

50376
1986
139-1

50376
1986
139
1

N° d'ordre : 689

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

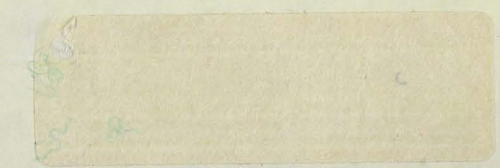
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Mohamed EL KADIRI



**SUR LA CARACTERISATION ELECTRIQUE DE MATERIAUX
ISOTROPES ET ANISOTROPES PAR SPECTROSCOPIES
TEMPORELLE ET FREQUENTIELLE.
APPLICATION A L'ETUDE DES MECANISMES DE
CONDUCTION DANS LES POLYMERES ELECTROACTIFS**



Soutenu le 26 Juin 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM.	E.	CONSTANT	Président
	J.P.	PARNEIX	Rapporteur
	P.	BERNIER	Rapporteur
	A.M.	BOTTREAU	Rapporteur
	R.	FOURET	Examineur
	A.	CHAPOTON	Examineur
	J.L.	BREDAS	Examineur
	F.	MAURICE	Examineur

A HALIMA

TARIQ-HOUSSAM

FAHD

et tous les miens.

Ce travail a été effectué au Centre Hyperfréquences et Semi-conducteurs. Je remercie profondément Monsieur le Professeur CONSTANT qui m'a accueilli dans ce laboratoire et m'a permis de mener à bien cette étude. Il m'honore en présidant le jury de cette thèse.

Monsieur P. BERNIER, Directeur de Recherche C.N.R.S. au Groupe d'étude de Dynamique des Phases Condensées de l'Université de Montpellier a porté un intérêt constant à ce sujet et a bien voulu rapporter sur cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur A.M. BOTTREAU, Directeur de Recherche C.N.R.S. au Laboratoire de Physique d'interactions Ondes-Matière à l'Université de Bordeaux pour les nombreuses discussions que nous avons eues et pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le dynamisme et le soutien constant de Monsieur J.P. PARNEIX qui en a assuré la direction. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance et à lui adresser mes plus vifs remerciements.

Monsieur A. CHAPOTON, Professeur à l'Université de Lille I, m'a toujours soutenu de façon très amicale. Son aide et sa compétence ont été très importantes dans de nombreuses phases de ce travail. Je saisis l'occasion qui m'est offerte ici pour lui exprimer mon amitié et ma gratitude.

Je remercie Monsieur R. FOURET, Professeur à l'Université de Lille I d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury de thèse de Monsieur J.L. BREDAS, Chercheur Qualifié du C.N.F.R.S. à Namur. Qu'il trouve ici l'expression de mon amitié et mes remerciements.

La collaboration avec l'équipe du T.I.C. du C.N.E.T. Lannion B a été à l'origine de la recherche sur les polymères électroactifs dans notre laboratoire. Monsieur F. MAURICE y a joué un rôle déterminant. Il me fait le plaisir de participer au jury de cette thèse, je l'en remercie sincèrement.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans les collaborations fructueuses de :

Monsieur G. FROYER du C.N.E.T. Lannion B qui a synthétisé la plupart des échantillons de polyparaphénylène et avec qui j'ai eu de nombreuses discussions.

Monsieur G. TOURILLON du LURE Orsay qui a synthétisé les échantillons de polythiophène.

Monsieur M. GALTIER du G.D.P.C. de l'Université de Montpellier qui nous a fourni des échantillons de polyacétyle.

Madame MERMILLIOD et Monsieur TANGUY du C.E.A. Saclay qui nous ont fourni de nombreux échantillons de polyaniline.

Messieurs J.M. BUREAU et J.C. DUBOIS de la THOMSON C.S.F. L.C.R. Corbeville.

Qu'ils soient tous remerciés ici.

Je remercie pour leur soutien moral et leur sympathétique collaboration les membres de l'équipe "Nouveaux Matériaux" et particulièrement C.LEGRAND, C. DRUON, J.M. WACRENIER, A. M'KADMI et L. FAUCON.

Dans mes activités d'enseignement, j'ai beaucoup apprécié la collaboration de Messieurs A. VANOVERSCHELDE, M. LEFEBVRE, A. RISBOURG et J.C. DE JAEGER que je remercie.

Je remercie tous les chercheurs et enseignants qui m'ont témoigné leur sympathie et en particulier M.R. FRISCOURT, P.A. ROLLAND, A. CAPPY, D. LIPPENS, J.F. LEGIER, C. SEGUINOT, R. KOZLOWSKI.

La majeure partie de ce travail s'est effectué à la Centrale de Caractérisation dirigée par E. PLAYEZ. Je remercie l'ensemble du personnel de cette centrale et particulièrement Madame E. DELOS.

Je remercie tout le personnel technique et administratif et particulièrement Messieurs JENNEQUIN, MICHON, ANDRIES qui m'ont apporté une aide efficace en réalisant les cellules de mesures et DEHORTER qui a assuré la reproduction de ce mémoire.

J'adresse mes vifs remerciements à Mme CHARVET pour la qualité de son travail et la patience qu'elle a eue en dactylographiant cette thèse.

Enfin je ne saurais oublier de remercier Monsieur le Professeur G. SALMER, récemment nommé Directeur du Laboratoire, pour s'être intéressé à mon travail et m'avoir donné les moyens matériels de réaliser la frappe de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I : <u>FONCTIONS REPOSES, PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE</u>	
<u>COMPLEXES</u>	7
I. <u>FONCTIONS REPOSES</u>	8
I.1. Définition des fonctions réponses polarisation et déplacement électrique	8
I.2. Relations entre les fonctions réponses déplacement et polarisation.....	10
II - <u>PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE COMPLEXES</u>	13
III - <u>LIAISONS AVEC LE COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE ET</u> <u>DYNAMIQUE MOLECULAIRE</u>	16
III.1. Matériaux isotropes	16
III.2. Matériaux anisotropes	19
III.3. Application aux cristaux liquides	20
IV. <u>FONCTIONS REPOSES DE QUELQUES RELAXATIONS TYPES</u>	23
IV.1. Cas d'une relaxation pure : temps de relaxation unique	23

IV.2. Cas d'une relaxation à temps de relaxation multiples	24
--	----

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	26
-----------------------------------	----

CHAPITRE II - LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

<u>ELECTRIQUE</u>	28
-------------------------	----

I. <u>SPECTROMETRIE DANS LE DOMAINE TEMPOREL</u>	31
--	----

I.1. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL	31
---------------------------------------	----

I.1.1. Principe de base	31
-------------------------------	----

I.1.2. Description du dispositif expérimental ..	35
--	----

a - le générateur d'échelons	35
------------------------------------	----

b - le dispositif d'échantillonnage et de visualisation	37
---	----

c - le dispositif d'acquisition des signaux ..	39
--	----

d - le dispositif de détermination de l'origine des temps	40
---	----

I.2. EXPLOITATION DES MESURES DANS LE DOMAINE DU TEMPS..	42
--	----

I.2.1. Principe de la méthode	42
-------------------------------------	----

I.2.2. Détermination des quantités $Q(t)$ et $V(t)$...	45
---	----

a - cellule à constantes localisées	45
---	----

b - cellule à constantes réparties	47
--	----

I.2.3. Conclusion et résumé	50
-----------------------------------	----

II. <u>SPECTROMETRIE DANS LE DOMAINE FREQUENTIEL</u>	51
--	----

II.1. ANALYSE HARMONIQUE	53
--------------------------------	----

a - les analyseurs d'impédance	53
--------------------------------------	----

b - l'analyseur de réseaux	54
II.2. ANALYSE FREQUENTIELLE DES MESURES TEMPORELLES :	
UTILISATION DE LA TRANSFORMEE DE FOURIER	56
II.2.1. Cellule à Ctes localisées	57
II.2.2. Cellule à Ctes réparties : cas de la	
cellule terminée à un C.O.	59
a - calcul direct de la permittivité complexe ..	59
b - calcul de la permittivité complexe par	
utilisation d'un matériau référence	61
CONCLUSION	63
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	66
<u>CHAPITRE III - CELLULES DE MESURES ET DISPOSITIFS ANNEXES</u>	70
I - <u>CELLULES DE MESURES</u>	71
I.1. CELLULES A CONSTANTES LOCALISEES	71
I.1.1. Cellule pastille	71
Cellule à cristaux liquides	74
I.2. CELLULES A CONSTANTES REPARTIES : LA CELLULE	
A CIRCUIT OUVERT	75
II - <u>DISPOSITIFS ANNEXES</u>	80
II.1. MISE EN TEMPERATURE	80
II.1.1. Températures supérieures à l'ambiante	80
II.1.2. Températures inférieures à l'ambiante	81
II.2. PROTECTION CONTRE LA DEGRADATION :	
ATMOSPHERE INERTE	81

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	83
-------------------------------------	----

CHAPITRE IV - QUELQUES EXEMPLES D'EXPLOITATION DE LA SPECTROSCOPIE TEMPORELLE : APPLICATION AUX CRISTAUX LIQUIDES ...85

I. <u>MATERIAUX ETALONS</u>	86
I.1. Exploitation dans le domaine temporel	86
I.2. Exploitation dans le domaine fréquentiel	89
II. <u>MATERIAUX ANISOTROPES : L'EXEMPLE DES CRISTAUX LIQUIDES</u>	91
II.1. Etude du 4 Nonanoate, 4' Cyanobiphenyl (8 COOCB)	93
II.2. Etude de certains Cyanostylbènes	97
II.3. Etude diélectrique d'une série de composés fortement polaires : influence du noyau central	100
III. <u>EXEMPLES DE MATERIAUX ISOTROPES SOLIDES : LES POLYMERES ELECTROACTIFS</u>	105
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	108

CHAPITRE V - LES POLYMERES ELECTROACTIFS 109

I. <u>STRUCTURE ET MORPHOLOGIE</u>	110
II. <u>ORIGINE ET PHENOMENOLOGIE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LES POLYMERES ELECTROACTIFS : ASPECTS QUALITATIFS</u>	114
1. Au niveau de la chaîne	114

1.1. Exemple du polyacétylène	114
1.2. Autres matériaux	117
2. Au niveau macroscopique	121
3. Intérêt de la mesure de la conductivité complexe en régime variable dans les matériaux désordonnés	121
 III. <u>TECHNOLOGIE DU DOPAGE DES POLYMERES ELECTROACTIFS</u> ...	123
1. Le dopage par voie chimique	123
2. Le dopage électrochimique	124
3. Le dopage par implantation ionique	125
4. Conclusion	125
 IV. <u>MATERIAUX ETUDIES</u>	126
1. Le polyparaphénylène	126
2. Le polythiophène	129
3. Le polyacétylène	131
 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V	134

