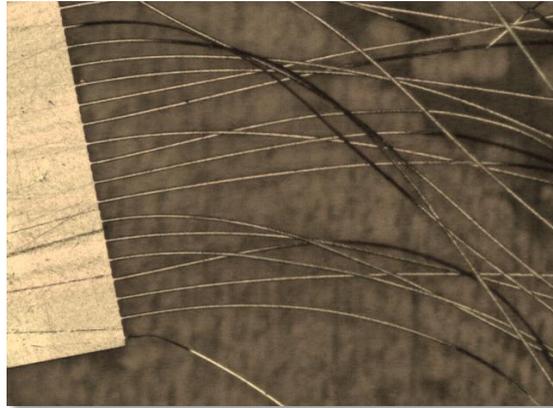


Figure 3.3-6: Un exemple de décollement des doigts.

3.3.4.2.1 Gravure du Ti

La gravure est effectuée en utilisant une solution en salle blanche, composé de NH_4F - HCl - H_2O . La procédure est assez rapide donc difficile à contrôler (quelque secondes pour 5 nm). C'est pendant cette étape que l'on peut perdre les motifs les plus petits (2 μm) des dispositifs. Cette solution ne dissoudra pas Al et Au.

3.3.4.2.2 Gravure du Cr

La gravure du Cr s'effectuait classiquement avec de l' HCl , mais cette solution acide grave trop vite les couches d'accroche ce qui rend difficile l'obtention de motif fin. Cet acide n'attaque pas l'Au mais grave plus rapidement l'Al que le Cr qui rend impossible la fabrication microélectronique avec des électrodes en Al. C'est pour toutes ces raisons qu'il a fallu trouver un produit spécifique pour l'attaque de ce métal. Celui-ci est basé sur du Cérium (Ce) et utilise la réaction suivante :



Il existe plusieurs formulations (diluées dans de l'acide perchlohydrique ou de l'acide acétique). Ce produit attaque également rapidement l'Ag, Cu et V, il grave très lentement Al, Ti, Tu et Ni et il est inerte pour Au, Pt et Pd. La formulation à base d'acide acétique semble

être celle qui attaque le moins l'Al. Le temps de gravure est d'environ une dizaine de secondes pour 5 nm.

3.3.5 Retrait de la résine

C'est la dernière étape de la fabrication des composants, la résine recouvre encore les IDTs empêchant tout contact électrique. La méthode classique employée au CC Minalor pour dissoudre la résine est un bain d'acétone, mais celui-ci détruit les échantillons en P(VDF-TrFE) (fig. 3.3-7). Un autre produit a été testé, le Remover 1165, spécialement formulé pour enlever la résine non-exposée mais qui s'avère également destructif pour l'échantillon polymère. La solution finalement retenue est d'exposer le reste de résine avec l'appareil de lithographie sans masque et de la développer avec le même produit que précédemment (MF319).



Figure 3.3-7: L'état des films après le retrait de la résine en utilisant différentes solutions.

3.3.6 Polarisation les couches minces du P(VDF-TrFE)

La polarisation par la méthode « dynamique contact » utilisée précédemment (voir section 2.1.2.3) est moins adaptée à la fabrication de dispositifs. Cette technique nécessite en effet de mettre l'échantillon en contact entre deux électrodes de bakélite métallisée en cuivre: cela peut détériorer les électrodes des dispositifs. Nous avons donc polarisé les couches minces du P(VDF-TrFE) par l'effet couronne, ou la polarisation par corona [24-27] sans contact (cf. Annexe 2).

3.4 Résultats technologiques

Nous allons présenter dans cette partie les résultats technologiques atteints pour la micro-structuration des transducteurs interdigités dont les motifs sont plus fins et plus difficiles à réaliser que les FBAR. Le protocole de la gravure par photolithographie est ensuite

utilisé pour la mise en œuvre des électrodes de dispositifs à ondes acoustiques de volume. Les FBAR de plus grande taille ont également été imprimés par imprimante jet d'encre, en collaboration avec notre partenaire Schneider Electric, dans l'objectif de comparer les performances acoustiques des dispositifs de différentes tailles fabriqués par différentes méthodes.

3.4.1 Dispositifs sur les films autosupportés

Sur la figure 3.4-1, on peut voir la différence entre les dispositifs réalisés avec le plaquage temporaire sur support rigide et sans plaquage et constater le gain technologique pour la structuration à l'échelle micrométrique.

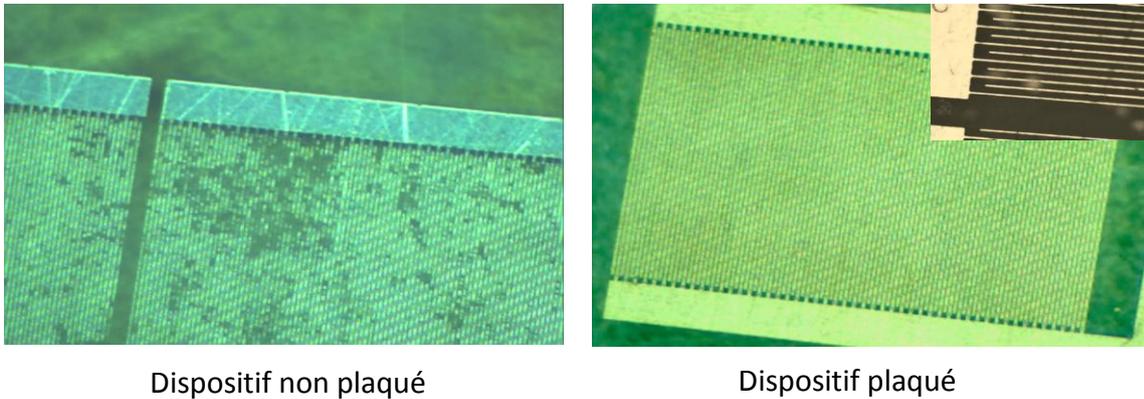


Figure 3.4-1: Les dispositifs sur les films autosupportés avec sans plaquage.

La taille des doigts sur la figure 3.4-2a du dispositif plaqué est de $2\ \mu\text{m}$, ce sont les motifs les plus petits disponibles sur le masque utilisé. La limite technologique théorique de la lithographie est en $\lambda/2$ pour la formation des motifs en résine, avec λ la longueur d'onde utilisée dans la source UV. En fait, la méthode de gravure humide utilisée agrandit cette limite et il est difficile d'avoir des motifs inférieurs à $800\ \text{nm}$. La méthode de plaquage permet donc d'atteindre la limite pratique de cette technologie.

Cependant lorsque la rugosité des films est importante, comme c'est le cas pour les films épais obtenus par enduction (fig. 3.4-3), même s'il est possible d'y inscrire des motifs fins, des microcoupures des doigts sont récurrentes (fig. 3.4-2b) puisque la rugosité est bien supérieure à la largeur des motifs.

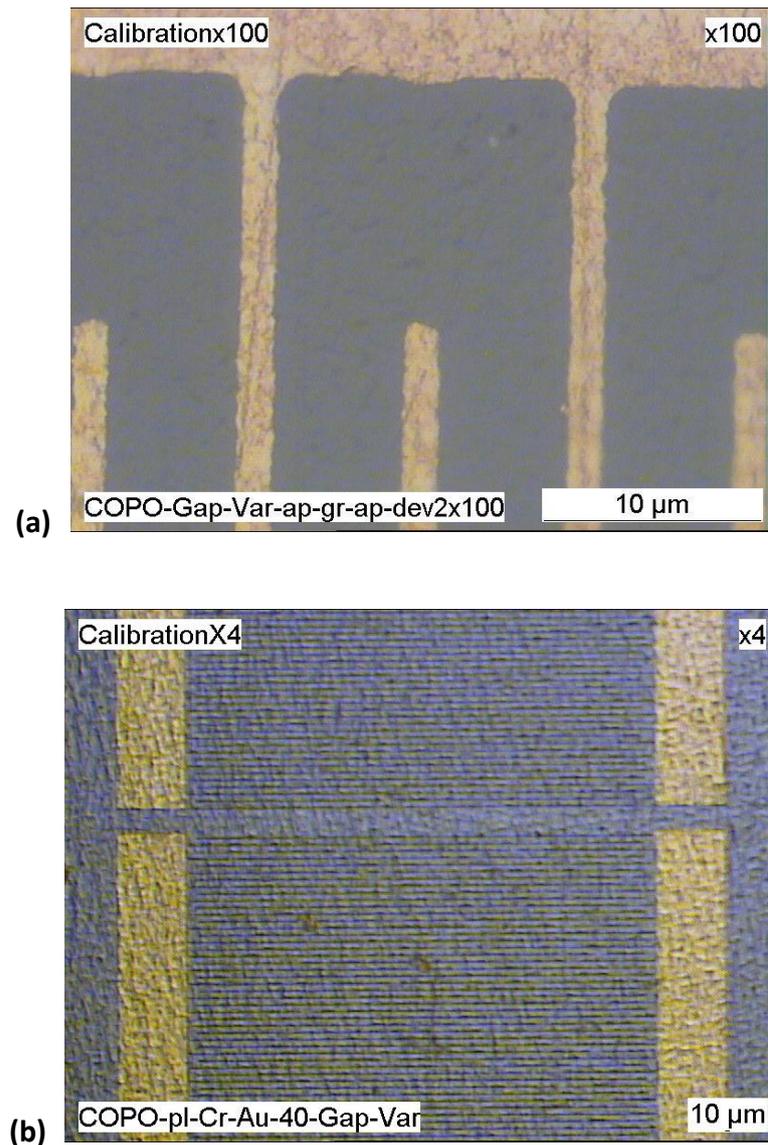


Figure 3.4-2: Clichés montrant les doigts d'un IDT sur les films autosupportés de P(VDF-TrFE).

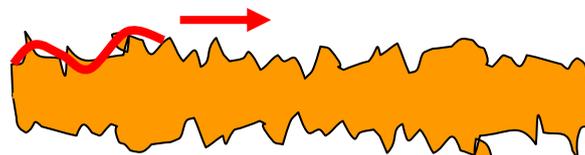


Figure 3.4-3: Représentation schématique de la rugosité des films épais par enduction.

Sur la figure 3.4-4, le film à gauche dépasse bien des quatre côtés et en conséquence la métallisation au verso a été protégée par l'enrobage d'une pellicule de résine photosensible. Sur le film à droite, la fenêtre dépasse les dimensions du film (en haut et en

bas) et donc la métallisation au verso est partie. On peut également constater que toute la surface de l'échantillon est utilisable.



Figure 3.4-4: Etat du dépôt des métaux au verso des films autosupportés après la mise en œuvre des dispositifs: à gauche un film épais encore plaqué sur son support (métallisation Cr+Al) avec un enrobage complet, à droite un film seul (métallisation Cr+Au) avec un enrobage incomplet.

3.4.2 Dispositifs sur les films minces déposés sur les substrats souples et rigides

3.4.2.1 Dispositifs sur les films minces sur les substrats souples (PET)

La réalisation des dispositifs sur les films minces déposés sur PET nécessite également le plaquage sur un substrat rigide et semble être l'alternative aux films épais : ils possèdent un meilleur état de surface grâce au dépôt par spin-coating et les motifs sont bien définis (fig. 3.4-5). Les dispositifs avec une taille de doigts de 2 μm sont les motifs les plus petits disponibles sur le masque utilisé.

De plus des feuilles de PET commerciales existent dans une large gamme d'épaisseur qui va fixer la rigidité de l'ensemble. Il existe aussi des feuilles de PET transparentes commerciales recouvertes d'Oxyde d'Indium et d'Etain (ITO), chez Aldrich par exemple, et qui permettent donc la polarisation des couches P(VDF-TrFE) par corona tout en gardant les caractères flexibles et transparents du dispositif pour des applications optoélectroniques par exemple.

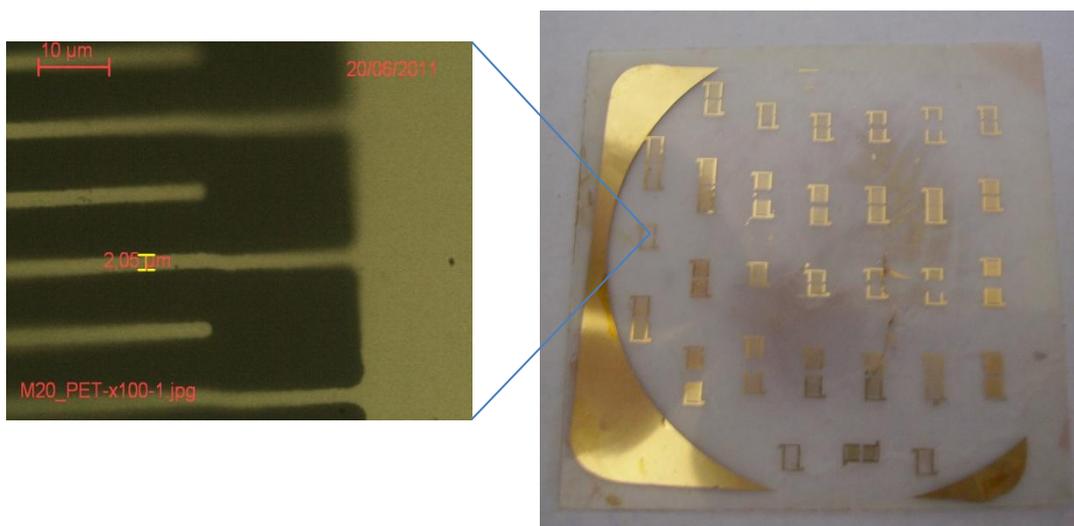


Figure 3.4-5: Dispositifs sur les films minces déposés sur substrat PET.

