



*Journée GNMEBA – Arras 29-30 Mai 2008*

---

**Propriétés électroniques et  
électromagnétiques de nano composites  
conducteurs**

*JL Wojkiewicz*

*1*  
[wojkiewicz@ensm-douai.fr](mailto:wojkiewicz@ensm-douai.fr)

# Remerciements

---

- Cette synthèse représente le travail d'une équipe, je remercie en particulier :
  - JL Miane, Pr., ENSCPB, PIOM, Bordeaux
  - N.Redon, Dr. en électronique, Mines de douai
  - Hoang Nahn, thèse en 2006
  - N.Chekina, chimiste, post doc russe jusqu'en Mars 2008
  - R.Biscarro, Institut aéronautique, Sao dos Campos, Brésil
  - P.Blervaque et L. Kouchaf pour les images réalisées au MEBE

# Plan de l'exposé

---

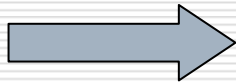
- Introduction
- Nano composites et structure
  - Préparation des échantillons
  - Observation au MEBE
- Propriétés électroniques
  - Percolation
  - Phénomène de transport
- Propriétés électromagnétiques
  - Définition
  - Cas de mono couches
  - Cas d'un tri couche

# Introduction

---

## □ Découverte des métaux synthétiques

- 1977 Shirakawa A.G. Mac Diarmid, A.J. Heeger (Prix Nobel de chimie 2000)
- Certaines classes de polymères peuvent devenir conducteur après transformation chimique
  - Ils doivent être conjugués
  - Ils doivent être dopés



*Dans ces polymères, des électrons doivent pouvoir être :*

*Ajoutés (réduction)*

*Retirés (oxydation)*

---

*Les charges peuvent alors se déplacer le long de la chaîne de polymère*

# Introduction

---

## □ Objectifs

- Synthétiser des matériaux stables dans l'environnement
- Comprendre les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux
  - Propriétés électrochimiques
  - Propriétés électroniques
  - Propriétés optiques

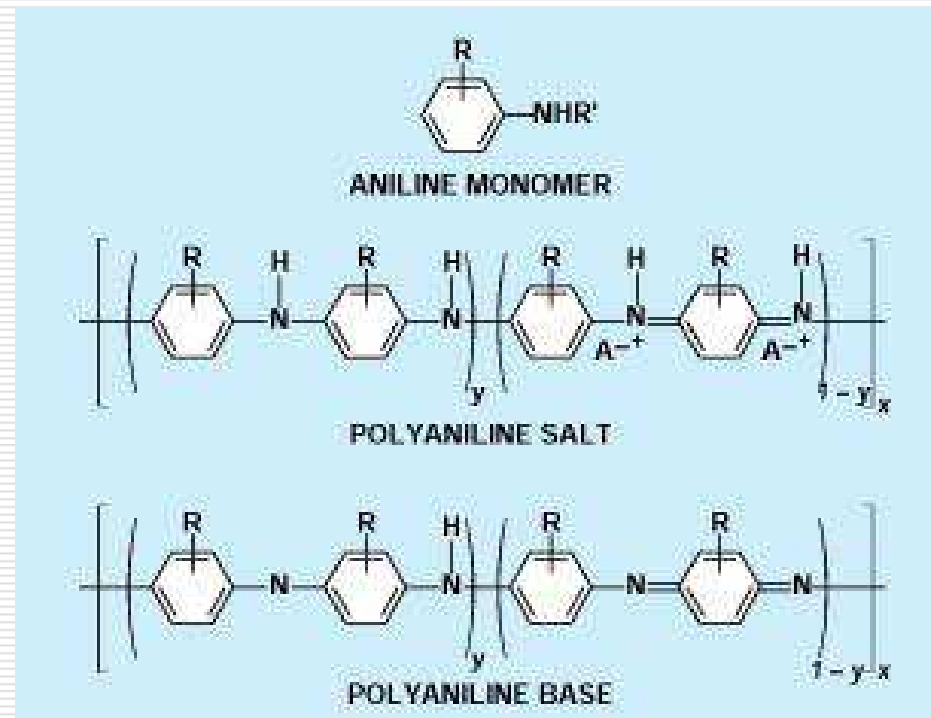
## □ Applications

- Protection contre la corrosion
- Protection contre les décharges électrostatiques
- Blindage électromagnétique
- Composants électroniques : DEL, cellule solaire, transistor
- Capteurs chimiques
- Biocapteurs...