CHAPITRE VI - EXPLOITATION DES RESULTATS 138

I. <u>PROBLEMES POSES PAR LA MESURE DE LA CONDUCTIVITE</u>	
<u>ELECTRIQUE DANS LES SOLIDES</u>	139
I.1. Conductivité statique	139
a - Méthode des 4 points	139
b - Méthode à grande surface de contact	141
I.2. Conductivité complexe	142
a - Structure coplanaire	142
b - Structure pastille	143
 II. <u>ETUDE QUANTITATIVE DES EFFETS DE CONTACTS DANS LA</u>	
<u>STRUCTURE PASTILLE</u>	144

II.1. Contact ohmique	144
a - en statique	144
b - en dynamique	145
II.2. Contact non ohmique	148
a - en statique	148
b - en dynamique	148
II.3. Conclusion	152
III. <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	153
III.1. Allure générale des courbes expérimentales ...	153
III.2. Mise en évidence des effets de contacts.....	157
III.3. Détermination d'un schéma équivalent et des paramètres intrinsèques par simulation numérique ...	164
III.4. Présentation des résultats	174
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI	175
<u>CHAPITRE VII - INTERPRETATION DES RESULTATS</u>	176
I. <u>MODELE DES MELANGES OU DU MILIEU EFFECTIF</u>	177
II. <u>MODELE DE KIVELSON</u>	180
II.1. Présentation du modèle	180
II.2. Mise en oeuvre du modèle	184
III. <u>MODELE DE SAUTS DE CHARGES</u>	190
III.1. Régime statique	190
III.1.1. Les différents modèles	
a - sauts dans les états délocalisés (étendus)	190
b - sauts au plus proche voisin	191
c - saut à distance variable	191
d - conclusion et remarques	194

III.1.2. Interprétation des résultats expérimentaux	195
a - régime activé	195
b - régime de saut à distance variable	197
III.2. Régime dynamique	200
III.2.1. Présentation des modèles	200
a - généralités	200
b - Saut par effet Tunnel	202
c - Saut au-dessus d'une barrière de potentiel.	204
III.2.2. Interprétation des résultats expérimentaux	208
a - Modèle de saut par effet Tunnel	210
b - Modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel	212
IV. <u>CONCLUSION ET AUTRES MODELES</u>	219
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII	221
CONCLUSION	224
BIBLIOGRAPHIE DE LA CONCLUSION	228
ANNEXES	229

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Pendant longtemps, les polymères ont été utilisés dans de nombreux domaines principalement pour leurs excellentes propriétés mécaniques (légèreté, résistance mécanique, flexibilité) et leur faible coût de revient. Dans le domaine électrique, c'est essentiellement en tant qu'isolants qu'ils ont été utilisés (câbles, condensateurs, etc...).

Dans les années 60, l'inclusion de particules conductrices (poudre d'aluminium ou de carbone) dans des matrices de polymères a permis d'obtenir des polymères chargés dont la conductivité apparente n'est plus négligeable. Cette conductivité dont la valeur dépend du rapport volumique entre les particules conductrices et la matrice isolante a permis d'étendre le domaine d'application des polymères (thermique, autorégulation, absorption électromagnétique sélective...). Cependant, l'épaisseur relativement importante de ces matériaux (supérieure à quelques millimètres) et leur poids a limité leur utilisation dans de nombreux domaines d'application (avionique, par exemple).

Parallèlement se sont développées des recherches sur les métaux unidimensionnels. Ces recherches ont été principalement motivées par le caractère supraconducteur que leur prévoyait LITTLE [1] à des températures beaucoup plus élevées que celles de métaux courants. Les premiers résultats furent obtenus sur des cristaux moléculaires à transfert de charge [2] [3]. La plupart de ces matériaux, constitués d'empilement de molécules, sont conducteurs à la température ambiante mais n'ont pu être utilisés dans des applications principalement à cause de leurs propriétés mécaniques médiocres.

L'attention s'est alors portée sur les polymères solides dont les propriétés mécaniques sont intéressantes. Mais l'utilisation de petites molécules à transfert de charge dans des matrices à chaînes saturées n'a permis d'atteindre que de très faibles conductivités ($10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$).

En 1977, H. SHIRAKAWA et ses collaborateurs [4] ont pu augmenter la conductivité d'un polymère conjugué de plusieurs ordres de grandeur. Ils ont obtenu ce résultat spectaculaire en exposant le polyacétylène à des agents oxydants non métalliques. Ce matériau a été le premier d'une nouvelle famille de polymères dits polymères électroactifs ou conducteurs. Ces matériaux présentent une conduction de type électronique à transfert de charge. Ils peuvent être dopés de façon chimique, électrochimique ou par implantation ionique. Les dopages peuvent être de type n ou p. La conductivité statique peut atteindre de très fortes valeurs ($> 100 (\Omega\text{cm})^{-1}$) leur donnant pratiquement un caractère métallique.

L'ensemble de ces propriétés électriques ainsi que d'intéressantes propriétés mécaniques (résistance mécanique : haut-module) et un conditionnement sous forme de films minces permettent d'envisager de nombreuses applications [5]. Ceci est d'autant plus vrai que le problème de la stabilité du dopage à l'air libre est résolu ou sur le point de l'être pour la plupart des polymères électroactifs. On peut citer quelques exemples d'applications actuellement au stade de l'expérimentation :

- batteries à électrolytes solides
- dispositifs photovoltaïques
- blindage électromagnétique

Par ailleurs, la plupart de ces matériaux sont très légers et présentent une permittivité très faible. Ces propriétés et celle d'une conductivité variable peuvent être utilisés avantageusement pour certaines applications telle que la réalisation d'absorbants micro-ondes [6].

C'est dans le cadre de cette application que nous avons abordé l'étude des polymères électroactifs. La caractérisation électrique de ces matériaux par la mesure de la conductivité complexe (conductivité et permittivité) revêt donc deux aspects importants :

- un aspect appliqué dans la mesure où la connaissance de ces deux paramètres et de leurs variations avec la fréquence et la

température sont des facteurs déterminants dans la réalisation pratique de l'absorbant.

- un aspect plus fondamental avec l'étude des phénomènes de transport dans ces matériaux dont le caractère unidimensionnel (chaînes linéaires) rend ce travail tout à fait original.

Sur le plan expérimental, notre équipe de recherche a développé depuis quelques années des techniques fréquentielles de mesures automatiques de permittivité et de conductivité dans une large gamme de fréquences et de températures [7]. Une grande variété de matériaux ont été caractérisés tels que liquides, cristaux liquides, solides (corps poreux et roches...). Notre contribution au développement de ces techniques était de mettre au point une méthode de caractérisation, nouvelle au laboratoire : la spectroscopie dans le domaine du temps (T.D.S.).

Cette technique transitoire, dont le principe est assez ancien [8], a été développée à partir des années 70 lorsque FELLNER FELLDEGG [9] l'a utilisée pour caractériser les diélectriques. De nombreux travaux ont été alors publiés [10] mais la quasi totalité des auteurs exploitaient la spectroscopie temporelle par retour dans le domaine fréquentiel. Certains auteurs ont cependant tenté de faire une exploitation directe dans le domaine du temps [11]. Il nous a semblé intéressant de généraliser cette dernière approche. Dans ce but, nous avons entrepris de mettre au point une méthode de dépouillement des mesures de spectroscopie temporelle qui permettrait d'obtenir la fonction réponse du matériau à caractériser en tenant compte de la forme réelle du signal incident et sans hypothèses sur les modes de relaxation du matériau.

Ce mémoire comprend deux parties : L'une consacrée principalement au développement de la spectroscopie temporelle, l'autre à la caractérisation électrique et l'étude des mécanismes de conduction dans les polymères électroactifs.

Nous rappelons chapitre I de la première partie les définitions des principaux paramètres temporels caractéristiques du matériau (fonctions réponses). Nous les relierons ensuite à ceux plus traditionnels correspondant au régime harmonique (permittivité et conductivité complexes) et à la dynamique moléculaire.

Dans un deuxième chapitre nous décrivons le banc de spectroscopie temporelle que nous avons mis au point et une méthode originale de dépouillement dans le domaine du temps. L'exploitation dans le domaine fréquentiel, utile dans certains cas tels que les matériaux à faibles pertes et les matériaux semiconducteurs est présentée en fin de chapitre.

Une description des dispositifs annexes (cellules de mesures et dispositifs de mise en température) est faite au chapitre III.

Des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie temporelle sur des matériaux isotropes et anisotropes sont donnés au chapitre IV. En particulier, une exploitation des résultats dans le domaine temporel est donnée pour une série de cristaux liquides. Des exemples d'exploitation des mesures de T.D.S. dans le domaine fréquentiel notamment pour quelques polymères électroactifs sont donnés en fin de chapitre.

Dans la deuxième partie du mémoire, nous commençons par donner quelques généralités sur les polymères électroactifs : morphologie, conduction, techniques de synthèse et de dopage (chapitre V).

Le chapitre VI est consacré aux résultats expérimentaux dont nous présentons l'allure générale, l'ensemble des résultats faisant l'objet d'un fichier accompagnant le mémoire. Nous étudions en outre l'influence des effets de contacts sur les paramètres apparents. un modèle de simulation numérique est alors utilisé pour remonter aux paramètres intrinsèques du matériau.

Le dernier chapitre a pour objectif de préciser et d'interpréter les mécanismes de conduction dans les polymères électroactifs faiblement dopés. Pour cela nous confrontons les résultats expérimentaux à plusieurs modèles théoriques.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- [1] W.A. LITTLE,
Phys. Rev. 134 A, 1416 (1964)
- [2] L.B. COLEMAN,
Solid State Com. 12, 1125 (1973)
- [3] D. JEROME, A. MAZAUD, M. RIBAUT, K. BECHGAARD,
J. Phys. Lett. 41, 95 (1980)
- [4] H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. Mc DIARMID,
C.K. CHIANG, A.J. HEEGER,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 578 (1977)
- [5] * Voir comptes-rendus de l'Ecole d'Hiver de Font-Romeu sur
les Polymères Electroactifs - Edit. P. BERNIER , B. PAYET
(1982)
- * M. MUNSTEDT,
dans "Electronic properties of polymers and related
compounds", Springer Verlag Series, (Berlin),
63, 8 (1985)
- [6] S. VILLERS,
Thèse de 3ème cycle, Lille (1985)
- [7] * J.P. PARNEIX
Thèse, Lille (1982)
- * C. LEGRAND
Thèse de 3ème cycle, Lille (1984)
- * C. DRUON
Thèse, Lille (1984)
- [8] D.W. DAVIDSON, R.P. AUTY, R.H. COLE,
The Rev. Scient. Instrum. 22, 9, 678 (1951)

- [9] H. FELLNER FELLDEGG,
J. Phys. Chem. 73, 616 (1969)
- [10] * M.J.C. VAN GEMERT,
Philips Res. Repts 28, 530 (1973)
- * R.M. COLE
Ann. Rev. Phys. Chem. 28, 283 (1977)
- * A.M. BOTTREAU,
Conferences C₂-C₃, Ecole d'Eté du Tregor (Lannion),
(1978)
- * Y.D. FELDMAN,
Int. Sc. Exp. Techn. 22, 611 (1979)
- [10] * R.H. COLE,
J. Phys. Chem. 79, 1459 (1975)
- * R. CHAHINE, T.K. BOSE,
J. Chem. Phys. 65, 2211 (1976)
- * Yu D. FEL'DMAN, V.A. GONCHAROV, Yu F. ZUEV, V.M. VALITOV,
Chem. Phys. Lett., 58, 304 (1978)

I^{ere} PARTIE

"La fréquence " de mère Nature
est un temps

CHAPITRE I

Ce chapitre constitue un rappel sur les principaux paramètres caractérisant le comportement d'un diélectrique soumis à un champ électrique variable dans le temps. Nous insistons sur les paramètres temporels (fonctions réponses) qu'on relie à ceux habituellement accessibles à l'aide des techniques fréquentielles classiques (permittivité et conductivité complexes). Nous relierons ensuite ces paramètres à la dynamique moléculaire du diélectrique. Pour cela, nous mettons en évidence les relations existant entre les fonctions réponses et permittivités complexes d'une part et les fonctions d'autocorrélation dipolaires d'autre part.