D'autres substrats polymères relativement rigides comme par exemple le polyamide (série Kapton) ou le PEN (série TEONEX) sont aussi sur le marché. La gamme des polymères techniques étant très large, nous disposons également de polymères conducteurs, par exemple le poly(3,4-éthylènedioxythiophène): poly(acide styrènesulfonique) (PEDOT: PSS). Ces matériaux se déposent par spin-coating, et pourront être structurés par gravure sèche (RIE avec O_2) pour le dessin des électrodes et ainsi permettre par nos protocoles développés des réalisations de microsystèmes entièrement en polymère.

3.4.2.2 Dispositifs sur les films minces sur les substrats rigides (Si)

Comme l'évaporation de la couche d'accroche en Ti dépolarise les films (température trop haute), il faut (re)polariser par corona les films P(VDF-TrFE) après la structuration des électrodes. Les substrats de silicium ont été choisis dopés pour servir d'électrode de masse pour cette étape. On peut voir sur la figure 3.4-6 la bonne régularité des électrodes.

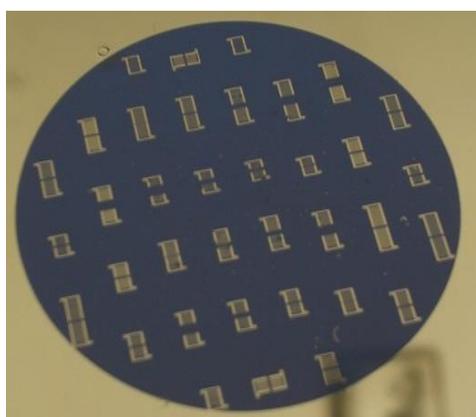
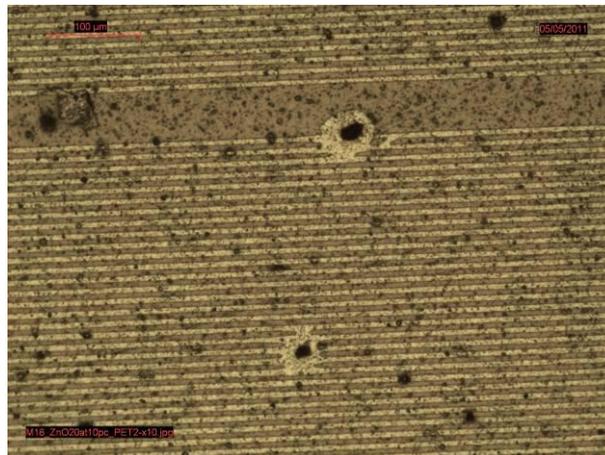


Figure 3.4-6: IDT sur les films minces déposés sur substrat Si.

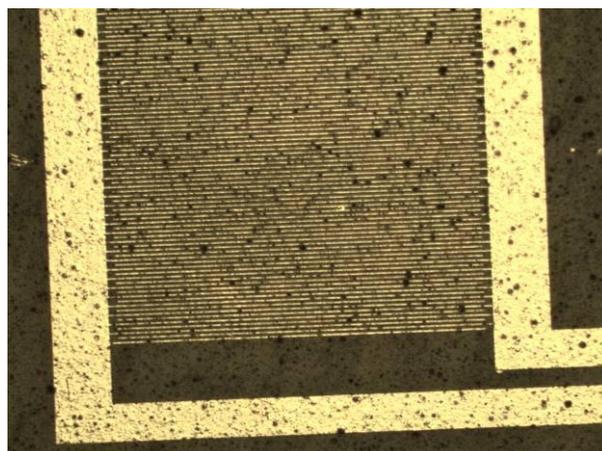
3.4.2.3 Dispositifs sur les nanocomposites

La dispersion des nanoparticules (NPs) dans la matrice est un point crucial pour plusieurs étapes de fabrication. La présence d'agrégats résiduels va influencer la qualité des dépôts par spin-coating en termes de régularité d'épaisseur et de rugosité de surface.

D'un point de vue micro-structuration, la présence d'agrégats en surface de taille supérieure aux motifs structurés va compromettre grandement la qualité des dispositifs (fig. 3.4-7). Ils vont empêcher une métallisation homogène (effet d'ombrage), un plaquage du masque correct et donc être la source de court-circuit entre les doigts des IDTs ou plus fréquemment de coupure de doigts. En général, toutes les hétérogénéités du film doivent être beaucoup plus petites que les motifs.



(a)



(b)

Figure 3.4-7 (a) et (b): Clichés des doigts d'un IDT sur les films nanocomposites.

3.4.2.4 Dispositifs à ondes acoustiques de volume

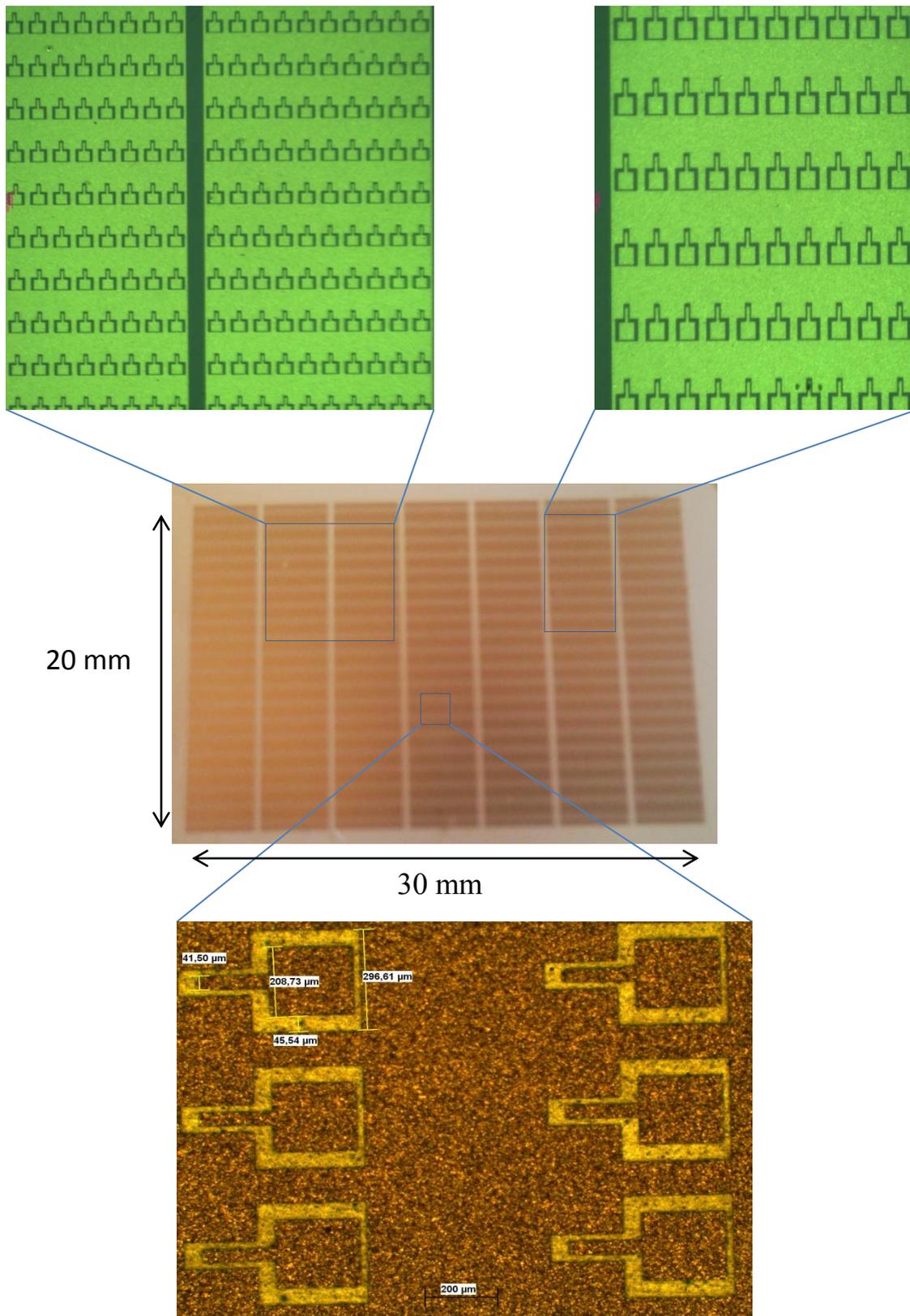


Figure 3.4-8: OMRs gravés par photolithographie sur P(VDF-TrFE) déposés sur substrat PET.

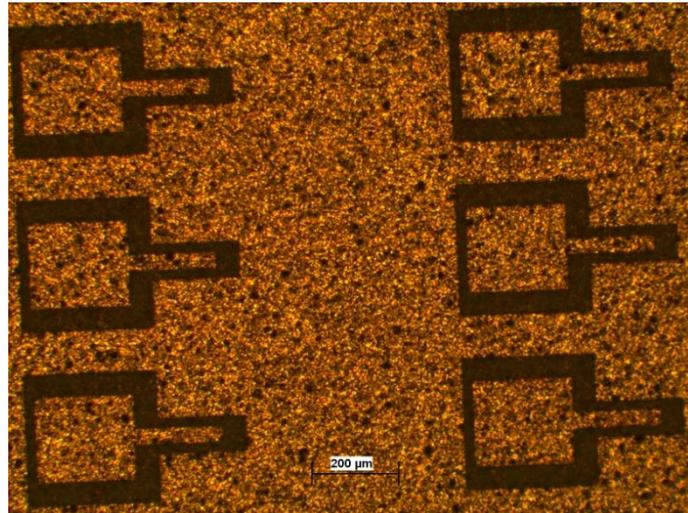


Figure 3.4-9: OMRs gravés par photolithographie sur films nanocomposites P(VDF-TrFE)/LiNbO₃ 10 wt.% déposés sur substrat PET.

Les dispositifs à ondes acoustiques de volume sont structurés en utilisant le protocole développé pour les transducteurs interdigités en changeant le masque dans l'étape de l'insolation lors de la lithographie UV. Les OMRs sur films P(VDF-TrFE) pur et chargé 10 % en masse de LiNbO₃ réalisés sur des substrats souples de PET avec une bonne régularité sont présentés dans les figures 3.4-8 et 3.4-9 respectivement. Il faut noter que, pour les OMRs micrométriques, on ne voit pas de différence de qualité des électrodes structurées sur les copolymères avec et sans nanoparticules, ce qui est un résultat remarquable.

La figure 3.4-10 montre les dispositifs OMRs, avec des électrodes en argent imprimées par imprimante jet d'encre sur films nanocomposites P(VDF-TrFE)/LiNbO₃ 5 % en masse, dont la taille est 2 fois et 20 fois plus grande que ceux gravés par microtechnologies. Par la suite nous les appellerons « OMRs imprimés 600 μm » et « OMRs imprimés 6000 μm », selon leur taille. La qualité des électrodes imprimées est assez bonne. La résolution de cette technique est bien sûr moins élevée que celle de photolithographie, cependant la technique permet de fabriquer des dispositifs à l'échelle industrielle.