# Introduction

## □ Exemple

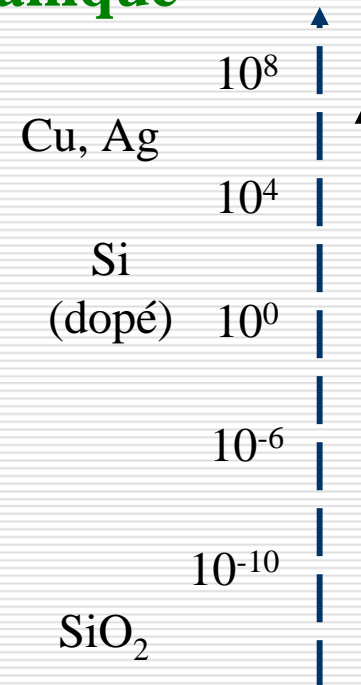
POLYANILINE (PANI)



# Introduction

## □ Échelle de conductivité

**inorganique**



**organique**

PA dopé

PANI , PPY

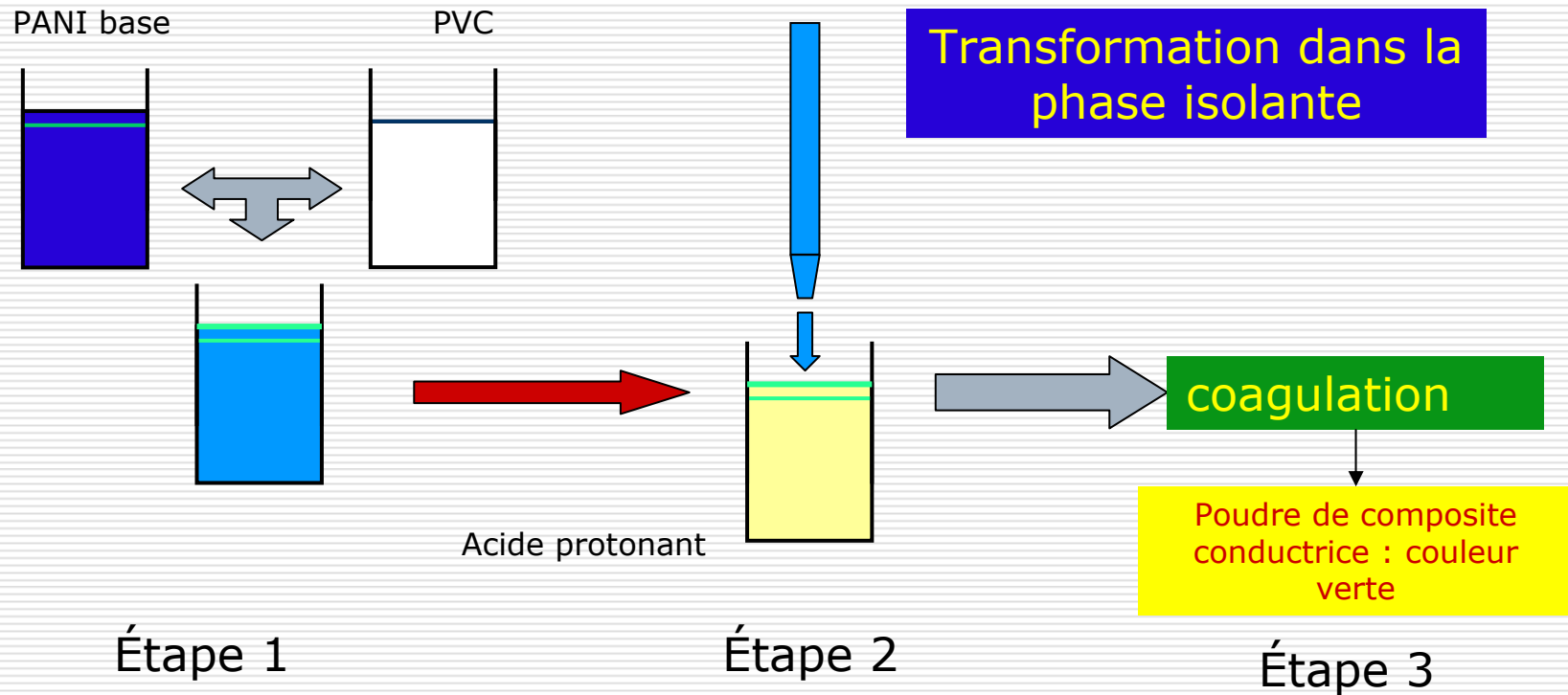
Polystyrene,  
polyethylene

**conducteurs**

**semiconducteurs**

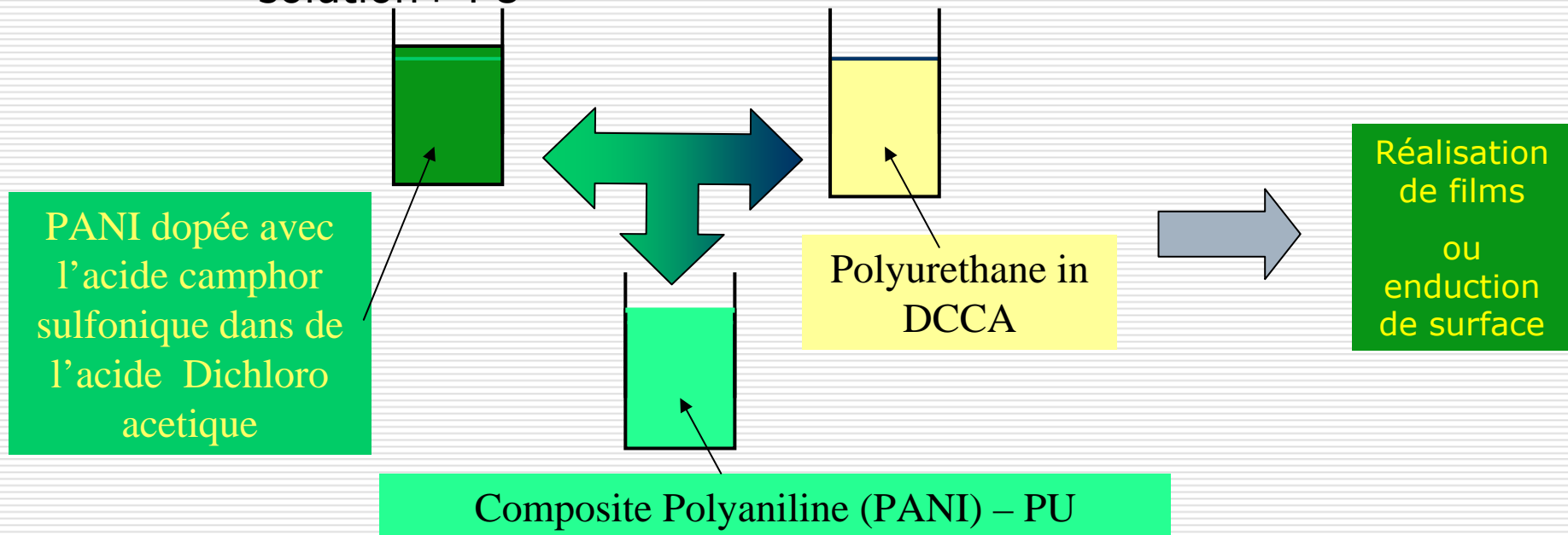
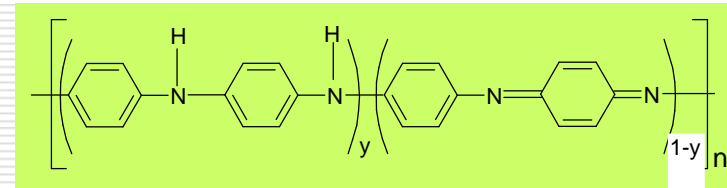
# Nano composites et structures

- Première voie de synthèse
  - Mélange PANI (éméraldine base) + PVC



# Nano composites et structures

- Deuxième voie de synthèse
  - Mélange PANI Dopée en solution + PU



# Nano composites et structures

---

- Pour les deux méthodes
  - Facilité de réalisation
  - Contrôle facile de la fraction massique de PANI dans le mélange
  - Modulation facile des propriétés électroniques
  - Obtention de matériaux très homogènes
  - Enduction facile d'autres matériaux
  - Gestion des solvants parfois difficile (toxicité)