I. FONCTIONS REPONSES

I.1. DEFINITIONS DES FONCTIONS REPONSES POLARISATION ET DEPLACEMENT ELECTRIQUE

Un diélectrique est soumis à un champ électrique E tel que

$$E(t) = E_1 u(t - t') \quad (\text{I.1.})$$

$$u(t - t') = 0 \text{ pour } t < t'$$

où

$$\text{et } u(t - t') = 1 \text{ pour } t > t'$$

Dans l'hypothèse de linéarité, le matériau acquiert une polarisation P donnée par la relation :

$$P(t) = \chi E_1 \phi_p(t - t') \text{ pour } t > t' \quad (\text{I.2})$$

où χ est la susceptibilité diélectrique indépendante du temps et $\phi_p(t)$

une fonction réponse qui varie de $\phi_p (t - t') = 0$ pour $t < t'$ à $\phi_p (t) = 1$ pour $t \rightarrow \infty$.

Pour une impulsion rectangulaire $E_\Delta (t)$ de largeur Δt et d'amplitude E_1 (figure 1.a), la polarisation électrique s'écrit :

$$P_\delta (t) = \chi E_1 [\phi_p (t - t' + \Delta t) - \phi_p (t - t')] \quad (I.3)$$

Un champ électrique quelconque $E (t)$ peut toujours s'exprimer sous la forme d'une somme d'impulsions rectangulaires de largeur Δt (figure 1.b).

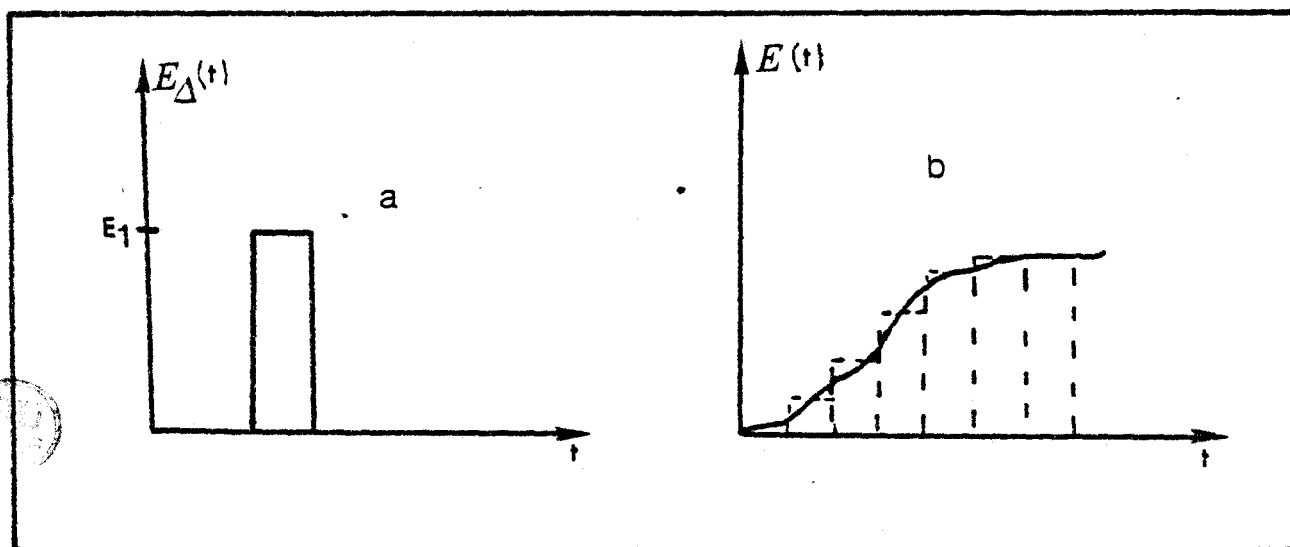


Figure I.1

$$E(t) = \sum E_i [u (t - t_i + \Delta t) - u (t - t_i)] \quad (I.4)$$

et la polarisation résultante s'exprime par la relation :

$$P(t) = \chi \sum E_i [\phi_p (t - t_i + \Delta t) - \phi_p (t - t_i)] \quad (I.5)$$

si $\Delta t \rightarrow 0$, la relation (I.5) s'écrit :

$$P(t) = \chi \int_{-\infty}^t E(t') \cdot \frac{\partial \phi_p(t-t')}{\partial (t-t')} dt' \quad (I.6)$$

En pratique, on utilise plus souvent la fonction réponse $\phi_d(t)$ pour le déplacement électrique $D(t)$. En effet cette fonction est reliée à la permittivité diélectrique par la relation suivante :

$$D(t) = \epsilon_s \int_{-\infty}^t E(t') \frac{\partial \phi_d(t-t')}{\partial (t-t')} dt' \quad (I.7)$$

où ϵ_s représente la permittivité statique du matériau.

I.2. RELATIONS ENTRE LES FONCTIONS REPONSES

Le vecteur déplacement électrique $D(t)$ est relié au champ E et à la polarisation P par la relation :

$$D(t) = E(t) + 4\pi P(t) \quad (I.8)$$

ce qui permet de relier $\phi_d(t)$ à $\phi_p(t)$ par la relation :

$$\phi_d(t-t') = \frac{u(t-t')}{\epsilon_s} + 4\pi \phi_p(t) \quad (I.9)$$

où ϵ_s désigne la permittivité relative statique du matériau.

Remarque :

D'après la relation (I.9) la fonction réponse déplacement $\Phi_D(t)$ subit une augmentation brutale au voisinage de $t = 0$ puisque $\lim_{t \rightarrow 0} \Phi_D(t) = 1/\epsilon_S$, alors que la fonction réponse polarisation ne présente pas une telle discontinuité (voir figure I.2).

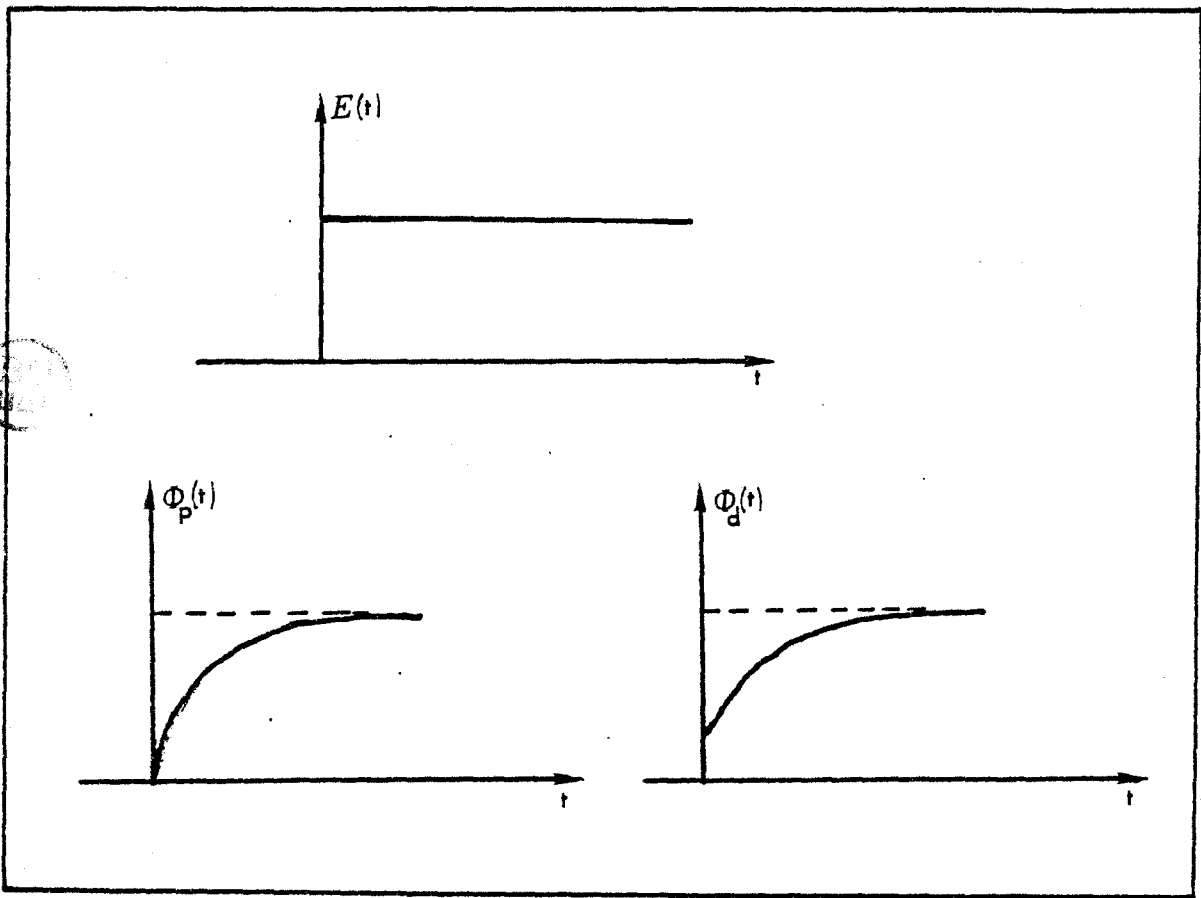


Figure I.2

A des temps suffisamment courts pour que les fluctuations orientationnelles et translationnelles des molécules ne soient pas encore possibles, seule existe la polarisation induite $P_{in}(t)$ liée aux mouvements intramoléculaires. Elle est donnée par la relation :

$$P_{in}(t) = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{4\pi} E(t) \quad (I.10)$$

où ϵ_∞ représente la constante diélectrique à des temps suffisamment courts.