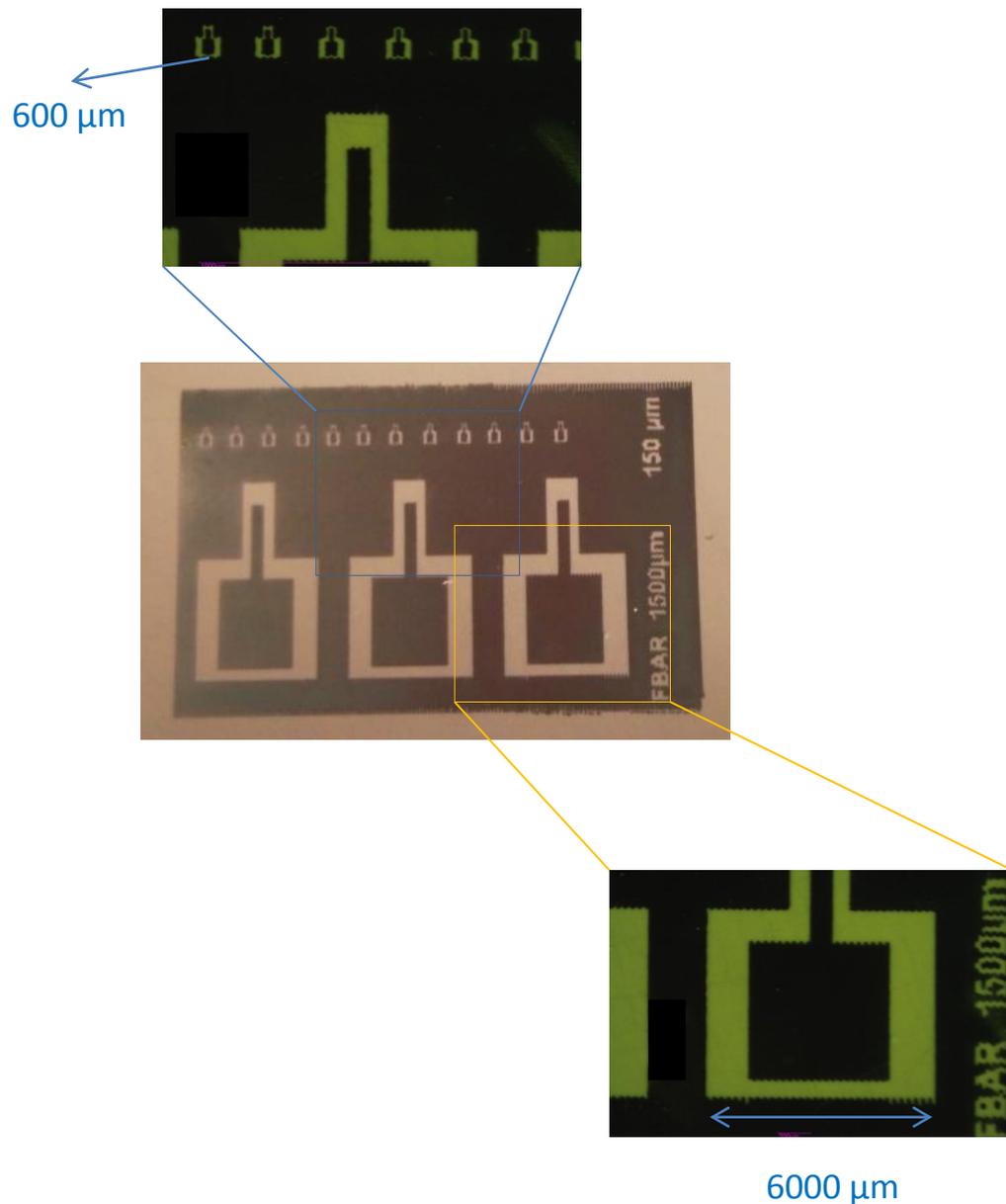


Figure 3.4-10: OMRs imprimés par imprimante jet d'encre sur films nanocomposites P(VDF-TrFE)/LiNbO₃ 5 wt.% déposés sur substrat PET.

3.5 Caractérisation des dispositifs

3.5.1 Principe de la caractérisation

La mesure de l'activité piézoélectrique de nos composants à ondes acoustiques va se faire par l'intermédiaire d'un banc de testeur à pointes relié à un analyseur de spectre (fig. 3.5-1, 3.5-2). Pour la mesure en transmission, une pointe est utilisée pour injecter la tension dans le premier IDT et une autre va collecter les charges générées par conversion

piézoélectrique sur l'autre IDT. Il est également possible de faire une mesure en réflexion qui consiste à interroger le même IDT avec lequel on a généré l'onde acoustique.

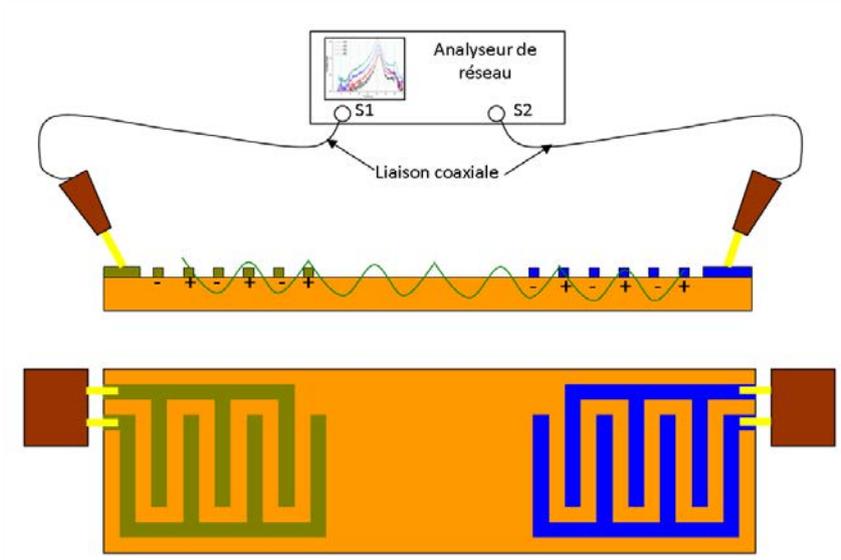


Figure 3.5-1: Représentation schématique du montage pour la caractérisation des dispositifs SAW.

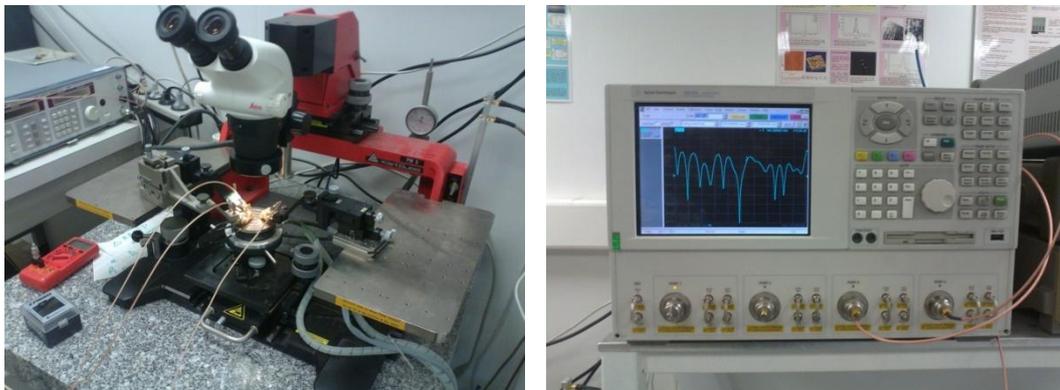


Figure 3.5-2: Montage expérimental pour la caractérisation des dispositifs SAW : à gauche le banc de test à pointe et à droite un analyseur de réseau.

Par le biais de l'analyseur de réseau, on mesure des pertes d'insertion (réflexion) ou de collection (transmission). Pour une mesure en transmission, le second IDT reçoit de l'énergie provenant de la conversion de l'onde acoustique : on doit donc obtenir un pic positif à la fréquence de résonance représentant moins de pertes que pour les autres fréquences. Ce signal portera la nomenclature S_{21} . Lors d'une mesure en réflexion, on doit observer l'inverse, l'énergie électrique convertie et transmise au matériau représente une perte vis-à-vis du premier IDT, on doit donc observer un pic négatif correspondant à une augmentation des pertes, on notera ce signal S_{11} .

3.5.2 Dispositifs à ondes acoustiques de volume

3.5.2.1 Résonateurs à modes supérieurs imprimés sur les films sur PET

La réponse fréquentielle de l'OMR ayant une taille de 6000 μm sur films de P(VDF-TrFE) sur PET relevée sur l'analyseur de réseau est présentée sur la figure 3.5-3. On observe un grand nombre de fréquences de résonance correspondant à différents modes. En général, le pic le plus intense correspond à la fréquence centrale de l'OMR. Cependant il est difficile dans notre cas de différencier le pic central des autres pics du fait de leurs intensités très proches mais aussi des imprécisions de mesures (calibrations..). C'est pourquoi pour nos mesures nous avons considéré une plage de fréquence de 35-70 MHz.

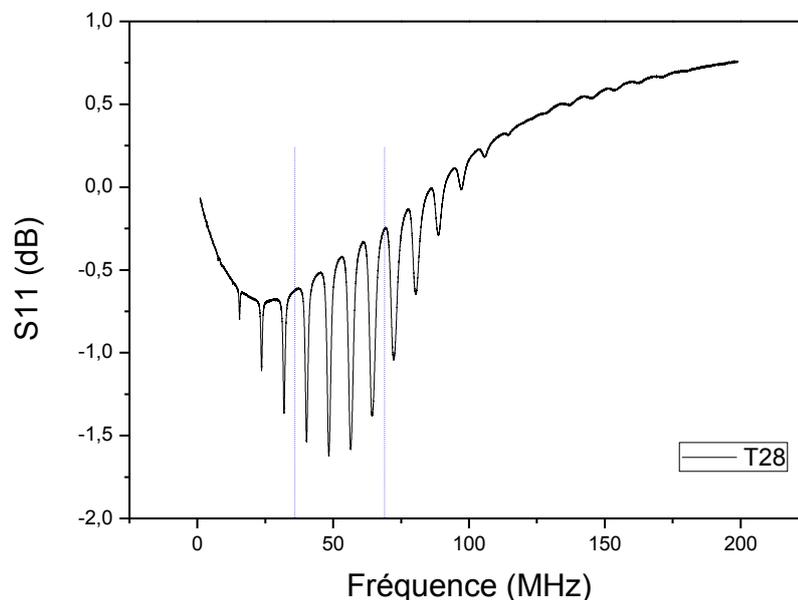


Figure 3.5-3: Spectre S11 de l'OMR imprimé 6000 μm sur un film de P(VDF-TrFE) de 6.3 μm d'épaisseur sur PET.

La figure 3.5-4 montre l'évolution du spectre de réflexion en fonction de la température. On note une diminution de la fréquence de résonance avec l'augmentation de la température, montrant clairement la sensibilité du dispositif à la température. Cependant, on observe également une dégradation progressive du signal avec une perte de signal à 100 $^{\circ}\text{C}$. Cette température est très proche de la température de Curie ($\sim 102\text{-}106^{\circ}\text{C}$) du P(VDF-TrFE) à laquelle se produit la transition ferro-paraélectrique.

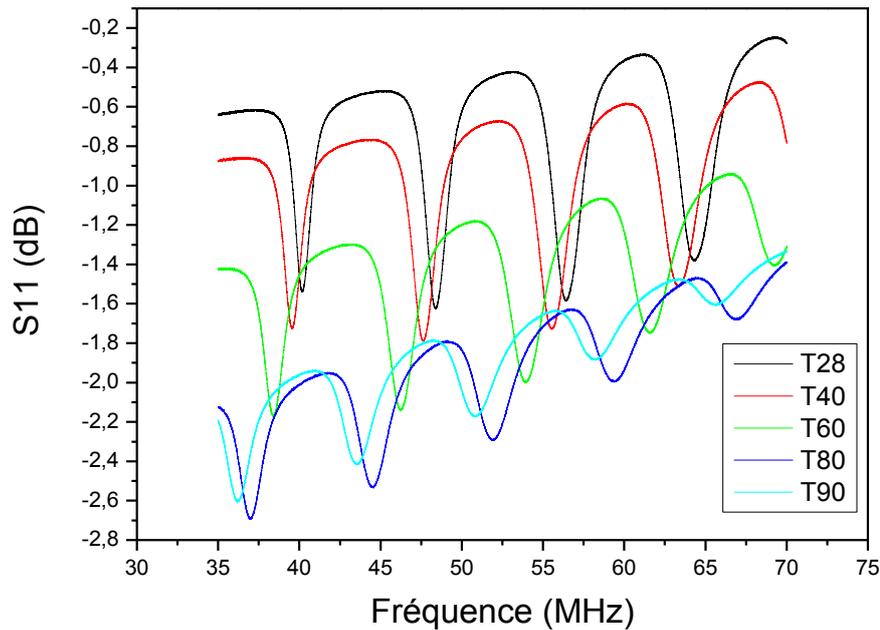


Figure 3.5-4: Evolution du spectre S11 en fonction de la température de l'OMR imprimé 6000 µm sur films de P(VDF-TrFE) sur PET.

A partir de l'évolution de la fréquence de fonctionnement en fonction de la température (fig.3.5-5), il est possible de déterminer un coefficient de sensibilité en température (TCF) dont l'expression est :

$$TCF = \frac{1}{f_0} \frac{df}{dT} \quad (\text{Equation 3.5.2-1})$$

Avec f_0 la fréquence de fonctionnement du dispositif à température ambiante et T la température.