# Nano composites et structures

---

## □ PANI-PVC

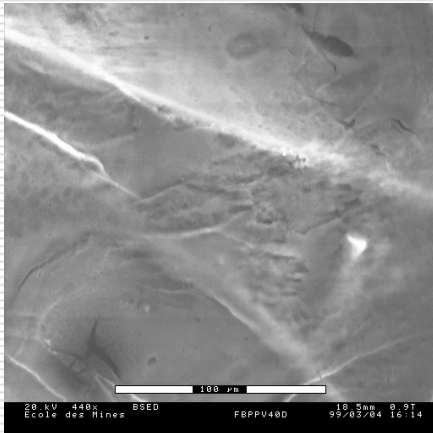
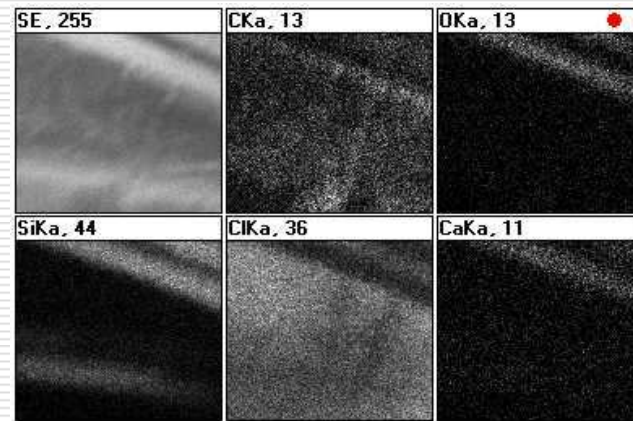


Image d'un film déposé sur  
fibre de verre



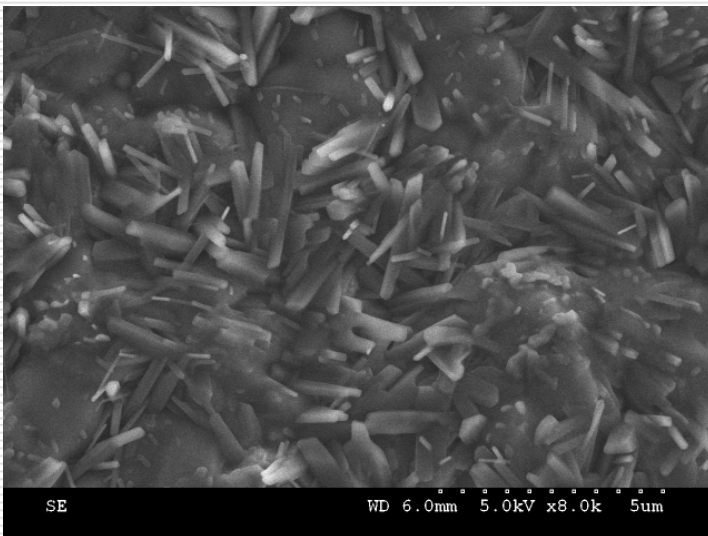
Cartographie des éléments

On obtient des valeurs très proches de celles calculées en particulier le taux de Cl montre un dopage efficace par cette méthode

# Nano composites et structures

---

## □ PANI-PU



Formation de fibres de PANI dans la matrice PU



Film de PANI-PU 0,5%

# Propriétés électroniques

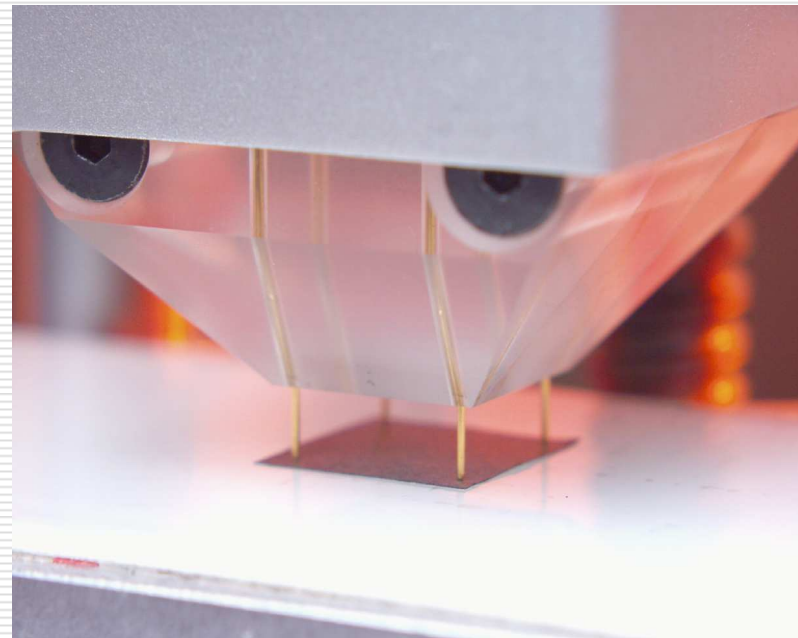
---

## □ Conductivité et percolation

### □ Méthode de mesure

Méthode de Van Der Pauw

- Quatre électrodes en or sont en contacts avec l'échantillon
- Mesures réalisées dans le domaine ohmique (partie linéaire de la courbe  $I = f(V)$ )
- Mesures validées par inter comparaison avec d'autres laboratoires