Si l'on ne s'intéresse qu'à la polarisation orientationnelle des molécules polaires (qui se produit à des échelles de temps beaucoup plus grandes que celles des mouvements intramoléculaires), la relation (I.8) devient :

$$D(t) = \epsilon_\infty E(t) + 4\pi P_{or}(t) \quad (I.11)$$

où $P_{or}(t) = P(t) - P_{in}(t)$ représente la polarisation orientationnelle à laquelle correspond une fonction réponse $\phi_{por}(t)$ qui est liée à la fonction réponse déplacement par la relation :

$$\phi_d(t) = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} u(t) + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s} \phi_{por}(t) \quad (I.12)$$

Par ailleurs, il est intéressant sur le plan expérimental de relier la quantité de charge $Q(t)$ accumulée dans un échantillon à la tension $V(t)$ à ses bornes. Dans ce cas la relation (I.7) est équivalente à :

$$Q(t) = C\epsilon_s \int_{-\infty}^t v(t') \frac{\partial \phi_d(t-t')}{\partial (t-t')} dt' \quad (I.13)$$

où C définit la capacité à vide du porte échantillon.

Dans le cas où l'on ne s'intéresse qu'à la polarisation orientationnelle, l'utilisation de la relation (I.12) permet d'écrire la relation (I.13) sous la forme :

$$Q(t) = C\epsilon_s \left[\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \int_{-\infty}^t V(t') \delta(t-t') dt' + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s} \int_{-\infty}^t V(t') \frac{\partial \phi_{por}(t-t')}{\partial (t-t')} dt' \right] \quad (I.14)$$

soit encore :

$$Q(t) = C [\epsilon_{\infty} V(t) + (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \int_{-\infty}^t V(t') \frac{\partial \phi_{por}(t-t')}{\partial (t-t')} dt] \quad (I.15)$$

Remarque

Les fonctions réponses que nous venons de définir sont les complémentaires à l'unité des fonctions décroissances de mêmes noms.

II. PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE COMPLEXES

Dans le cas d'un champ électrique sinusoïdal de pulsation

$$\omega : E(t) = E_0 \cos \omega t = \text{Re} (E_0 e^{j\omega t}) \quad (I.16),$$

la relation (I.7) s'écrit :

$$D(t) = \epsilon_S E_0 \int_{-\infty}^t \cos \omega t' \frac{\partial \phi_d(t-t')}{\partial (t-t')} dt = \epsilon_S E_0 \int_{-\infty}^t \cos \omega (t-t') \frac{\partial \phi_d(t')}{\partial t'} dt \quad (I.17)$$

soit en développant :

$$D(t) = \epsilon_S E_0 \cos \omega t \int_0^{\infty} \cos \omega t' \frac{\partial \phi_d(t')}{\partial t'} dt' + \epsilon_S E_0 \sin \omega t \int_0^{\infty} \sin \omega t' \frac{\partial \phi_d(t')}{\partial t'} dt' \quad (I.18)$$

Les intégrales du second membre de (I.18) ne dépendent que de ω et on peut par conséquent poser :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_S \int_0^{\infty} \cos \omega t' \frac{\partial \phi_d(t')}{\partial t'} dt' \quad (I.19)$$

et :

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_S \int_0^{\infty} \sin \omega t' \frac{\partial \phi_d(t')}{\partial t'} dt \quad (I.20)$$

qui ne sont autres que, respectivement, la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité complexe :

$$\epsilon^* (\omega) = \epsilon' (\omega) - j \epsilon'' (\omega)$$

En notation complexe, on peut écrire :

$$\epsilon^* (\omega) = \epsilon_S \int_0^\infty e^{-j\omega t} \frac{\partial \phi_d(t')}{\partial t'} dt' = \epsilon_S L (\dot{\phi}_d) \quad (I.21)$$

où $L (f(t))$ représente la transformée de Laplace de la fonction $f(t)$.

D'après la relation (I.21), la permittivité complexe est la transformée de Laplace de la dérivée par rapport au temps de la fonction réponse déplacement électrique.

Les relations (I.12) et (I.21) permettent de relier facilement la permittivité complexe à la fonction réponse de la polarisation orientationnelle $\phi_{POR} (t)$ par l'expression :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = L (\phi_{POR} (t)) \quad (I.22)$$

Les relations précédentes ne sont valables que lorsque le matériau diélectrique est parfaitement isolant et ne présente aucune forme de conduction. Les pertes sont dues au seul déplacement électrique.

La plupart des diélectriques réels présentent une conductivité σ se traduisant par un courant en phase, en première approximation, avec le champ électrique :

$$I (t) = \sigma E (t) \quad (I.23)$$

Dans ce cas, aux pertes par déplacement viennent s'ajouter les pertes par effet joule et on peut alors exprimer la permittivité complexe équivalente par la relation :

$$\epsilon^* (\omega) = \epsilon' (\omega) - j \left(\epsilon'' (\omega) + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \right) \quad (\text{I.24})$$

Tant que la densité de courant est donnée par la relation (I.23), il n'y a aucune difficulté à séparer les effets de la polarisation et de la conduction puisque σ est constant et peut par conséquent être déterminé par des mesures en régime statique. Mais lorsque le courant met un certain temps pour atteindre l'équilibre et que ce temps est de l'ordre de grandeur des temps caractéristiques des phénomènes étudiés) les effets du déplacement et de la conduction ne sont plus facilement séparables. On introduit, dans ce cas, la notion de conductivité complexe traduisant le rapport entre la densité de courant et le champ électrique appliqué :

$$I (t) = \sigma^* (\omega) E (t) = (\sigma' (\omega) + j\sigma'' (\omega)) E (t) \quad (\text{I.25})$$

$\sigma'(\omega)$ traduit la partie du courant qui est en phase avec le champ électrique et qui est responsable des pertes d'énergie (d'où la similitude avec $\epsilon''(\omega)$) alors que $\sigma''(\omega)$ correspond à la partie du courant qui est en quadrature avec le champ électrique. Le déplacement réel des charges correspondant à cette dernière partie du courant est en phase avec le champ électrique (d'où la similitude avec la permittivité $\epsilon'(\omega)$). La conductivité complexe ainsi définie est reliée à la permittivité complexe par la relation :

$$\sigma^*(\omega) = j \omega \epsilon^*(\omega) \epsilon_0 \quad (\text{I.26})$$

Le terme multiplicatif $j\omega$ traduit, dans le domaine fréquentiel, la relation intégrale entre le déplacement électrique (densité

de charge) et la densité de courant. Dans ce cas, la caractérisation du comportement du matériau par une fonction réponse, quoique possible, ne présente pas beaucoup d'intérêt [1].

Des techniques de mesures appropriées, qui seront présentées ultérieurement, permettent d'accéder aux valeurs expérimentales soit de la fonction réponse $\phi_d(t)$ (méthodes temporelles) soit de la permittivité complexe $\epsilon^*(\omega)$ ou la conductivité complexe $\sigma^*(\omega)$ (méthodes harmoniques). Il s'agit ensuite de relier ces paramètres macroscopiques au comportement microscopique du matériau. Dans la suite de ce chapitre nous allons nous intéresser au comportement de matériaux diélectriques n'ayant pas de conductivité ou présentant une conductivité faible et constante. Dans ces cas, nous allons rappeler brièvement les relations reliant les fonctions réponses aux fonctions de corrélation dipolaires macroscopiques et microscopiques.

III . LIAISONS ENTRE LE COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE ET LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE

III.1. MATERIAUX ISOTROPES

De nombreux travaux ont relié la relaxation diélectrique (qui traduit un comportement macroscopique du matériau) directement accessible à l'expérience à la dynamique moléculaire. Celle-ci est décrite par l'évolution dans le temps de la fonction d'autocorrélation microscopique. C'est GLARUM [2] et COLE [3] qui ont apporté la première contribution significative en appliquant la théorie de KUBO [4] aux matériaux diélectriques isotropes. Leurs travaux ont été controversés par FATUZZO et MASON [5] qui ont proposé une autre formulation. Limitée aux dipôles non polarisables cette formulation a été

généralisée par KLUG et coauteurs [6] et RIVAIL [7] et confirmée par TITULAER et DEUTCH [8] moyennant une approche différente basée sur le théorème des fluctuations-dissipations.

Nous rappelons dans ce qui suit les principaux résultats de la démarche de FATUZZO et MASON et de sa généralisation qui ont fini par obtenir un consensus général.

En considérant une région sphérique suffisamment petite pour être considérée comme microscopique par rapport à l'échantillon et suffisamment grande pour que les théories électromagnétiques macroscopiques puissent lui être appliquées, FATUZZO et MASON ont calculé la fonction de corrélation en fonction de la permittivité du matériau, dans le cas de molécules non polarisables. Ils ont obtenu :

$$\frac{\epsilon_S [\epsilon^*(\omega) - 1] [2\epsilon^*(\omega) + 1]}{\epsilon^*(\omega) [\epsilon_S - 1] (2\epsilon_S + 1)} = F \left(- \frac{d\phi}{dt} \right) \quad (\text{I.26})$$

où $F \left(- \frac{d\phi}{dt} \right)$ est la transformée de Fourier de $\left(- \frac{d\phi}{dt} \right)$

$$\text{et } \phi(t) = \frac{\langle \mu(0) m(t) \rangle}{\langle \mu(0) m(0) \rangle}$$

avec $m(t)$ moment dipolaire instantané de la sphère considérée et μ moment permanent d'un dipole représentatif placé au centre de la sphère.

Dans la relation (I.26) le signe $\langle \rangle$ représente la moyenne dans l'espace des phases lorsque le système est à l'équilibre (champ extérieur nul).

Lorsque les molécules sont polarisables, on peut obtenir la fonction de corrélation orientationnelle en considérant que la polarisation induite sous l'action d'un champ extérieur atteint sa valeur d'équilibre instantanément. La relation (I.26) s'écrit alors :

$$\frac{\epsilon_S [\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty] [2\epsilon^*(\omega) + 1]}{\epsilon^*(\omega) (\epsilon_S - \epsilon_\infty) (2\epsilon_S + 1)} = F \left(\frac{-d\phi_{\text{orient}}}{dt} \right) \quad (\text{I.27})$$

où ϵ_∞ est la permittivité du matériau à des fréquences infinies (de l'ordre de 10^{11} Hz).

Pour accéder à la fonction d'autocorrélation microscopique définie par :

$$\Psi(t) = \frac{\langle \mu(0) \mu(t) \rangle}{\langle \mu(0) \mu(0) \rangle}$$

KLUG et coauteurs [6] et RIVAIL [7] ont considéré le cas d'une sphère microscopique réduite à une seule molécule dont ils estiment le moment dipolaire comme la somme géométrique du moment permanent $\mu(t)$ et d'un vecteur tenant compte de la polarisabilité et du champ de réaction agissant sur la molécule. Ils obtiennent ainsi la relation :

$$\frac{\epsilon_S [\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty] [2\epsilon^*(\omega) + \epsilon_\infty]}{\epsilon^*(\omega) (\epsilon_S - \epsilon_\infty) (2\epsilon_S + \epsilon_\infty)} = F \left[- \frac{d\Psi_{\text{orient}}}{dt} \right] \quad (\text{I.28})$$

Ce résultat a été retrouvé par d'autres auteurs dans le cas où la sphère contient N molécules à condition de négliger les intercorrélations [9].