Pour le film du copolymère, on obtient une valeur de TCF de -1605 ppm/°C, valeur élevée voire très élevée comparée à d'autres matériaux [13] (AlN -25 ppm/°C, ZnO -60 ppm/°C). Ce résultat suggère une remarquable capacité du composant à être utilisé comme capteur de température avec une sensibilité qui peut être un atout décisif face à d'autres matériaux utilisés classiquement.

La limitation se trouve dans la plage de température d'utilisation, car le copolymère ne pourra pas monter au-dessus de 100°C pour ne pas approcher la température de Curie et ainsi se dépolariser au delà donc devenir inactif. Cependant, grâce à sa biocompatibilité, ce type de matériau peut se trouver dans les capteurs in vivo ou in vitro qui fonctionnent notamment à moins de 100°C.

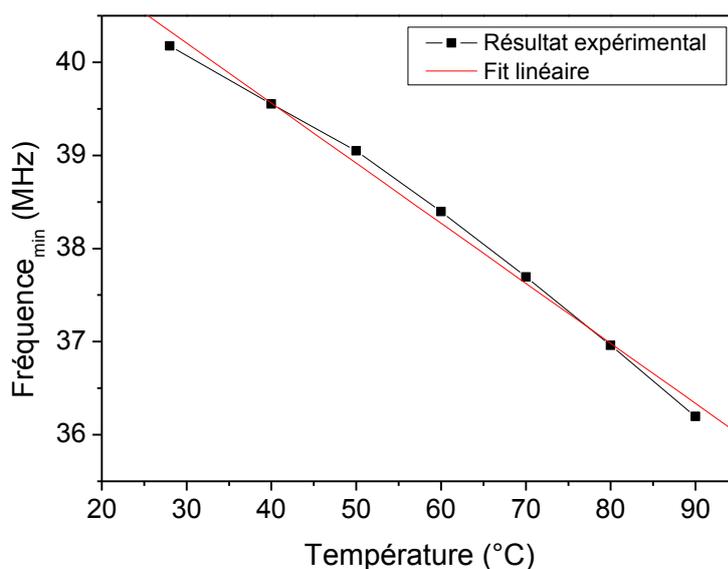


Figure 3.5-5: Evolution de la fréquence minimale en fonction de la température de l'OMR imprimé 6000 µm sur films de P(VDF-TrFE) sur PET.

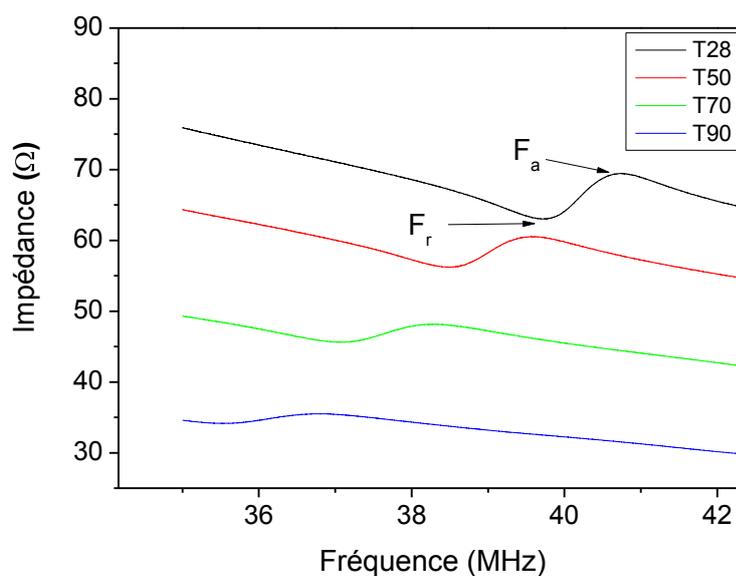


Figure 3.5-6: Spectre d'impédance en fonction de la température de l'OMR imprimé 6000 µm sur films de P(VDF-TrFE) sur PET.

L'évolution du spectre d'impédance en fonction de la température est présentée dans la figure 3.5-6. Les spectres d'impédance sont caractérisés par une fréquence de résonance (F_r) et d'antirésonance (F_a). A partir des celles-ci, on peut déterminer la bande relative de fréquence $(F_a - F_r)/F_a$ qui permet de remonter aux valeurs du couplage électromécanique K^2 et du facteur de qualité Q .

Le couplage électromécanique K^2 désigne l'efficacité de la conversion entre l'énergie électrique et acoustique dans les matériaux piézoélectriques. Il peut se calculer directement à partir des fréquences d'anti-résonance et de résonance en utilisant l'équation suivante [10]:

$$K^2 = \frac{\pi F_r}{2 F_a} \tan\left(\frac{\pi F_a - F_r}{2 F_a}\right) \quad (\text{Equation 3.5.2-2})$$

Le facteur de qualité Q est défini comme le rapport de la bande passante à la fréquence centrale du résonateur. Plus le facteur de qualité est élevé, plus le filtre est sélectif.

Les facteurs de qualité sont calculés à partir des valeurs de fréquence de résonance (Q_r) ou d'anti-résonance (Q_a) respectivement, par équation suivante :

$$Q_i = \left(\frac{F_i}{F_a - F_r}\right), \quad i = r \text{ ou } a \quad (\text{Equation 3.5.2-3})$$

L'évolution de la bande relative de fréquence et du coefficient de couplage électromécanique K^2 en fonction de la température sont présentées respectivement dans les figures 3.5-7 et 3.5-8. Le coefficient K^2 du copolymère P(VDF-TrFE) 70/30 à température ambiante (28°C) est de 5.9 %. Notons que cette valeur est très proche de celle de l'AlN (6%) et du ZnO (7.5%) [13]. Il augmente quasi-linéairement avec la température et atteint une valeur de 8.5 % à 90°C.

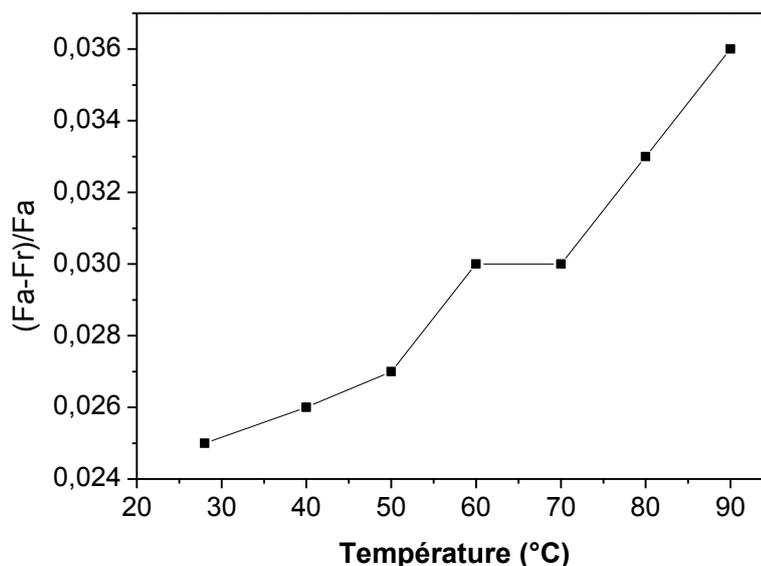


Figure 3.5-7: Evolution de la bande relative de fréquence avec l'augmentation de la température de l'OMR imprimé 6000 µm sur films de P(VDF-TrFE) sur PET.

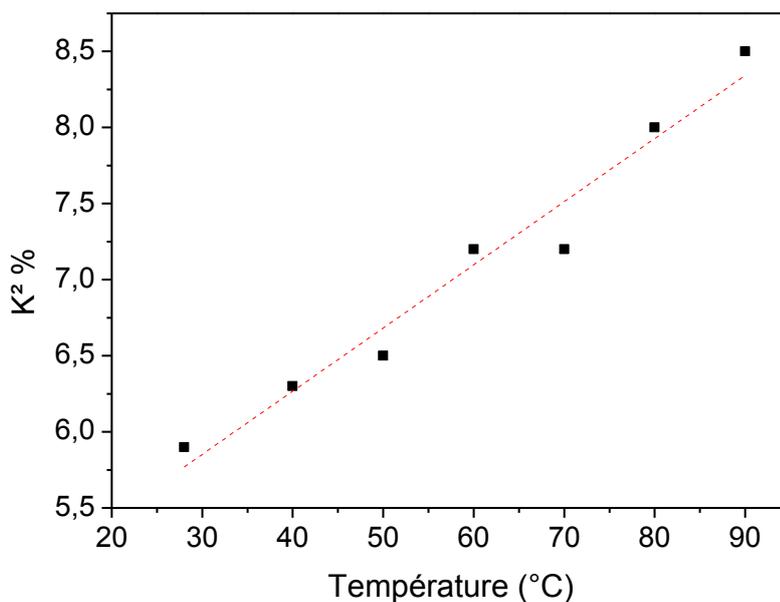


Figure 3.5-8: Evolution du coefficient de couplage électromécanique K^2 en fonction de la température de l'OMR imprimé 6000 μm sur films de P(VDF-TrFE) sur PET.

On observe une diminution quasi-linéaire du facteur de qualité fonction de la température dans les deux cas (fig. 3.5-9). Ce résultat correspond à la décroissance de l'intensité du signal avec l'augmentation de la température (fig 3.5-4).

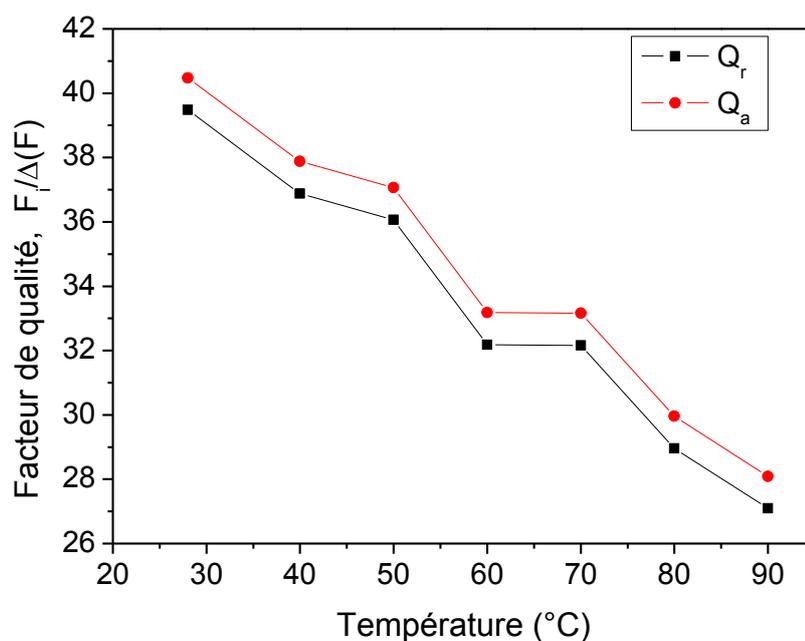


Figure 3.5-9: Evolution du facteur de qualité Q_i en fonction de la température de l'OMR imprimé 6000 μm sur films de P(VDF-TrFE) sur PET.

3.5.2.2 Résonateurs à modes supérieurs gravés par lithographie sur les films sur PET

La figure 3.5-10 montre la réponse fréquentielle d'un OMR de 300 μm de largeur gravé par photolithographie sur films de P(VDF-TrFE) sur substrat PET. La sensibilité du dispositif à la température est observée par la diminution de la fréquence de résonance avec l'augmentation de la température. L'écart fréquentiel calculé est d'environ 8.4 MHz. L'utilisation des OMRs micrométriques gravés permet d'atteindre une miniaturisation des capteurs.

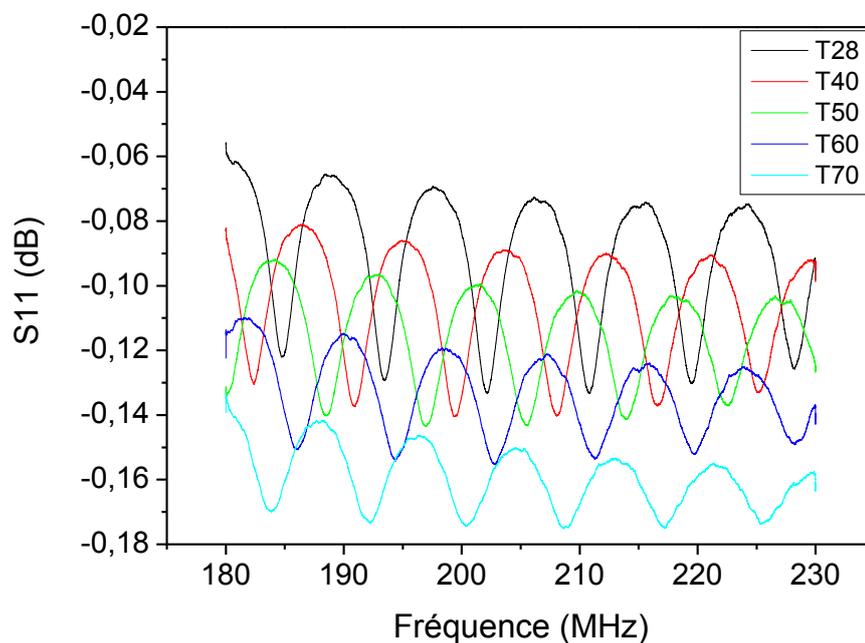


Figure 3.5-10: Evolution du spectre S11 en fonction de la température de l'OMR ayant une taille de 300 μm gravé par lithographie sur un film de P(VDF-TrFE) de 4.4 μm d'épaisseur sur PET.