# Propriétés électroniques

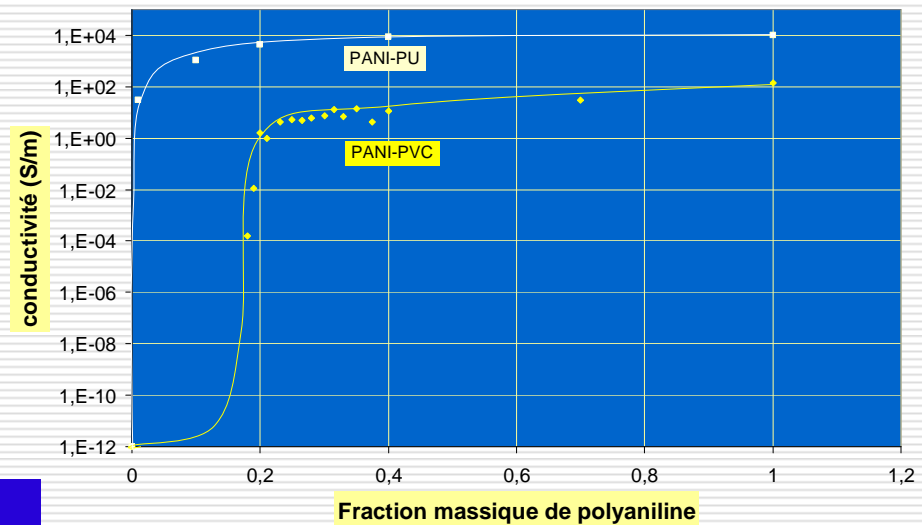
## □ Résultats

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad \text{with} \quad \sigma_0 = \frac{\sigma_{PANI}}{(1 - p_c)^t}$$

Tous les paramètres physiques dépendent de la méthode de synthèse de la polyaniline, du dopant, du polymère hôte et des conditions de préparation

**PANI-PVC : Seuil de percolation 20%, conductivité max : 100 S/m**

**PANI-PU : Le seuil de percolation est à 0,18%, la conductivité maximale est de  $10^4$  S/m**



*Un réseau de chemins conducteurs existe même à de très faibles concentrations de PANI dans le mélange*

# Propriétés de transport

## □ Conductivité en fonction de la température

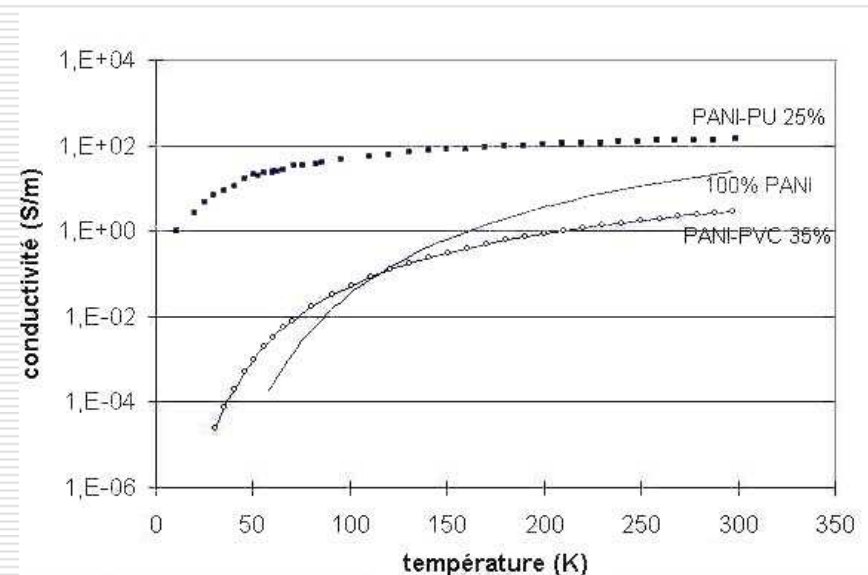
PANI-PVC et PANI dopé  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Loi des milieux désordonnés:

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

Avec  $\gamma = 1/2$

Echantillon du côté isolant de  
la transition avec formation  
d'amas métalliques au sein  
d'une matrice isolante



# Propriétés de transport

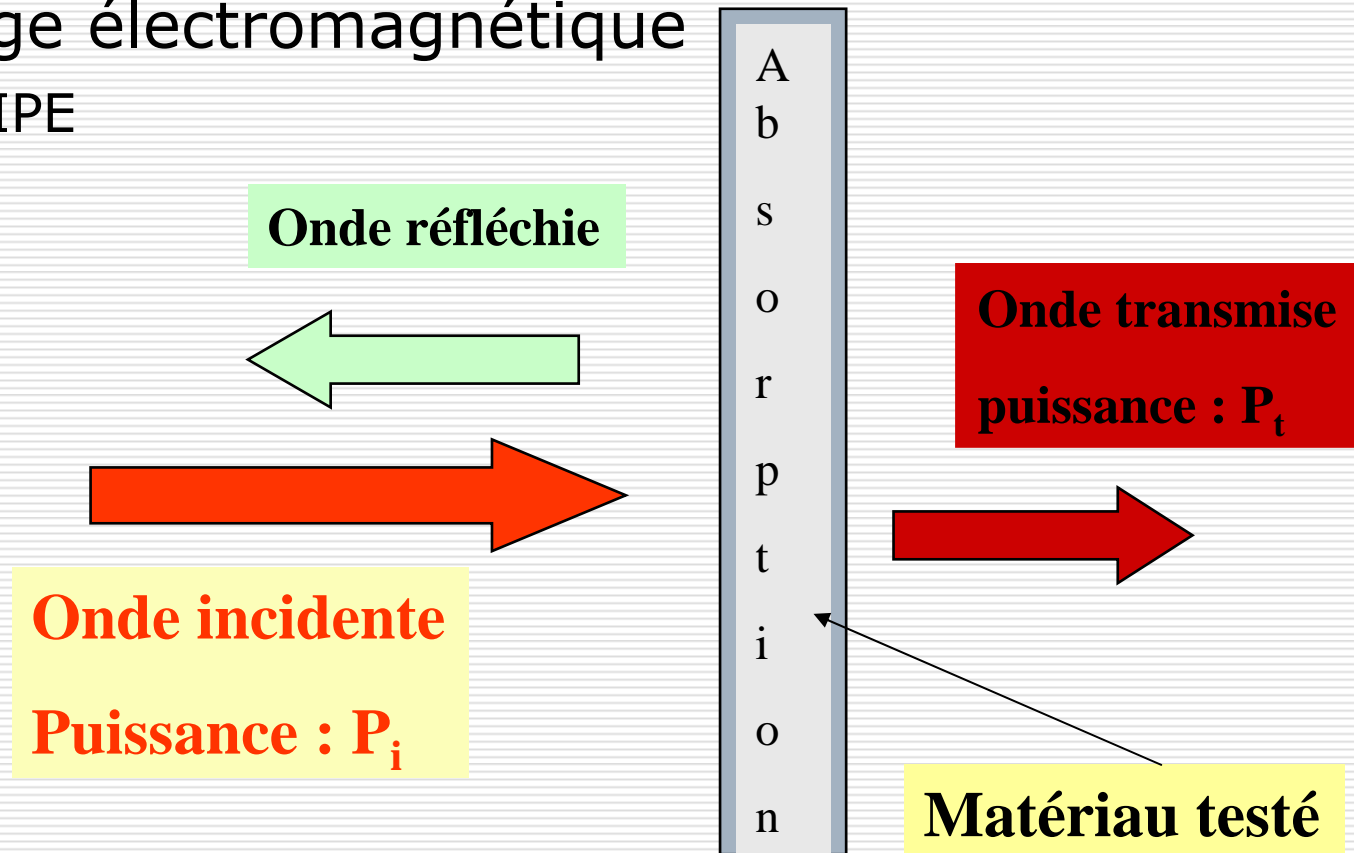
---

## PANI –PU

- Echantillons plus proches de la transition
- Dépendance plus de la conductivité avec la température
- Possibilité d'avoir des états métalliques
  - La conductivité diminue avec la température

# Propriétés électromagnétiques

- Blindage électromagnétique  
PRINCIPE



# Propriétés électromagnétiques

---

- Choix des matériaux

- PANI-PU

- Forte conductivité possible
    - Modulation possible des propriétés électroniques
    - Bonne propriétés mécaniques