En fait dans de nombreux cas pratiques les résultats donnés par la relation (I.28) et la relation de Cole [3] sont identiques. De plus les relations peuvent être simplifiées lorsque le terme correctif est voisin de l'unité :

$$\frac{\epsilon_S (2 \epsilon^*(\omega) + \epsilon_\infty)}{\epsilon^*(2\epsilon_S + \epsilon_\infty)} = 1$$

La relation (I.28) s'écrit alors :

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = F \left(- \frac{d \Psi_{\text{orient}}}{dt} \right) \quad (\text{I.29})$$

La relation (I.29) ainsi obtenue est en particulier très utilisée pour l'étude des gaz et des liquides.

La comparaison des relations (I.29) et I.22) permet d'écrire en tenant compte des valeurs limites :

$$\Psi_{\text{orient}}(t) = 1 - \Phi_{\text{por}}(t)$$

La fonction d'autocorrélation microscopique est le complémentaire à l'unité de la fonction réponse polarisation électrique.

III.2. MATERIAUX ANISOTROPES

Les études diélectriques menées sur les matériaux anisotropes polaires ont suivi des cheminements semblables à ceux des études menées sur les matériaux isotropes. C'est ainsi que MEIER et SAUPE [10] puis MARTIN, MEIER et SAUPE [11] ont étendu le modèle de Debye. Ensuite NORDIO-RIGATTI et SEGRE [12] ont utilisé le modèle développé par GLARUM [2] pour étudier les cristaux liquides. Enfin LUCKURST et ZANNONI [13] ont préféré la démarche de TITUALER et DEUTCH [8]. Ils ont proposé une relation entre le tenseur permittivité et la fonction d'autocorrélation microscopique dipolaire en utilisant un volume élémentaire ellipsoïdal, ce qui permet de mieux tenir compte de la forme allongée des molécules.

Dans l'ensemble de ces études, la description du comportement diélectrique d'un milieu anisotrope a pu être faite par la détermination des paramètres macroscopiques classiques (permittivité complexe ou fonction réponse) dans deux directions principales de mesure. Une direction parallèle où le champ électrique est parallèle à la direction moyenne des molécules définie par un vecteur directeur n et une direction perpendiculaire où le champ électrique est perpendiculaire à n .

La relation (I.28) est alors généralisée [14] en introduisant des facteurs de forme longitudinal Ω_t [15] et on peut alors écrire dans chacune des directions de mesure :

$$\frac{\epsilon_S}{\epsilon^*(\omega)} \cdot \frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} \cdot \frac{[\epsilon^*(\omega) + (\epsilon_\infty - \epsilon^*(\omega)) \Omega_i(\omega)]}{\epsilon_S + (\epsilon_\infty - \epsilon_S) \Omega_i} = L \left(- \frac{d\psi}{dt} \right) \quad (I.30)$$

avec $i =$ longitudinal pour $E // n$

et $i =$ transversal pour $E \perp n$.

La relation (I.28) est obtenue à partir de (I.30) en prenant $\Omega_1 = \Omega_t = 1/3$, ce qui correspond au cas d'une sphère.

III.3. APPLICATION AUX CRISTAUX LIQUIDES

Dans le cas des cristaux liquides, les calculs de la fonction d'autocorrélation microscopique, nécessaire à la comparaison théorie-expérience, ont été faits en considérant les molécules comme des entités rigides ayant un moment dipolaire μ , somme d'une composante longitudinale μ_l dans la direction de l'axe principal de la molécule et d'une composante transversale μ_t dans la direction orthogonale à cet axe (Figure I.3). Les arrangements moléculaires sont décrits par un potentiel d'orientation fonction du paramètre d'ordre moyen.

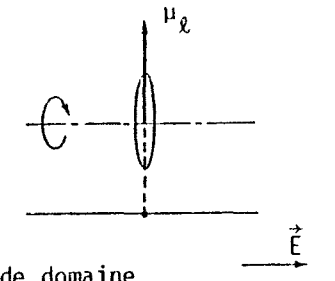
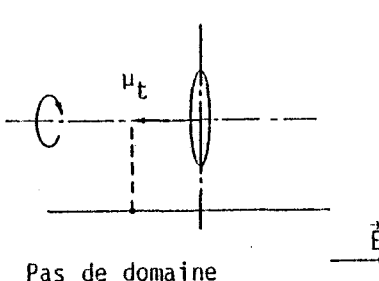
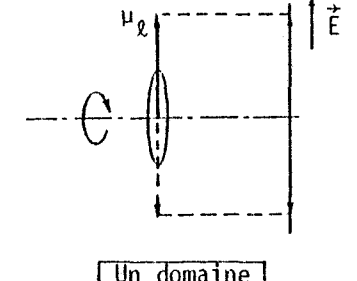
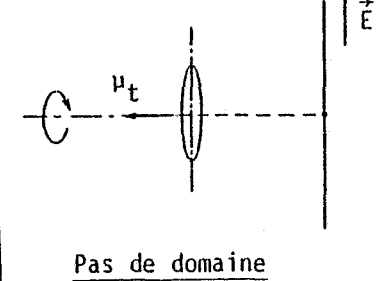
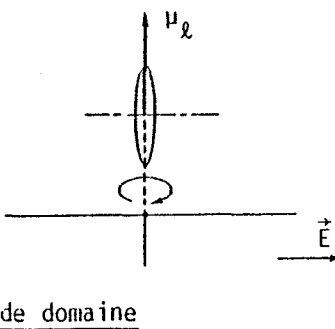
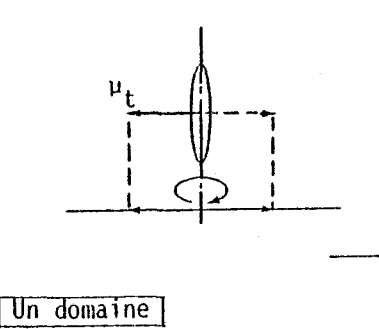
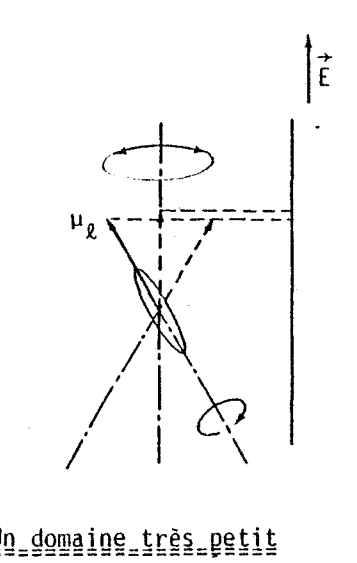
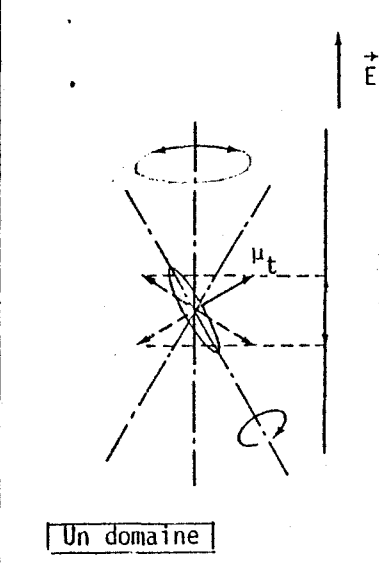
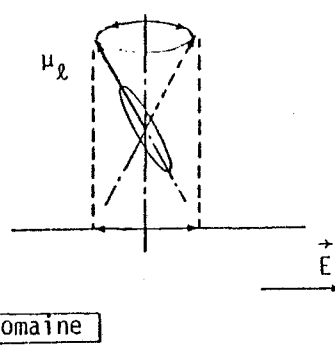
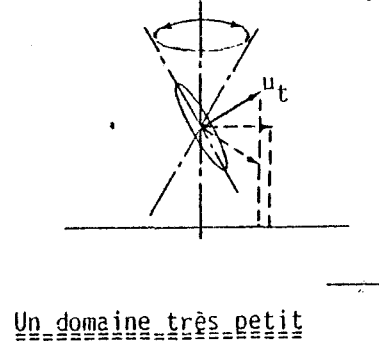
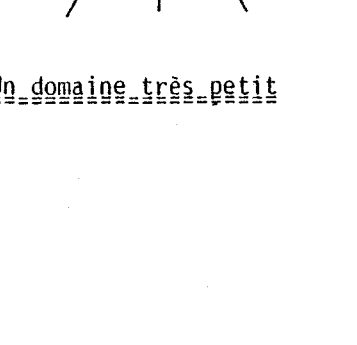
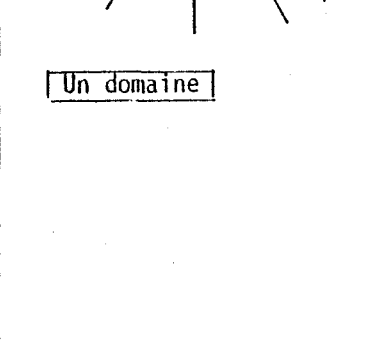
Mécanismes moléculaires	Direction de mesure : $\vec{E} \perp \vec{n}$		Direction de mesure : $\vec{E} // \vec{n}$	
	Contribution de μ_l	Contribution de μ_t	Contribution de μ_l	Contribution de μ_t
"Basculement"	 <p>Pas de domaine</p>	 <p>Pas de domaine</p>	 <p>Un domaine</p>	 <p>Pas de domaine</p>
Rotation	 <p>Pas de domaine</p>	 <p>Un domaine</p>	 <p>Un domaine très petit</p>	 <p>Un domaine</p>
Libration	 <p>Un domaine</p>	 <p>Un domaine très petit</p>	 <p>Un domaine très petit</p>	 <p>Un domaine</p>