3.5.3 Dispositifs à ondes acoustiques de surface

3.5.3.1 Dispositifs sur les films autosupportés

La fréquence de résonance du filtre, si elle est présente, est de très faible intensité, sa caractérisation est ainsi compliquée. Plusieurs spectres ont été enregistrés sur plusieurs natures de films (avec ou sans les nanoparticules, différentes épaisseurs, différentes longueurs d'onde, différentes températures). Le pic se trouvant à 26 MHz, qui n'est pas

modifié avec différentes longueurs d'onde, trouve peut-être son origine dans la résonance d'impédance électrique (fig. 3.5-11). Aucun pic de la fréquence de résonance du filtre n'est observé. Cette absence peut être due aux propriétés intrinsèques des matériaux polymères (faible rigidité, comportement viscoélastique) qui absorbent la plupart des ondes acoustiques de surface. En plus la forte rugosité de surface et l'irrégularité de l'épaisseur empêchent la propagation efficace des ondes jusqu'aux IDTs récepteur.

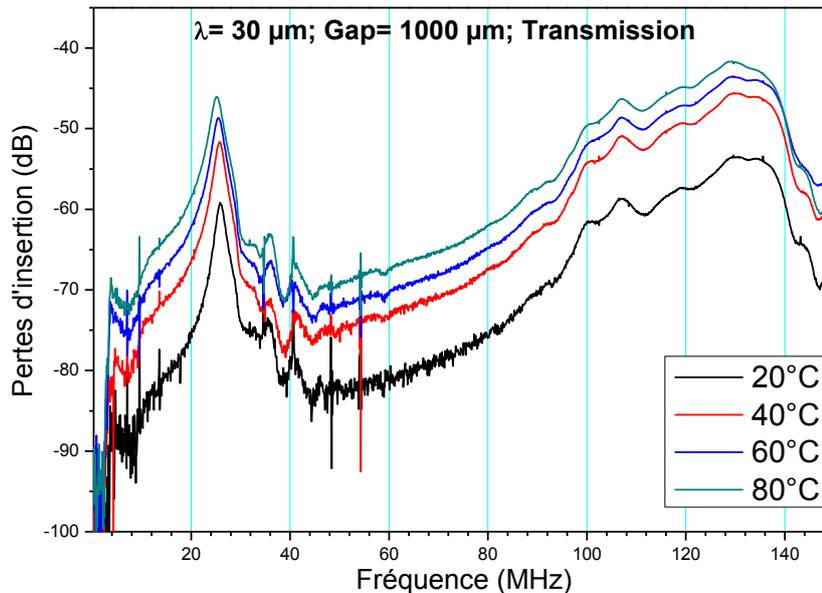


Figure 3.5-11 : Spectres en transmission d'un SAW sur films de P(VDF-TrFE) autosupporté à différentes températures.

3.5.3.2 Dispositifs sur les films sur les substrats

Les spectres en transmission et réflexion des SAW sur films de P(VDF-TrFE) avec et sans nanoparticules sur les substrats Si ou PET sont présentés dans les figures 3.5-12 – 3.5-15. Plusieurs pics sont observés sur cette structure multicouche. Ces pics varient avec les variations de la température, cependant ils ne varient pas avec les différentes longueurs d'onde (λ). Notons que des spectres similaires ont été enregistrés dans la littérature pour les filtres SAW de 30 MHz sur ST-quartz (fig. 3.5-16) [16].

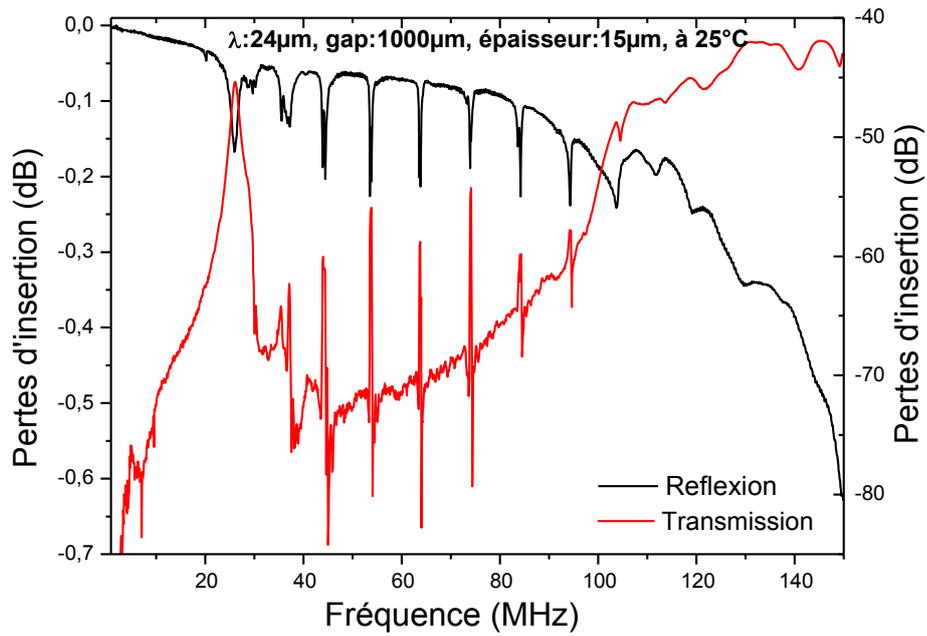


Figure 3.5-12: Spectres en transmission et réflexion d'un SAW sur une couche nanocomposite chargée 5 wt.% de ZnOII sur Si.

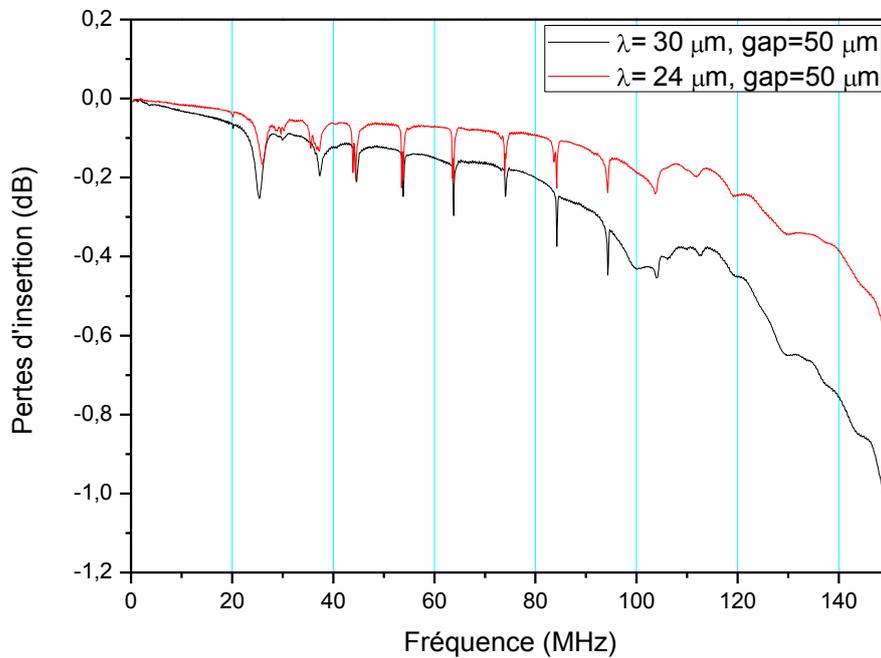


Figure 3.5-13: Spectres en réflexion des SAWs à différentes longueurs d'onde (λ) sur une couche nanocomposite chargée 5 wt.% de ZnOII sur Si.

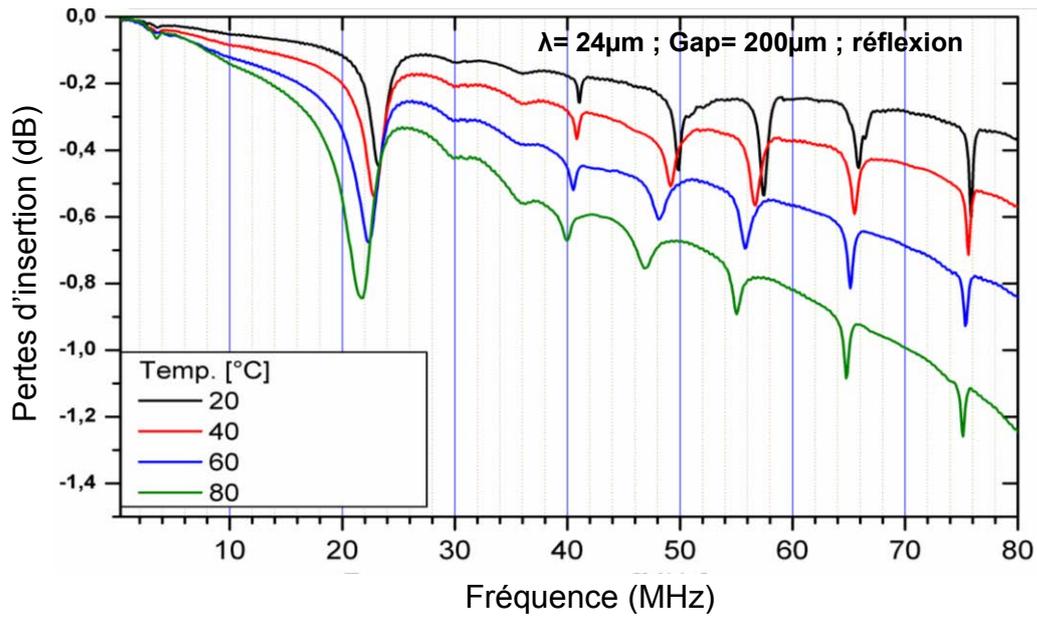


Figure 3.5-14: Spectre en réflexion d'un SAW sur une couche de P(VDF-TrFE) sur Si.

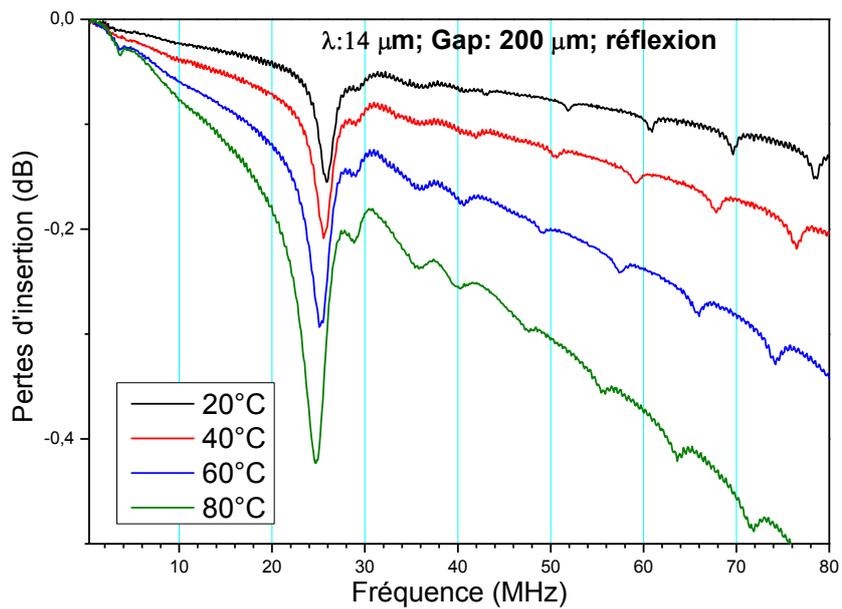


Figure 3.5-15: Spectres en réflexion d'un SAW sur une couche nanocomposite chargée à 10 wt.% de ZnO/II sur PET.