# Propriétés électromagnétiques

---

## □ Efficacité de blindage : définition

$$SE \text{ (dB)} = 10 \log (P_t / P_i) = 20 \log (E_t / E_i)$$

$E_t$  et  $E_i$  sont respectivement le champ transmis et le champ incident

### ■ Hypothèses

- Conditions de champs lointains
- matériaux homogènes, de conductivité  $\sigma$  et d'épaisseur  $d$
- quand  $\sigma / \omega \epsilon_0 \gg 0$  : approximation du bon conducteur

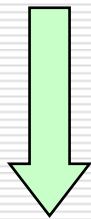
# Propriétés électromagnétiques

---

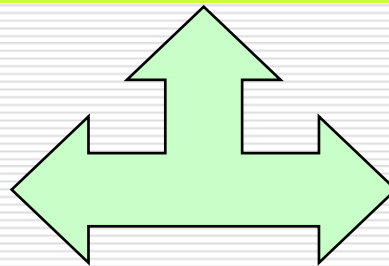
$$SE \text{ (dB)} = R \text{ (dB)} + A \text{ (dB)} + B \text{ (dB)}$$

**L'importance relative de ces trois termes dépend des propriétés physiques des matériaux**

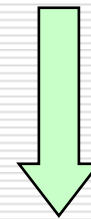
**Matériaux très conducteurs**



**Conductivité, épaisseur,  
épaisseur de peau,  
fréquence**



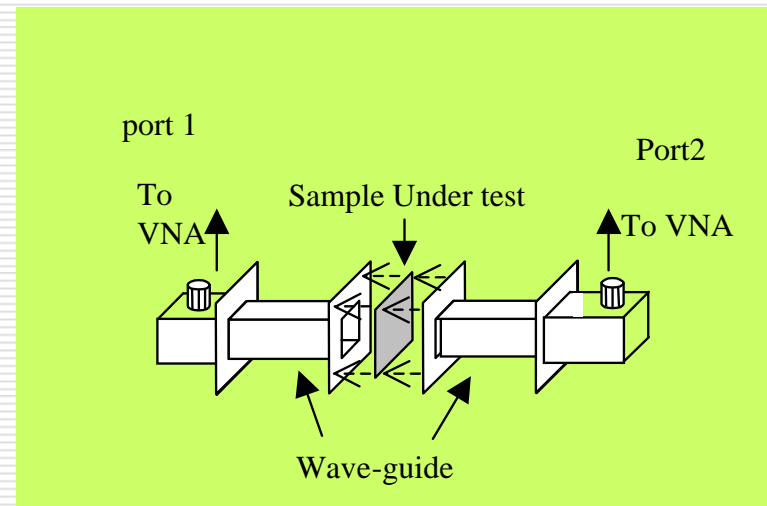
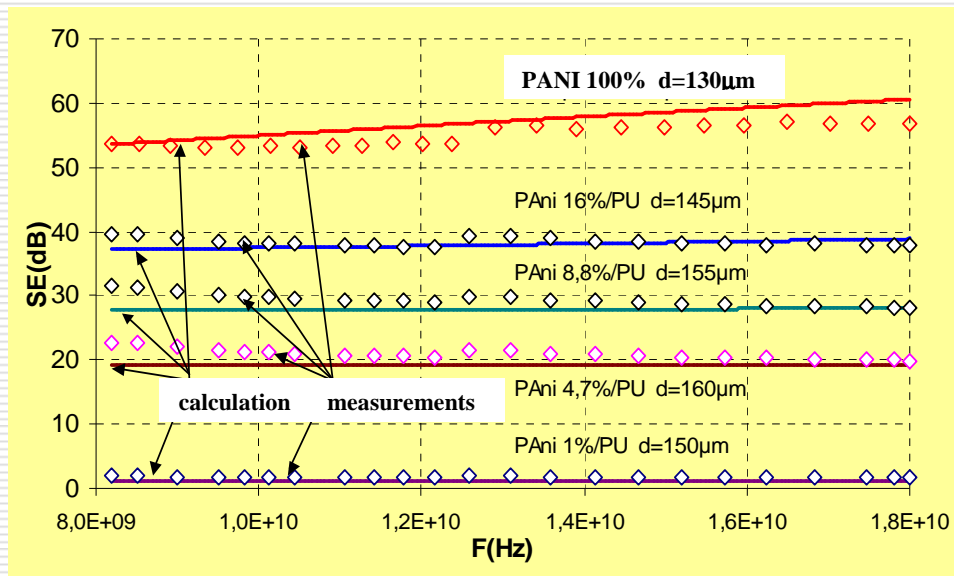
**Diélectriques à perte**