FIGURE I.4

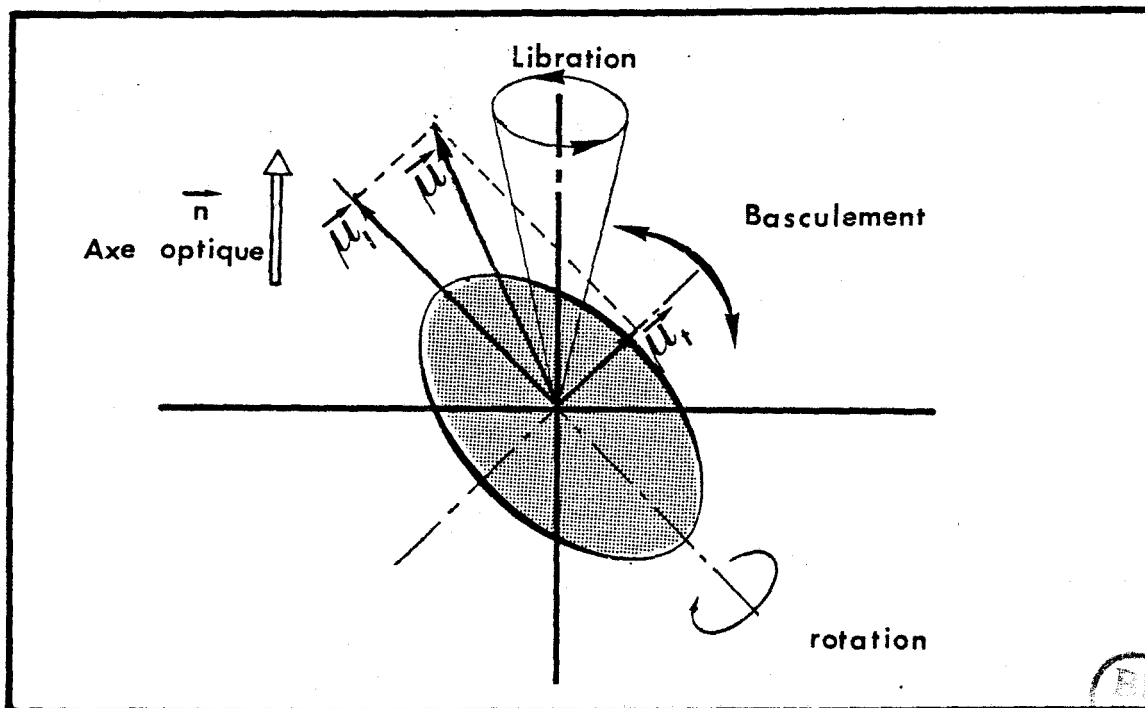


FIGURE I.3

Les développements du modèle de NORDIO-RIGATTI et SEGRE menés au laboratoire [16] ont permis de mettre en évidence un certain nombre de conclusions importantes dans l'hypothèse où les mouvements élémentaires de chaque molécule sont supposés être de type Debye pur (en particulier lorsque les interactions à courtes distances sont négligées). Il apparaît notamment que les composantes μ_t et μ_l contribuent de façons très différentes aux domaines de relaxation dans chacune des directions de mesure. De plus, il est possible d'apprécier la contribution de chacune de ces composantes.

Nous résumons dans ce qui suit les principales situations illustrées à la figure I.4. Pour de plus amples détails, la récente thèse de C. DRUON constitue une excellente référence [17].

- Lorsque le champ électrique E est parallèle au directeur n.

La composante μ_l est la seule à contribuer au domaine dû au basculement de la molécule autour de son axe transversal. Ce domaine est généralement de grande amplitude et a un temps de relaxation relativement long.

Les mouvements de rotation et de libration de la molécule autour de son axe transversal. Ce domaine est généralement de grande

amplitude et a un temps de relaxation relativement long.

Les mouvements de rotation et de libration de la molécule autour de son axe longitudinal entraînent des variations aussi bien de la composante longitudinale que transversale du moment dipolaire. Situés à des temps de relaxation assez courts et ayant de faibles amplitudes, les mouvements ne peuvent être séparés.

Les grandes différences entre les temps de relaxation du basculement autour de l'axe transversal d'une part et ceux de la rotation et de la libration autour de l'axe longitudinal d'autre part font qu'en pratique les contributions de ces mécanismes à la polarisation électrique sont séparables. La fonction réponse est alors la somme de deux exponentielles.

- Lorsque le champ électrique E est orthogonal au directeur n

Dans cette direction de mesure, il n'y a pas de domaine correspondant au basculement de la molécule autour de son axe transverse.

Seuls subsistent les domaines relatifs aux mouvements de rotation autour de l'axe longitudinal (dû à la composante transverse) et le mouvement de libration auquel les deux composantes μ_l et μ_t contribuent. Les temps de relaxation de ces divers mouvements sont assez voisins. Les fonctions réponses dans cette direction de mesure ont généralement une allure non exponentielle.

IV. FONCTIONS REPONSES DE QUELQUES RELAXATIONS TYPES

IV.1. CAS D'UNE RELAXATION PURE : TEMPS DE RELAXATION UNIQUE

Lorsque la croissance de la polarisation orientationnelle ne

dépend pas de l'histoire du diélectrique mais uniquement de la valeur instantanée de la polarisation et lui est proportionnelle (coefficient de proportionnalité $1/\tau$), on peut écrire :

$$\frac{\partial P_{Or}(t)}{\partial t} = -1/\tau P_{Or}(t) \quad (I.32)$$

$$\text{soit : } P_{Or}(t) = [P_{Or}(0) - P_{Or}(\infty)]e^{-t/\tau} + P_{Or}(\infty) \quad (I.33)$$

La fonction réponse orientationnelle normalisée s'écrit dans ces conditions :

$$\Phi_{P_{Or}}(t) = 1 - e^{-t/\tau} \quad (I.34)$$

τ est appelé temps de relaxation (par référence à la fonction décroissance $\Phi_{dec.or} = 1 - \Phi_{Or}(t) = e^{-t/\tau}$).

Dans ce cas, le phénomène de relaxation est dit pur et de type Debye. Sa fonction réponse a une allure exponentielle.

Il en va de même pour la fonction réponse déplacement non réduite définie par $\Phi_1(t) = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \Phi_{P_{Or}}(t)$ qui s'écrit dans le cas présent : $\Phi(t) = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) (1 - e^{-t/\tau})$. (I.35)

La permittivité complexe proportionnelle à la transformée de Fourier de la dérivée de la fonction réponse polarisation (voir relation I.21) s'écrit alors :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (I.36)$$

IV.2. CAS D'UNE RELAXATION A PLUSIEURS TEMPS DE RELAXATION

Dans de nombreux cas pratiques, l'allure de la fonction réponse n'est pas exponentielle, ce qui sous-entend que la polarisation élec-

trique n'a pas un temps de relaxation unique. Plusieurs cas peuvent alors se présenter.

a) Cas où la distribution des temps de relaxations est discrète

Lorsque le phénomène de relaxation peut être décomposé en une somme discrète de mouvements élémentaires de type Debye, la fonction réponse orientationnelle réduite s'écrit :

$$\phi_{\text{por}}(t) = 1 - \sum a_i e^{-t/\tau_i}$$

avec $\sum a_i = 1$ et a_i représente la participation relative de la relaxation i à la relaxation globale, ce sera son poids.

La détermination des paramètres des domaines élémentaires à partir de la fonction réponse globale dépend des valeurs relatives des temps de relaxation τ_i et des amplitudes a_i . Cette détermination sera d'autant plus aisée et précise que les τ_i sont différents et que les amplitudes a_i grandes. Plusieurs techniques de décomposition sont alors possibles [18] [19]. Lorsque le nombre de domaines élémentaires est inférieur ou égal à 2, nous pensons qu'une représentation graphique permet d'obtenir les paramètres caractéristiques de ces domaines par un échantillonnage des fonctions réponses (Annexe I).

b) Cas où la distribution des temps de relaxation est continue

Lorsque la décomposition des fonctions réponses (ou du spectre en fréquence) n'est pas aisée, de nombreux auteurs ont donné des descriptions empiriques de l'évolution de la permittivité complexe. Parmi les modèles des plus connus, on peut citer ceux de COLE et COLE [20], de DAVIDSON et COLE [21] et de FUOSS-KIRKWOOD [22]. Dans tous ces cas, l'évolution de la fonction réponse n'est pas exponentielle. Nous donnons quelques exemples des relations ainsi obtenues en annexe II.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] C.J.F. BOTTCHER, P. BORDEWIJK,
Theory of Electric Polarization, Vol. II, 2nd Edition,
Elsevier, Amsterdam (1978).

- [2] S.H. GLARUM,
J. Chem. Phys. 42, 2, 637 (1960)

- [3] R.H. COLE,
J. Chem. Phys. 42, 2, 637 (1965)

- [4] R. KUBO,
J. Phys. Soc. Japan, 12, 570 (1957)

- [5] E. FATUZZO, P.R. MASON,
Proc. Phys. Soc., 90, 741 (1967)

- [6] D.D. KLUG, E. KRANBUEHL, W.E. VAUGHAN,
J. Chem. Phys., 50, 9, 3904 (1969)

- [7] J.L. RIVAIL,
J. Chem. Phys. 66, 5, 981 (1969)

- [8] U.M. TITULAER, J. M. DEUTCH,
J. Chem. Phys., 60, 4, 1502 (1974)

- [9] G. WILLIAMS,
Chem. Rev., 72, 1, 55 (1972)

- [10] G. MEIER, A. SAUPE,
Moleca Crystals, 1, 515 (1966)

- [11] A.J. MARTIN, G. MEIER, A. SAUPE,
Symp. Farad. Soc, 5, 119 (1971)

- [12] P.L. NORDIO, G. RIGATTI, U. SEGRE,
Mol. Phys. 25, 129 (1973)

- [13] G.R. LUCKURST, C. ZANNONI,
Proc. Roy. Soc. London, A, 343, 389 (1975)
- [14] J.P. PARNEIX,
Thèse, Lille (1982)
- [15] L.D. LANDAU, E.M. LIFCHITZ,
Electrodynamique des milieux continus
Pergamon Press, London (1960)
- [16] D. LIPPENS,
Thèse 3ème cycle, Lille (1978)
- [17] C. DRUON,
Thèse Lille (1984)
- [18] * J.L. SAFEFRAN
Thèse Bordeaux (1978)
- * J.L. SALEFRAN, G. VICQ, G. DELBOS, Y. DUTUIT, M. THUT,
A.M. BOTTREAU,
Adv. Mol. Relaxation Processes 16, 63 (1980)
- * A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, M. CHOQUET, B. VANDORPE,
L. GENGEMBRE,
Rev. Phys. Appl. 10 , 153 (1975)
- [19] * Y. DUTUIT,
Thèse Bordeaux (1980)
- * Y. BALCOU,
Int. Journ. of Model et Simul. 1, 1, 47 (1981)
- [20] K.S. COLE, R.H. COLE,
J. Chem. Phys. 9, 341 (1941)
- [21] D. W. DAVIDSON, R.H. COLE,
J. Chem. Phys. 18, 1417 (1950)
- [22] R.M. FUOSS, J.G. KIRKWOOD,
J. Am. Chem. Soc. 63, 385 (1941)

CHAPITRE II

Dès ses débuts, la caractérisation diélectrique en régime variable s'est effectuée dans le domaine fréquentiel en utilisant des champs d'excitation harmoniques. D'innombrables méthodes, classiques, ont été alors développées dans tout le spectre hertzien (du continu à 100 GHz) [1]. Ces techniques basées sur la mesure d'une impédance (directe, coefficient de réflexion, méthodes résonnantes) avaient des spectres limités, ce qui rendait les études à large bande de fréquence longues et fastidieuses. L'arrivée du microprocesseur rendant possible une automatisation de ces manipulations permet un gain de temps important et donne un attrait nouveau à ces techniques classiques et aux mesures diélectriques en général. Ces méthodes ont déjà été décrites par ailleurs [2].