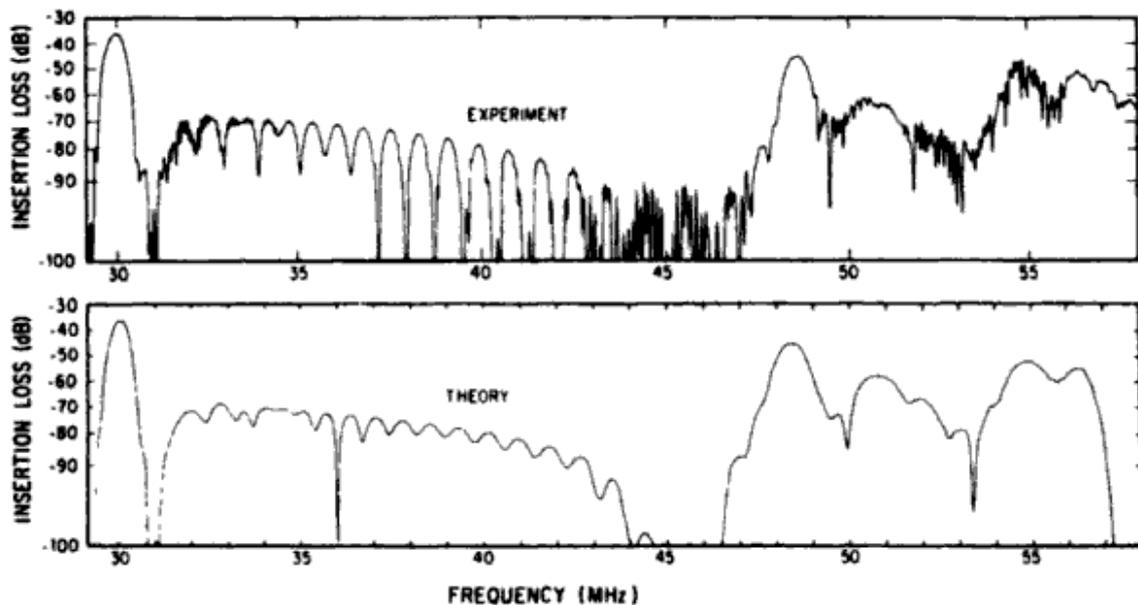


Figure 3.5-16: Le graphique supérieur présente la réponse expérimentale en fréquence du filtre SAW de 30 MHz sur ST-quartz. L'épaisseur de quartz est d'environ $24 \lambda_0$. Le graphique inférieur présente la réponse théorique. Extraite de [16]

Les électrodes IDTs excitées peuvent générer des ondes acoustiques de surface et aussi de volume (fig. 3.5-17). Les ondes de volume indésirables peuvent se propager dans toutes les directions dans le corps de la couche piézoélectrique. Celles-ci arrivant vers les IDTs récepteurs en plus des ondes de surface peuvent causer des distorsions de la réponse des ondes acoustiques de surface souhaitée [16].

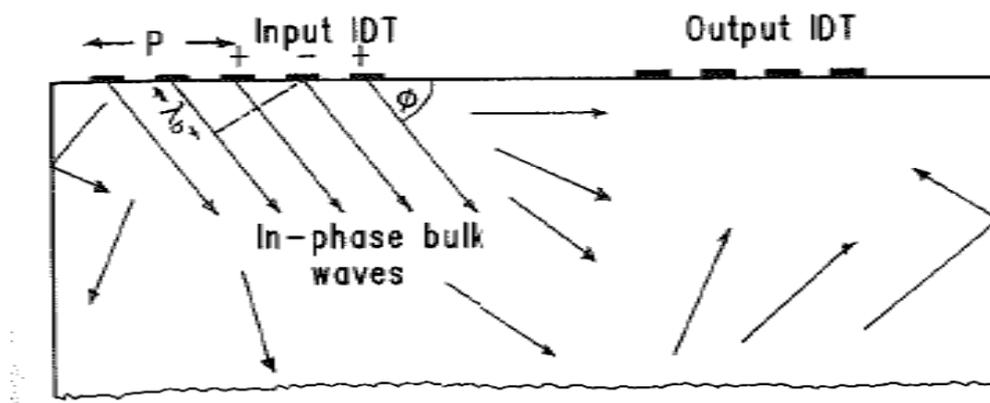


Figure 3.5-17: Représentation schématique des ondes acoustiques de volume dans des SAWs.

Cependant, ce type de structure multicouche peut très bien fonctionner comme des OMRs. L'écart fréquentiel (Δf) du dispositif sur le substrat PET est de 8.8 MHz, ce qui est en bon accord avec la valeur de l'OMR correspondant.

3.6 Conclusions

Nous avons développé les procédures spécifiques pour réaliser des dispositifs microstructurés sur des matériaux mous de polymère par photolithographie. Par les protocoles que nous avons mis en place, les dispositifs sont désormais obtenus avec une bonne régularité aussi bien sur films autosupportés que sur films minces, sur différents types de substrats souples et rigides, avec une résolution proche du micromètre.

Nous avons élaboré et testé des dispositifs à ondes acoustiques de surface et à ondes de volume à base de P(VDF-TrFE). Nous n'avons pas identifié de fréquence de résonance caractéristique des ondes de surface, à cause de leur trop faible propagation dans le film polymère et de la perturbation des ondes de volume. En revanche, les dispositifs à ondes de volume présentent pour leur part des résultats très encourageants. En effet, nous avons pu relever un coefficient de couplage électromécanique et un TCF élevés, révélant ainsi un réel potentiel d'utilisation pour des capteurs de température performants et à haute précision pour les applications biologiques. C'est probablement dans cette configuration que réside l'avenir des polymères piézoélectriques, nanocomposites ou non, dans le domaine des microdispositifs et des microsystèmes.

Références

1. Bauer, S. and F. Bauer, *Piezoelectric Polymers and Their Applications*, in *Piezoelectricity Evolution and Future of a Technology*, W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, Editors. 2008, Springer Berlin Heidelberg. p. 157-177.
2. Zirkl, M., et al., *An All-Printed Ferroelectric Active Matrix Sensor Network Based on Only Five Functional Materials Forming a Touchless Control Interface*. *Advanced Materials*, 2011. **23**(18): p. 2069-2074.
3. Benech, P., M. Dali-Ali, and J.P. Keradec, *Characterization of material versus temperature using P(VDF-TrFE) SAW transducers*. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, 2000. **49**(6): p. 1264-1266.
4. Roh, Y., V.V. Varadan, and V.K. Varadan, *Characterization of all the elastic, dielectric, and piezoelectric constants of uniaxially oriented poled PVDF films*. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 2002. **49**(6): p. 836-847.
5. Bellan, F., et al., *A new design and manufacturing process for embedded Lamb waves interdigital transducers based on piezopolymer film*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2005. **123–124**(0): p. 379-387.
6. Capineri, L., et al., *Design criteria and manufacturing technology of piezo-polymer transducer arrays for acoustic guided waves detection*, in *2002 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, Vols 1 and 2*, D.E. Yuhas and S.C. Schneider, Editors. 2002, New York. p. 857-860.
7. Preethichandra, D.M.G. and K. Kaneto, *Bending Curvature Measurement Using a SAW Sensor Fabricated on a Polyvinylidene Difluoride (PVDF) Substrate*, 2005: Palmerston North, New Zealand. p. 594-597.
8. Preethichandra, D.M.G. and K. Kaneto, *SAW Sensor Network Fabricated on a Polyvinylidene Difluoride (PVDF) Substrate for Dynamic Surface Profile Sensing*. *Sensors Journal, IEEE*, 2007. **7**(5): p. 646-649.
9. Graz, I., et al., *Flexible active-matrix cells with selectively poled bifunctional polymer-ceramic nanocomposite for pressure and temperature sensing skin*. *Journal of Applied Physics*, 2009. **106**(3): p. 034503.
10. Royer, D. and E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides, Tome 2: génération, interaction acousto-optique, applications*1999: Masson. 410.

11. Steichen, W. and S. Ballandras, *Composants acoustiques utilisés pour le filtrage - Revue des différentes technologies - Revue des différentes technologies* Technique de l'ingénieur, 2008. **E2000**: p. 28.
12. William, S. and B. Sylvain, *Composants acoustiques utilisés pour le filtrage - Revue des différentes technologies - Revue des différentes technologies* ed. Technique de l'ingénieur 2008.
13. Lakin, K.M., *Thin film resonators and high frequency filters*. TFR Technologies, Inc., (Jun. 1, 2001), 2001: p. 1-18.
14. Royer, D. and E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides, Tome 1: propagation libre et guidée* 1996: Masson. 328.
15. Morgan, D.P., *Surface Acoustic Wave Filters: With Applications to Electronic Communications and Signal Processing* 2007: Academic Press.
16. Campbel, C., *Surface acoustic wave devices for mobile and wireless communications* 1998.
17. Ballantine, D.S., *Acoustic wave sensors: theory, design, and physico-chemical applications* 1997: Academic Press.
18. Dissanayake, D., *Acoustic Waves* 2010: Sciyo. 434.
19. Gaura, E., R. Newman, and M. Kraft, *Smart MEMS and sensor systems* 2006: Imperial College Press. 539.
20. Freudenberg, J., et al., *A contactless surface acoustic wave biosensor*. *Biosensors and Bioelectronics*, 1999. **14**(4): p. 423-425.
21. Länge, K., B.E. Rapp, and M. Rapp, *Surface acoustic wave biosensors: a review*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008. **391**(5): p. 1509-1519.
22. De Labachellerie, M., *Techniques de fabrication des microsystèmes 1 : structures et microsystèmes électromécaniques en couches minces*. *Microsystèmes*, ed. EGEM 2004: lavoisier. 326.
23. *Méthode de plaquage temporaire de substrats souples pour les microtechnologies*, in <http://ceres.univ-lorraine.fr/sites/ceres.univ-lorraine.fr/files/documents/digitalAssets/Plaquage.gif>.
24. Fedosov, S.N., et al., *Application of Corona Discharge for Poling Ferroelectric and Nonlinear Optical Polymers*. arXiv:0705.0177, 2007.

25. Giacometti, J.A., S. Fedosov, and M.M. Costa, *Corona charging of polymers: recent advances on constant current charging*. Brazilian journal of physics, 1999. **29**(2): p. 269-279.
26. Novikov, G. and A. Smirnov, *Electrically active centers of capture of charge carriers and electret effect in polymeric dielectrics and mica*. Russian Electrical Engineering, 2010. **81**(10): p. 533-537.
27. Qiu, X., *Patterned piezo-, pyro-, and ferroelectricity of poled polymer electrets*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(1): p. 011101.

Conclusions générales et perspectives

“The compound annual growth rate (CAGR) of printed and flexible sensors will be 22% over the next ten years. In the main, printed and flexible sensors are creating new markets using their unique advantages of flexibility, area and functionality.”

H. Igbenehi et R. Das, 2012 [1]

De récentes revues soulignent l'importance et le besoin croissants de capteurs souples, de mise en forme aisée et bon marché [1-3], avec des propriétés ajustées en particulier par la combinaison de composés organiques et inorganiques. La mise au point récente de procédés de synthèse de nanomatériaux de structure non-centrosymétrique, notamment au sein même de notre projet, ouvre par ailleurs de nombreuses perspectives de combinaisons de propriétés entre ces composés. Les propriétés piézoélectriques ou d'optique non linéaire des nanoparticules de niobate de lithium, par exemple, sont appelées à être exploitées dans des films souples à matrice polymère apportant elle-même ses propriétés spécifiques.

Au cours de ces trois années de thèse nous avons mis en évidence la pertinence des nanocomposites pour les capteurs, par exemple dans le domaine de la mesure de température et de déformation. Les matériaux polymères nanocomposites offrent en effet une excellente souplesse et nous avons montré que l'apport des particules permettait de renforcer la matrice dans des proportions importantes tout en gardant les propriétés piézoélectriques intactes voire renforcées.

L'objectif de cette thèse portait sur le développement de nanocomposites à matrice de copolymère P(VDF-TrFE), chargés en nanoparticules de différentes natures, en particulier piézoélectriques de niobate de lithium (LiNbO_3) et d'oxyde de zinc (ZnO). Il supposait principalement la mise au point de procédés reproductibles d'incorporation des particules dans la matrice et la mise en forme d'un matériau fonctionnel, et de ce point de vue l'objectif a été largement atteint. Nous avons de plus fabriqué nos premiers microsystèmes sur ces films souples en élaborant un savoir-faire unique en termes de qualité de réalisation et de résolution en photolithographie optique sur films souples. Les réponses en ondes de volume sur les premiers dispositifs sont encourageantes et confirment les propriétés piézoélectriques mesurées par piézométrie.

Au cours de notre thèse, après une campagne d'essais volumineuse, nous avons pu déterminer le procédé de fabrication le plus adapté pour l'incorporation des particules au sein de la matrice. Les protocoles définis lors de cette étape ont été adaptés à la finalité du projet, c'est-à-dire à l'incorporation de ces particules dans la matrice choisie pour l'étude.

Nous avons choisi l'incorporation directe dans la matrice de particules non fonctionnalisées, afin notamment d'éviter ou de minimiser les difficultés de claquage lors de l'étape de polarisation. Ce choix a été mûri après de nombreux essais et une étude bibliographique abondante.