**Permittivité, épaisseur,  
épaisseur de peau  
fréquence**

# Propriétés électromagnétiques

## □ Cas d'un moco couche

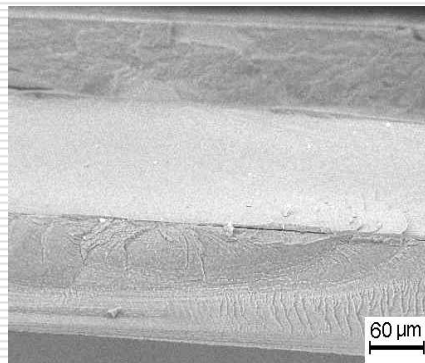


# Propriétés électromagnétiques

---

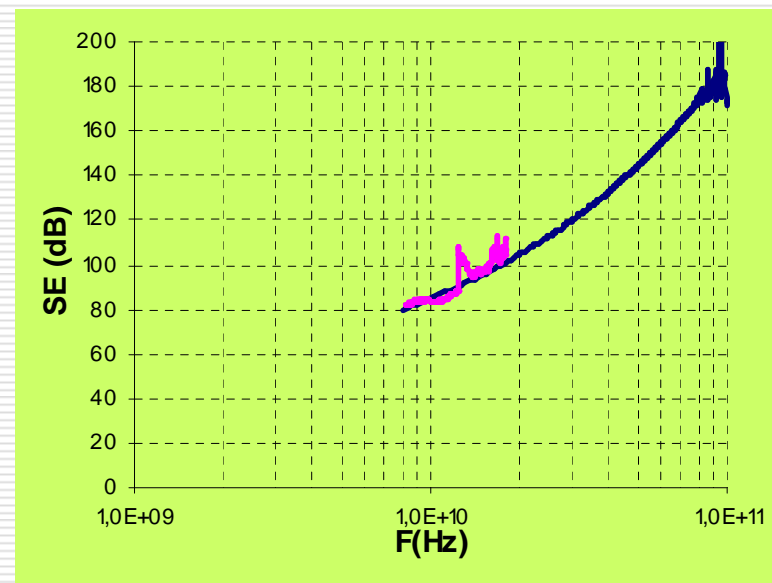
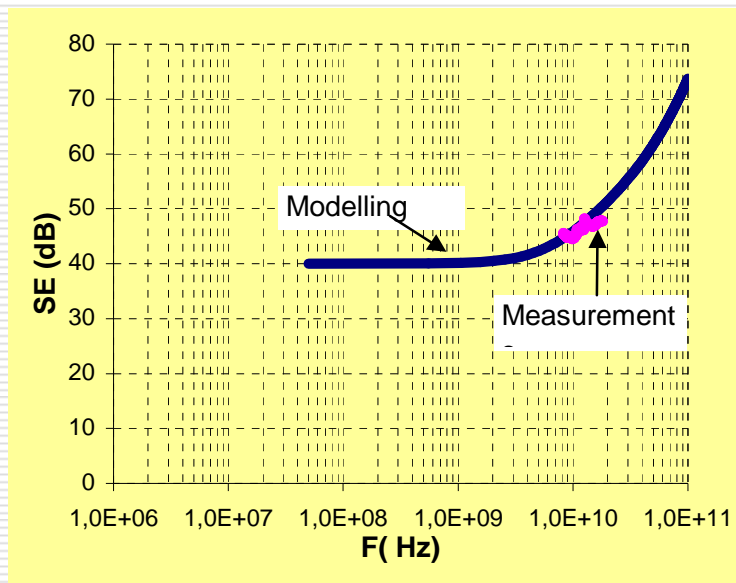
## □ Cas d'un tricouche

- Utilisation de l'algorithme génétique pour optimiser les propriétés de chaque couche
  - Utilisation des propriétés physiques des matériaux mesurées qui servent de base de données
  - Fonctionnalisation des matériaux
  - Réalisation des matériaux et de la structure



# Propriétés électromagnétiques

## □ Résultats



# Conclusion

---

- Nous avons montré
  - L'importance capitale du mode de synthèse sur les propriétés physiques des nano composites
  - La possibilité d'obtenir de fortes conductivités
  - Le possibilité de fabriquer des matériaux ultra légers qui répondent aux normes civiles et militaires en terme de blindage électromagnétique