Dans le domaine temporel, la première tentative de caractérisation diélectrique a été effectuée par R.H. COLE [3] en 1951 mais n'a eu de suite que vers les années 70. L'utilisation de la technique transitoire dite spectroscopie dans le domaine temporel, T.D.S. (Time Domain Spectroscopy) pour caractériser les matériaux diélectriques a été alors développée par FELLNER FELLDEGG [4]. Ce travail bien que limité [5-6] a entraîné le développement de nombreuses recherches se rapportant à l'exploitation et à l'amélioration de la méthode [7]. L'attrait principal de la T.D.S. est de permettre la caractérisation à large bande de fréquence équivalente à l'aide d'un dispositif unique. L'exploitation des mesures a été effectuée dans la plupart des cas par retour dans le domaine fréquentiel selon une démarche désormais classique et qui comporte les étapes suivantes :

- acquisition des signaux échantillonnés dans le domaine temporel.
- calcul des transformées de FOURIER des signaux temporels.
- détermination du coefficient de réflexion ou de transmission et déduction de la permittivité complexe du matériau.
- retour dans le domaine temporel par transformée de FOURIER inverse pour accéder, le cas échéant, aux paramètres liés à la dynamique moléculaire.

Dans cette démarche, l'une des étapes les plus importantes est le passage du domaine temporel au domaine fréquentiel à l'aide de la transformée de Fourier. La forme transitoire des signaux temporels rend cette opération mathématique particulièrement délicate. De nombreux travaux ont tenté de préciser les précautions particulières à prendre pour minimiser les erreurs inhérentes à cette méthode, erreurs principalement dues à la fenêtre de troncature [8].

Malgré les bons résultats de l'exploitation dans le domaine fréquentiel des mesures temporelles, et comme l'a souligné A. SUGGETT, il apparaît "paradoxal que pour obtenir des informations sur les mouvements moléculaires dépendant du temps à partir de mesures directement effectuées dans le domaine temporel, on soit amené à passer dans le domaine fréquentiel" [9].

Par la suite, R. H. COLE [10] a décrit cette méthode permettant d'obtenir la fonction réponse d'un diélectrique à partir de données expérimentales acquises dans le domaine du temps. Cette méthode conduit à la résolution d'une équation de convolution (voir relation I). Une telle résolution a été effectuée en prenant une forme analytique simple du signal incident et en utilisant divers degrés d'approximation du développement de l'intégrale de convolution : au 2ème ordre par COLE [11] et au 3ème ordre par CHAHINE et BOSE [12]. La méthode a été ensuite généralisée dans le cas particulier où l'échantillon est placé dans une cellule à constantes localisées par FELDMAN et coauteurs [13].

Dans ce travail nous avons contribué, de façon originale, au développement de la méthode temporelle dans différentes directions :

- Résolution de l'équation reliant la fonction réponse aux signaux incident et réfléchi sans émettre aucune hypothèse ni sur la forme du signal incident ni sur les modes de relaxation du matériau.

- Utilisation de la même procédure de résolution pour les

structures à constantes localisées et celles à constantes réparties. La seule différence entre ces deux cas réside dans le calcul de la quantité de charges accumulée dans l'échantillon.

- Utilisation de la méthode temporelle pour la caractérisation de matériaux anisotropes.

- Amélioration de la technique expérimentale par l'utilisation d'un dispositif à deux voies.

I. SPECTROMETRIE DANS LE DOMAINE TEMPOREL

I.1. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I.1.1. Principes de base

Le principal attrait des méthodes temporelles réside dans la forme du signal incident : échelon de tension. Il permet, en principe, d'accéder à la caractérisation de l'échantillon en une seule mesure et ceci dans toute la gamme de temps considérée.

Le schéma de principe est représenté à la figure II.1. Il montre une configuration en réflexion où le dispositif à caractériser répond au signal incident $V_i(t)$ par le signal réfléchi $V_r(t)$. Le dispositif de visualisation donne l'allure de la somme instantanée $V_i(t) + V_r(t)$. La séparation entre $V_i(t)$ et $V_r(t)$ est très aisée dans le domaine temporel. Elle se fait simplement par un choix judicieux de la longueur séparant le dispositif à caractériser et la connexion du dispositif de visualisation.

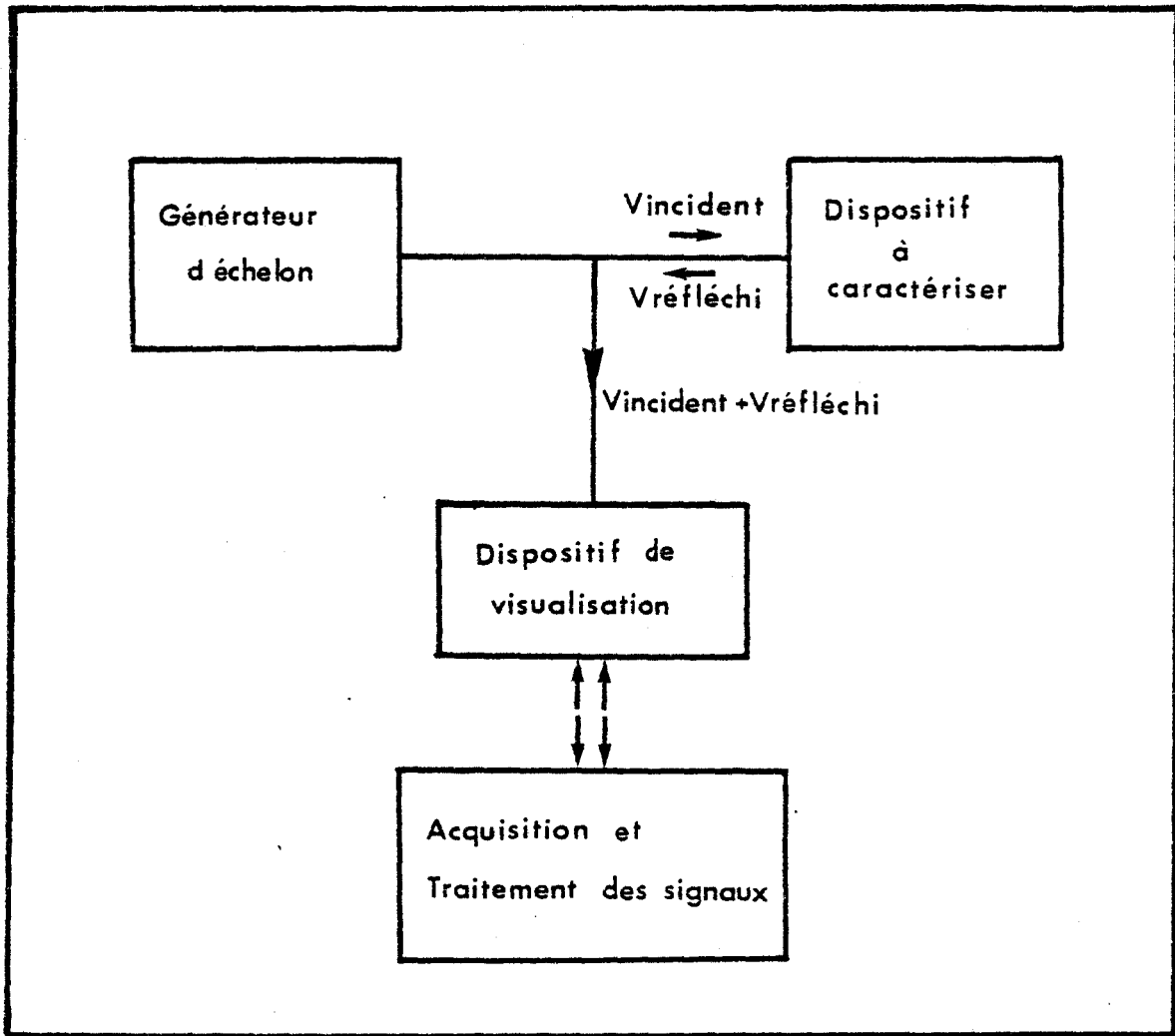
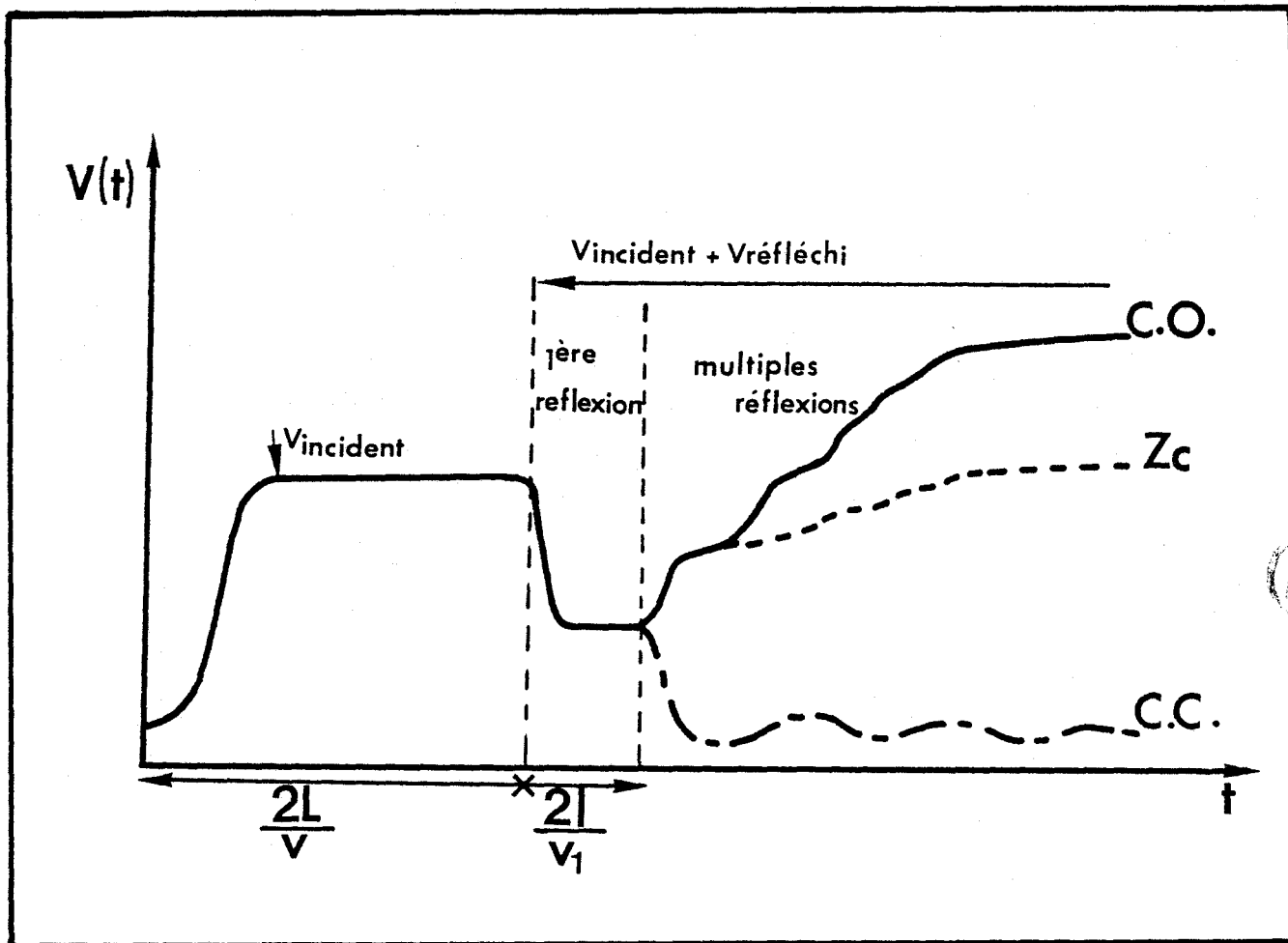


Figure II.1

Dans le cas de la caractérisation diélectrique de matériaux, le dispositif à caractériser est une cellule porte échantillon. Lorsque cette cellule est une ligne coaxiale, l'allure de la réponse temporelle dépend de la nature de la charge de la cellule et de sa longueur l : elle est représentée à la figure II.2.