De nos jours, l'ultrasonication est connue comme un moyen effectif pour disperser des particules de manière homogène dans un liquide. Il s'agit d'une technique propre ne laissant pas d'impureté dans la solution et ne modifiant pas la régularité de la forme des particules (à l'inverse du broyeur à billes). Cependant, l'utilisation de l'irradiation ultrasonique est arbitraire car aucune étude systématique n'a été publiée à ce jour, à notre connaissance. Nous avons montré un optimum de la puissance de sonification, au-delà de laquelle la rupture des clusters n'est plus améliorée avec au contraire un risque de réagglomération lors d'une ultrasonification prolongée. Cependant, comme pour toutes les autres techniques de dispersion mécaniques actuellement disponibles (broyeurs à billes, systèmes rotor-stator, systèmes à haute pression, ...), les agglomérats sont réduits en agrégats « durs » qui ne peuvent pas être réduits en nanoparticules individuelles.

Nous avons ensuite décrit les études sur la mise en forme du matériau qui ont conduit à obtenir des films minces dont l'épaisseur contrôlée va de la centaine de nanomètres à plusieurs centaines de microns, et sur leur polarisation. Concernant ces deux étapes majeures nous avons également dû tester différentes méthodes. Pour déposer les couches minces, plusieurs méthodes peuvent en effet être employées selon la qualité du film (rugosité de surface etc...) imposée par l'application. Les deux techniques choisies dans cette étude sont le spin coating et l'enduction, pour lesquelles des études systématiques ont été entreprises. Le succès de cette partie du travail résulte d'une optimisation des deux approches conduisant à un recouvrement en termes d'épaisseur et de qualité des échantillons ainsi réalisés mais également dans l'obtention dans les deux cas de figure de films polarisés, par la transposition de méthodes de polarisation « dynamique-contact » développées par notre partenaire PIEZOTECH SAS et par le développement en parallèle de notre propre dispositif expérimental par décharge Corona au sein de l'IJL.

La qualité de la dispersion des nanoparticules dans le nanocomposite a été qualifiée par MET ou MEB, à différentes étapes de l'élaboration du matériau. Ce travail a finalement permis d'atteindre une très bonne homogénéité puisqu'elle autorise la polarisation de films sous application de champs électriques intenses, chose impossible avec des films de faible qualité de dispersion en raison des claquages intervenants dans les zones inhomogènes par effet de pointe ou dus à la porosité des films.

Ce sont les nombreuses caractérisations utilisées pour déterminer les propriétés des échantillons obtenus qui nous ont permis de faire évoluer les conditions d'élaboration pour obtenir une meilleure dispersion, une meilleure incorporation des particules et par voie de conséquence des propriétés plus intéressantes. Nous avons notamment travaillé sur les notions de renfort mécanique, de combinaisons de propriétés tout en nous attachant à ne pas dégrader les autres propriétés du matériau. Ceci a pu être possible par un souci constant

de compréhension des mécanismes mis en jeu dans les diverses étapes de réalisation des nanocomposites ainsi que de leurs applications finales dans des micro-systèmes.

Dans la dernière partie, nous avons décrit le travail réalisé en salle blanche autour des microtechnologies sur ces films polymères nanocomposites. Des dispositifs microstructurés à ondes acoustiques de volume et de surface, ont été réalisés par photolithographie avec différents types de films (autosupportés, sur substrats souples et rigides) tout en conservant les activités piézoélectriques. Les procédures de caractérisation des dispositifs ont été détaillées et les propriétés électro-acoustiques des matériaux exploitées.

Un certain nombre d'avancées scientifiques et technologiques ont été obtenues grâce à ce travail de thèse. En particulier, nous avons montré que :

- Le temps d'irradiation acoustique pour la dispersion peut être considérablement optimisé, réduit de quelques heures à quelques minutes en contrôlant la température, ce qui réduit du coup la dégradation ultrasonique des matières organiques et permet en conséquence la dispersion directe dans des solutions polymériques de P(VDF-TrFE) sans réduire les propriétés de la matrice.
- Les surfactants peuvent stabiliser les NPs mais dans certains cas créer des ponts matériels entre elles et favoriser la réagglomération voire provoquer la floculation. Lorsque les NPs sont stabilisées, on peut atteindre systématiquement la taille minimale des agrégats quel que soit le milieu. Les protocoles de dispersion en milieux très dilués sont donc transposables qualitativement à des solutions concentrées.
- Le P(VDF-TrFE) peut être directement utilisé comme surfactant dans son milieu solvant, ce qui permet de disperser directement les NPs dans la solution polymérique sans autre tensio-actif: ceci a été vérifié pour toutes les NPs d'oxydes que l'on a utilisées
- Des films d'épaisseurs contrôlées entre 0.1 μm et 100 μm de P(VDF-TrFE) chargés jusqu'à 10 % en masse de NPs peuvent être réalisés par spin-coating ou enduction, avec une qualité de surface adaptée aux micro-technologies.
- La morphologie de la matrice copolymère est peu affectée par les nanoparticules d'oxyde. Les clusters de nanoparticules sont dispersés de façon assez homogène dans la matrice copolymère. Aucune séparation de phase ni aucune décohésion n'est observée.
- La phase cristalline piézoélectrique et le taux de cristallinité du P(VDF-TrFE) sont préservés au moins jusqu'à 10 % en masse de nanocharges. Ainsi, les films nanocomposites qui incorporent toutes sortes de nanoparticules piézoélectriques ou non-piézoélectriques peuvent garder des propriétés piézoélectriques élevées.
- La température de fusion (T_f), la température de Curie (T_c) et la température de transition vitreuse sont aussi préservées.

- Les propriétés mécaniques peuvent être renforcées jusqu'à 30 % à 10 % en masse d' Al_2O_3 ou de ZnO. Les constantes élastiques augmentent par ailleurs avec la diminution de la taille des clusters de nanoparticules.
- Les films nanocomposites qui incorporent toutes sortes de nanoparticules piézoélectriques ou non-piézoélectriques présentent des propriétés piézoélectriques élevées, au moins équivalente au copolymère seul. Cette conservation permet d'envisager à la fabrication des nanocomposites multifonctionnels possédant une activité piézoélectrique et optique non linéaire apportée par les nanoparticules de ZnO et de LiNbO_3 .
- Les films déposés sur substrat ou autosupportés, chargés jusqu'à 10 % en masse de nanoparticules, peuvent être polarisés avec succès par corona sans contact. Ceci permet de polariser aussi des micro-dispositifs avec électrodes supérieures, ce qui est une avancée technologique très importante.
- La technique de plaquage des films souples pour la microtechnologie, « savoir-faire secret » déposé à l'Université de Lorraine qui a fait l'objet d'une Offre de Transfert Technologique de l'UL pendant notre thèse, permet de réaliser avec succès des micro-dispositifs sur les films polymères flexibles autosupportés ou sur substrats souples.
- Le procédé de photolithographie a été adapté à la réalisation des dispositifs de taille micrométrique sur films souples, en particulier sur des films à matrice P(VDF-TrFE). Ceci ouvrira également d'autres applications que les SAW et les BAW, qui nécessitent des motifs fins.
- Les valeurs observées du coefficient de couplage électromécanique et de TCF des films de P(VDF-TrFE)/NPs permettent d'envisager la réalisation de capteurs de température de grande performance et de haute précision de mesure.



Transducteurs interdigités sur les polymères flexibles

Au cours de ce travail de thèse nous avons œuvré à l'ouverture de plusieurs verrous technologiques pour l'élaboration de ces nanocomposites et nous avons pu apporter une partie des clefs nécessaires à l'achèvement d'un tel projet.

Comme indiqué en introduction, le verrou technologique de la synthèse de nanoparticules piézoélectriques de taille nanométrique (typiquement inférieure à 30nm) a été ouvert au cours de notre thèse chez nos partenaires du SOR/SRSMC, laboratoire de

chimie spécialisé dans l'élaboration de nanoparticules métalliques et d'oxydes. Nous avons en effet pu réaliser des nanoparticules de LN de phase cristallographique R3c non-centrosymétrique avec des tailles pouvant descendre jusqu'à 6nm. Nous avons pour notre part œuvré à la compréhension des protocoles de fabrication des nanoparticules d'oxydes possédant la structure et la stœchiométrie adéquates afin qu'elles présentent les propriétés désirées, et notre contribution directe a plus particulièrement porté, dans cette partie, sur la caractérisation de ces particules.

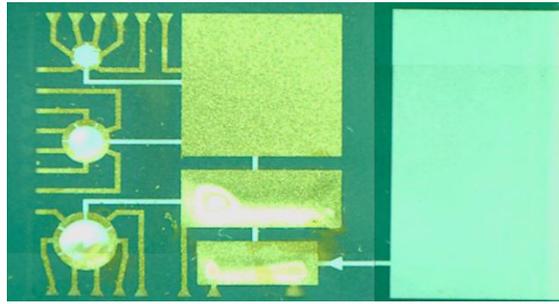
Nous avons par ailleurs été confrontés à deux verrous technologiques majeurs, évoqués en introduction et bien connus de la communauté scientifique s'intéressant aux nanomatériaux - et aux nanomatériaux polaires en particulier.

Le premier concerne la dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice polymère, qui est une gageure dès lors que l'on part de poudres sèches. Nous avons pour cela étudié de manière systématique la dispersion par ultrasonication en faisant varier les paramètres de durée, de PH, de nature du solvant, de mode d'ultrasonication. Comme nous l'avons montré dans ce manuscrit, nous avons réussi à optimiser ces paramètres en essayant de mieux comprendre les mécanismes physiques impliqués dans les processus de désagglomération et de réagglomération intrinsèques à ce mode de dispersion.

Le second est l'orientation individuelle de ces nanoparticules dans la matrice. Nous étions dans un premier temps partis de l'idée de polariser les particules dans la matrice en appliquant un champ électrique supérieur au champ coercitif des particules permettant ainsi d'inverser la polarisation rémanente de ces particules dont l'axe aurait été inversé par rapport au champ appliqué. Ceci nous aurait permis d'obtenir une polarisation rémanente dans les nanoparticules non nulle. Cette voie n'a pas été poursuivie pour deux raisons: le trop grand nombre d'agrégats constitués de plusieurs nanoparticules de polarisations aléatoires ne peut être polarisé par cette méthode et la faiblesse du champ résiduel dans les nanoparticules due à un écrêtage de ce champ par la matrice polymère. Nous travaillons à présent sur une autre méthode consistant à polariser dans un premier temps les particules par application de champ électrique par corona à température élevée, où la matrice est ramollie, proche de la température de Curie du P(VDF-TrFE). Puis, une fois la matrice figée, polarisation de cette dernière par l'une ou l'autre des méthodes présentées dans ce manuscrit.

A court terme le savoir-faire développé dans le cadre de notre travail de thèse pourra être appliqué par exemple à la réalisation de capteur de vibration sur une membrane nanocomposite piézoélectrique, développé pour un outil d'assistance à la chirurgie de l'oreille interne. Cet outil permettra de suivre la bonne transmission du signal entre les osselets. Son développement est au centre d'une collaboration engagée au cours de notre thèse avec le laboratoire TIMA à Grenoble et la société SD Médical à Frouard en Lorraine, collaboration qui fait l'objet d'un dépôt de projet ANR TECSAN au printemps 2012. L'objectif pour notre équipe actuelle sera de développer une matrice de micro-jauges de déformation sur une membrane nanocomposite piézoélectrique, vibrant par contact avec les osselets.

Pour réaliser cet objectif les principales approches technologiques ont été mises au point pendant la thèse.



Electrodes structurées par lithographie UV sur les membranes nanocomposites avec des masques souples fournis par TIMA.

Une autre collaboration a été engagée pendant notre thèse avec le Biopôle de Nancy (Laboratoire "Physiopathologie, Pharmacologie et ingénierie articulaire", UMR CNRS 7561, Faculté de Médecine de Nancy) dans laquelle nos films nanocomposites piézoélectriques sont utilisés comme support de cellules vivantes. L'objectif ici est de tester la possibilité d'une différenciation cellulaire de cellules souches mésenchymateuses par une excitation électrique et acoustique induite par le film piézoélectrique. Une première phase du projet, financée par l'Action Interdisciplinaire de Recherche du CNRS (Interface Physique-chimie-Biologie), a déjà montré la biocompatibilité du polymère nanocomposite P(VDF-TrFE)/ZnO, ouvrant la voie à de nombreuses applications biomédicales.



Systèmes sur P(VDF-TrFE)/ZnO 5 wt.% pour exciter des cellules souches dans des puits de culture

A plus long terme c'est l'ensemble du domaine de la fabrication des nanocomposites hybrides à matrice polymère qui bénéficiera de ces développements. En effet, par les études

systematiques qui sont présentées dans ce manuscrit, nous donnons en fonction des objectifs (type de nanoparticules et mise en forme finale désirée) les lignes directrices qui peuvent être suivies pour optimiser la durée du développement d'un procédé de dispersion, de mise en forme et, dans le cas de matériaux nanocomposites hybrides à matrice polymère pour des applications piézoélectriques et/ou optiques, de polarisation de ces matériaux.

Il reste cependant beaucoup à faire dans le domaine. Par exemple, certains points méritent encore d'être éclaircis ou explorés. Nous n'avons pas mis en évidence de changement morphologique et/ou de degré de cristallinité majeurs par l'introduction de nanoparticules. Ceci est un bon résultat en soi car il permet de conserver les propriétés intrinsèques du matériau en lui en conférant d'autres mais il serait intéressant de s'attacher à trouver des particules qui permettent d'augmenter le taux de cristallinité ou même, pour les copolymères à différents ratios de VDF, de favoriser une phase par rapport à une autre, dans l'objectif d'améliorer les propriétés des matériaux et de mieux comprendre les processus complexes de leur élaboration.

Enfin, un grand travail sur la caractérisation et l'élaboration d'autres dispositifs sur les nanocomposites polymères hybrides doit se poursuivre, en particulier sur l'effet des nanoparticules sur la performance des dispositifs souples. La fabrication des OMR par l'imprimante jet d'encre vont par ailleurs continuer, en coopération avec nos partenariats industriels, dans l'objectif de développer de produits finis industrialisables et commercialisables.

Références

1. Igbenehi, H. and R. Das, *Printed and Flexible Sensors 2012-2022 Forecasts, Players and Opportunities*, 2012. p. 136.
2. Das, R. and P. Harrop, *Imprimés, organiques et flexible prévisions Electronique, Lecteurs et opportunités 2012-2022*, 2012. p. 306.
3. Harrop, P., *L'électronique élastique arrive sur le marché*, 2012. p. 185.

Annexe 1. Calcul de la concentration de nanoparticules dans les solutions de P(VDF-TrFE)/MEK

Dans cette partie, on va calculer la concentration nécessaire de nanoparticules (en mg/ml) du MEK pour préparer les nanocomposites P(VDF-TrFE)/NPs 10 et 20 % en masse à partir des solutions de P(VDF-TrFE) à 14 % en masse dans MEK.

M_{14} g d'une solution de P(VDF-TrFE) à 14 % en masse dans MEK comprend $(M_{14} \cdot 86/100)$ g de MEK et $(M_{14} \cdot 14/100)$ g de P(VDF-TrFE). La quantité de NPs (m_{NPs}) nécessaire pour préparer les nanocomposites P(VDF-TrFE)/NPs 10 % en masse est :

$$m_{NPs} = M_{14} \frac{14}{100} \frac{10}{90}$$

La densité de MEK est de 0.8050 g/ml. Le volume du MEK (V_{MEK}) dans la solution est :

$$V_{MEK} = \frac{\text{la masse du MEK}}{\text{la densité du MEK}} = \frac{M_{14} \frac{86}{100}}{0.8050}$$

Donc, la concentration (C) de NPs (en mg/ml) du MEK nécessaire est calculée comme suit :

$$C = \frac{m_{NPs}}{V_{MEK}} = \frac{M_{14} \frac{14}{100} \frac{10}{90}}{\frac{M_{14} \frac{86}{100}}{0.8050}} = 0.0146 \text{ g/ml} = 14.6 \text{ mg/ml}$$

Annexe 2. Polarisation les films nanocomposites à base de P(VDF-TrFE) par corona

La polarisation par corona (fig. 1) consiste à appliquer une forte tension (~ 10 à 20 kV) sur une pointe ou un fil dans le but d'ioniser l'air et de créer des charges libres. Ces dernières vont être déposées sur l'échantillon relié à la masse. Dans le cas d'une pointe, on introduit entre celle-ci et l'échantillon une grille servant de drain qui homogénéise la densité de charge pour avoir une polarisation régulière de l'échantillon. Le rôle des résistances est de limiter et surtout de réguler le débit de charge dans la pointe, sans ces résistances on observerait non pas un plasma continu mais des décharges ponctuelles sous forme d'éclairs.

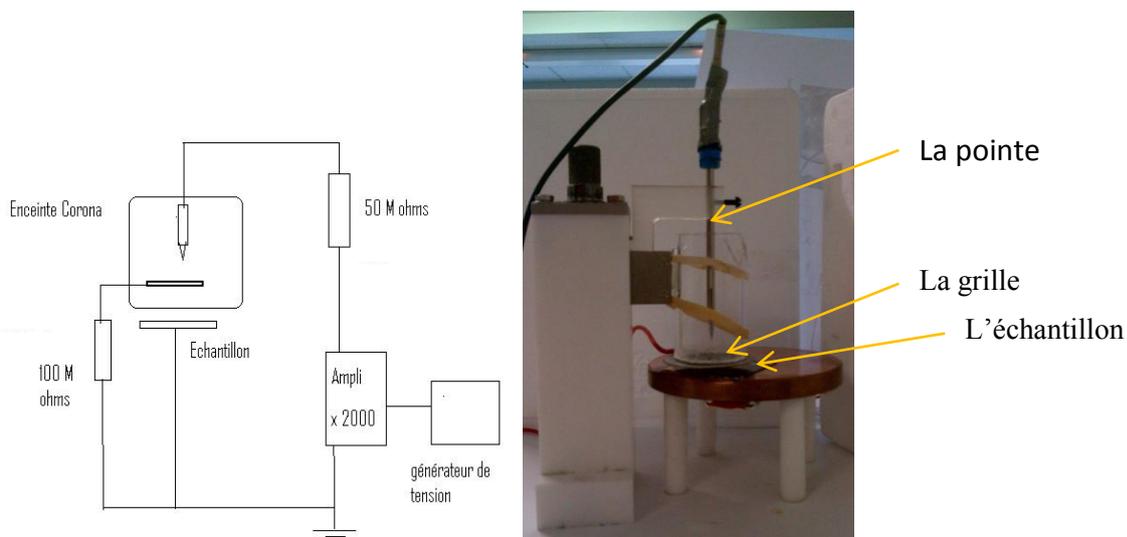


Figure 1: Représentation schématique du montage (à gauche) et montage expérimental (à droite) pour la polarisation par corona.

Dans notre système, le diamètre de la grille est de $3,5$ cm. Les distances entre la pointe et la grille, et entre la grille et l'échantillon sont optimisées à 1 cm et $0,5$ cm respectivement. L'amplificateur utilisé ne permet pas de dépasser 24 kV (20 kV en théorie). En dessous d'une tension de pointe de 10 kV, aucune polarisation n'a été observée. Lorsque la tension dépasse 14 kV, des arcs électriques destructifs et des marques à la surface de l'échantillon ont été observés. Pour une tension de 13 kV, les arcs et les marques apparaissent en fonction de la température et du taux d'humidité dans l'air car le montage n'est pas en atmosphère contrôlée. Pour des raisons de sécurité vis-à-vis de l'échantillon, les tensions de travail ont été fixées entre 10 et 12 kV (tableau 1).

Tableau 1: Paramètres électriques du montage du corona

Tension générateur (V)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tension amplificateur (kV)	2.04	4	6	8	10	12	14.02	16.02	18.02	24
Tension pointe (kV)	1.83	3.79	5.7	7.4	9.15	10.69	12.02	13.27	14.52	20
Tension grille (V)	-21	-10	-4	40	150	400	500	600	700	800
Courant de la pointe (μA)	4,2	4,2	6	12	17	26,2	40	55	70	80
Courant de la grille (μA)	-0,21	-0,1	-0,04	0,4	1,5	4	5	6	7	8
Courant de charge (μA)	4,41	4,3	6,04	11,6	15,5	22,2	35	49	63	72

La durée de la polarisation va dépendre de l'épaisseur de la couche. Pour des épaisseurs inférieures à 40 μm , le traitement pendant 5 minutes est suffisant pour obtenir les valeurs du coefficient piézoélectrique d_{33} d'environ 25 pC/N (fig. 2).

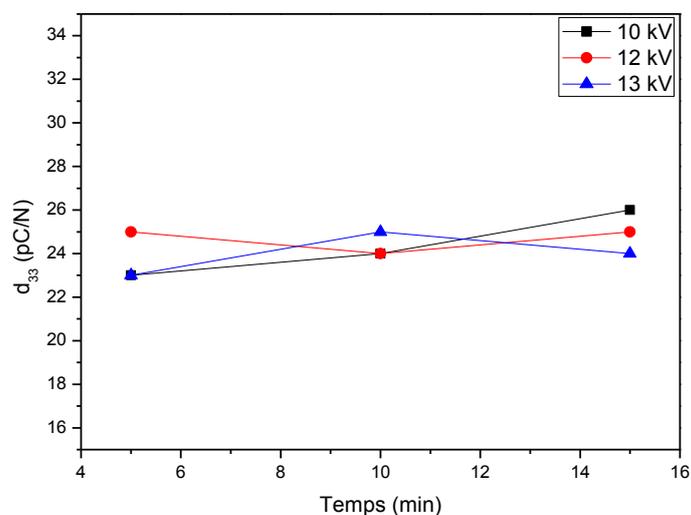


Figure 2: Variation du coefficient piézoélectrique d_{33} d'un film P(VDF-TrFE) $\sim 3 \mu\text{m}$ sur Si en fonction du temps de polarisation pour différentes tensions de pointe.

Résumé:

Les objectifs de ce travail consistent à développer de nouveaux matériaux souples hybrides organiques/inorganiques en vue d'application pour des microsystèmes. Cette étude comprend l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites à matrices polymères ferroélectriques P(VDF-TrFE), matériaux potentiels pour les applications à base de films minces sur substrats, et de différents types de nanoparticules: ZnO, LiNbO₃ (piézoélectriques) et Al₂O₃ (non-piézoélectriques).

Les protocoles de dispersion ultrasoniques des nanoparticules dans des solvants et des solutions polymériques ont été optimisés, afin de disperser de façon homogène des clusters de nanocristaux dans la matrice copolymère. Les films d'épaisseurs contrôlées de 0.1 µm à 100 µm ont été fabriqués par spin-coating et enduction, avec une qualité de surface adaptée aux micro-technologies. L'étude de la morphologie et de la cristallinité de P(VDF-trFE) a montré leur préservation en présence de nanoparticules jusqu'à 10 wt.%. Les nanocomposites gardent ainsi des propriétés piézoélectriques élevées tout en montrant un renforcement allant jusqu'à 30 % des propriétés mécaniques avec 10 wt.% de ZnO ou Al₂O₃. De plus, une augmentation des constantes élastiques avec la diminution de la taille des clusters de nanoparticules a été observée.

Les films nanocomposites sur substrats ou autosupportés chargés jusqu'à 10 %, voire 20 % en masse ont été polarisés avec succès par Corona sans contact. Des protocoles spécifiques pour réaliser des microdispositifs par photolithographie sur films polymères nanocomposites tout en conservant les activités piézoélectriques des matériaux ont été développés. La caractérisation des dispositifs à ondes acoustiques réalisés est aussi présentée.

Mots clés: P(VDF-TrFE), nanoparticules, nanocomposite, propriétés piézoélectriques, dispositifs microstructurés

Preparation of polymeric hybrid nanocomposite films based on P(VDF-TrFE)/nanocrystals, and integration in microstructured devices

Abstract:

The objective of this work is to develop flexible organic/inorganic hybrid materials for application in microsystems. This study included the preparation and characterization of nanocomposites based on ferroelectric polymer matrix P(VDF-TrFE), potential materials for applications based on thin films on substrates, and different types of nanoparticles: ZnO, LiNbO₃ (piezoelectric) and Al₂O₃ (non-piezoelectric).

The protocols of the ultrasonic dispersion of nanoparticles in solvents and polymeric solutions are optimized, allowing dispersing quite homogeneously clusters of nanocrystals in the matrix copolymer. Films of controlled thickness between 0.1 µm and 100 µm were fabricated by spin-coating and doctor blade coating with surface quality suitable for micro-technologies. Morphology and crystallinity of P(VDF-TrFE) are preserved in the presence of up to 10 wt.% of nanoparticles. Thus nanocomposites keep high piezoelectric properties and show an increased up to 30% of the mechanical properties for 10 wt.% ZnO or Al₂O₃. In addition, the increase in elastic constant with decreasing cluster size of nanoparticles was observed.

Nanocomposite films on substrates or free-standing filled up to 20 wt.% were successfully polarized by corona without contact. Specific procedures for preparing microdevices by photolithography on nanocomposite polymer films, while keeping piezoelectric activities of materials, have been developed. The characterization of realized acoustic wave devices is also presented.

Keywords: P(VDF-TrFE), nanoparticles, nanocomposite, piezoelectric properties, microstructured devices