L = Longueur séparant le plan d'entrée de l'échantillon du plan de connexion du dispositif de visualisation.
 v = vitesse de propagation dans les lignes de connexion
 l = longueur de la cellule porte échantillon
 v_1 = vitesse de propagation dans la cellule remplie de diélectrique (fonction de la permittivité).

Figure II.2.

Si la longueur de la cellule est suffisamment grande, les multiples réflexions sont rejetées en dehors de la fenêtre d'observation et on est dans le cas de la simple réflexion. Dans le cas contraire, on aura à tenir compte des multiples réflexions. C'est ce dernier cas que nous utilisons dans ce travail.

Les caractéristiques du matériau sont ensuite obtenues en analysant le signal réfléchi par comparaison au signal incident. La complexité des relations entre les signaux visualisés et les para-

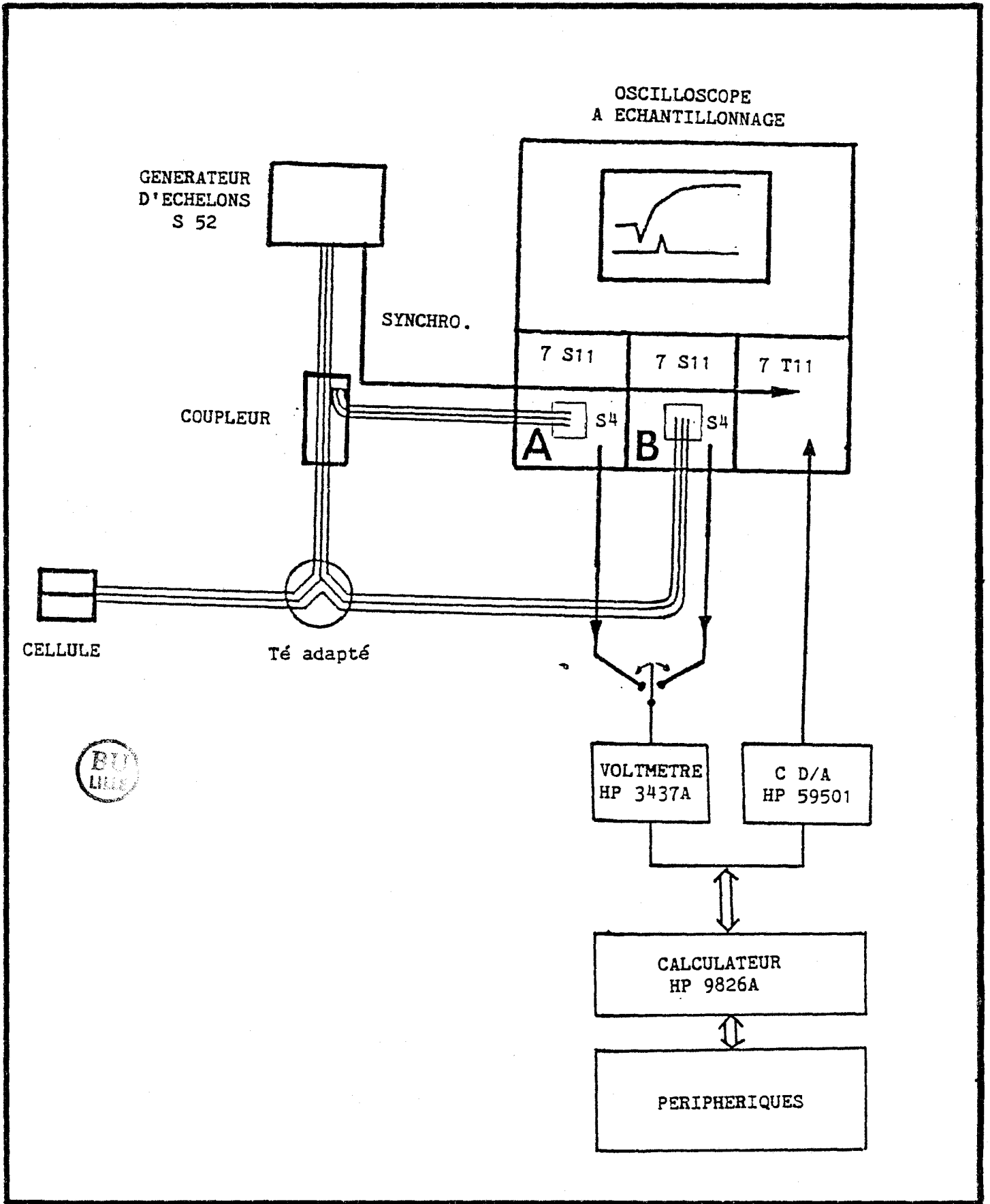


FIGURE II.3

mètres du matériau rend nécessaire l'utilisation des techniques de traitement de signal pour effectuer une caractérisation quantitative. Il est alors nécessaire de disposer d'un dispositif d'acquisition et de traitement de signaux. Ce dispositif devra permettre de garder une durée raisonnable de la manipulation.

REMARQUES

- Lorsque le porte échantillon est une cellule localisée, le signal visualisé est semblable à celui d'une ligne coaxiale de longueur très petite, terminée par un circuit ouvert.

- La comparaison de signaux temporels acquis à des moments différents et ayant des formes différentes nécessite une bonne définition de l'origine des temps. Nous reviendrons sur ce point capital dans la suite de ce chapitre [paragraphe I.1.2.d].

- La configuration du dispositif en transmission peut apporter d'importantes informations. Nous l'avons utilisée, hors du cadre de ce travail, pour caractériser des dispositifs actifs [14].

I.1.2. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté à la figure II.3. Nous donnons dans les paragraphes suivants les principales caractéristiques des éléments de ce montage.

a) Le générateur d'échelons (Tektronix S52)

L'élément de base de ce générateur est une diode Tunnel. L'échelon de tension est obtenu lors du passage de V_p (point P) à V_B (point B) à courant constant (figure II.4).

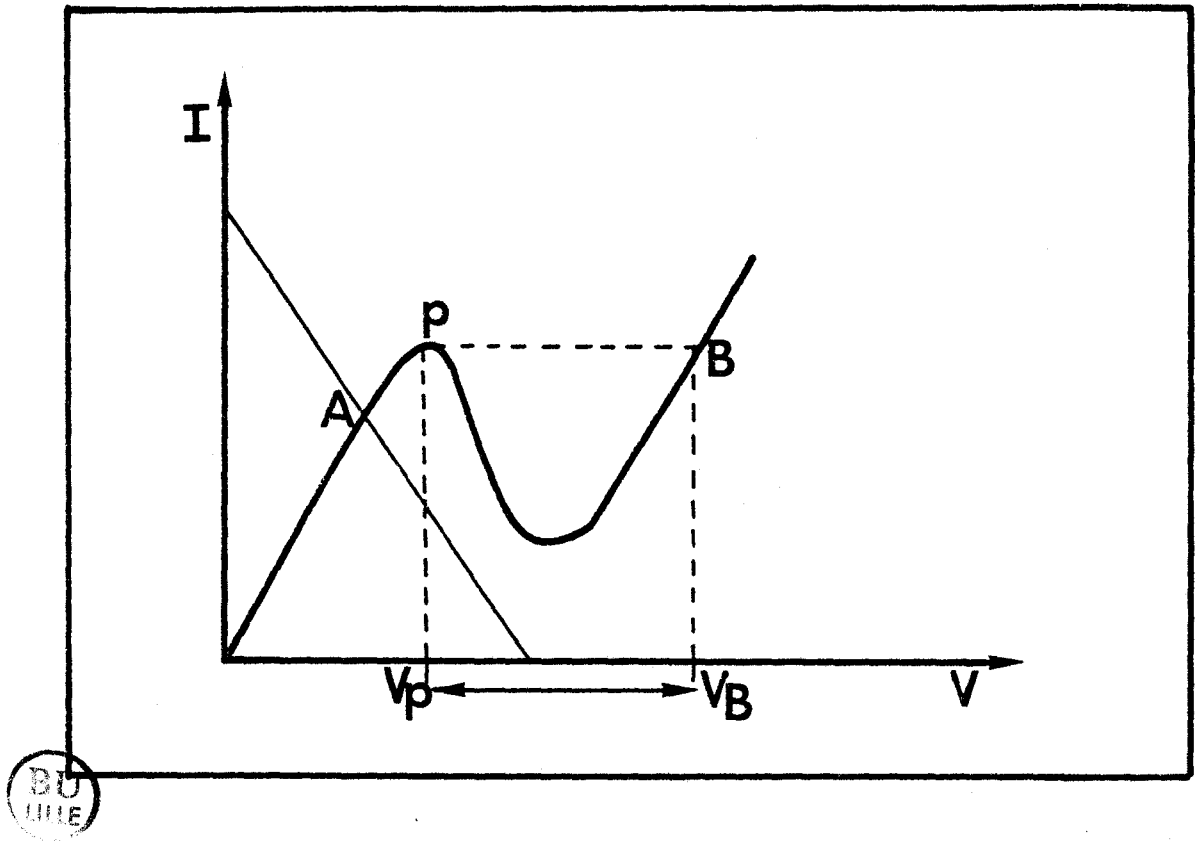


FIGURE II.4

Concernant la caractéristique statique $I(V)$ de la diode tunnel, on peut faire les remarques suivantes :

- Cette caractéristique statique dépend fortement de la température. Ceci se traduit par d'importantes dérives en température.

- Le point de polarisation au repos de la diode tunnel (point A) dépend de la charge du générateur. Le déclenchement de celui-ci se fait à des instants différents lorsque la charge varie [15].

- La vitesse de transition du point P au point B qui détermine le temps de montée de l'échelon de sortie est limitée par la capacité de jonction de la diode tunnel.

Les principales caractéristiques de l'échelon de tension délivré par le générateur S52 sont les suivantes :

- 1 - Son amplitude est fixe et de l'ordre de 250 mV.
- 2 - Son temps de montée est voisin de 20 ps. Il limite la fréquence maximale d'utilisation.

$$F_{\max} = \frac{1,1}{\pi \tau} = 12,5 \text{ GHz}$$

(en tenant compte du temps de montée des têtes d'échantillonnage).

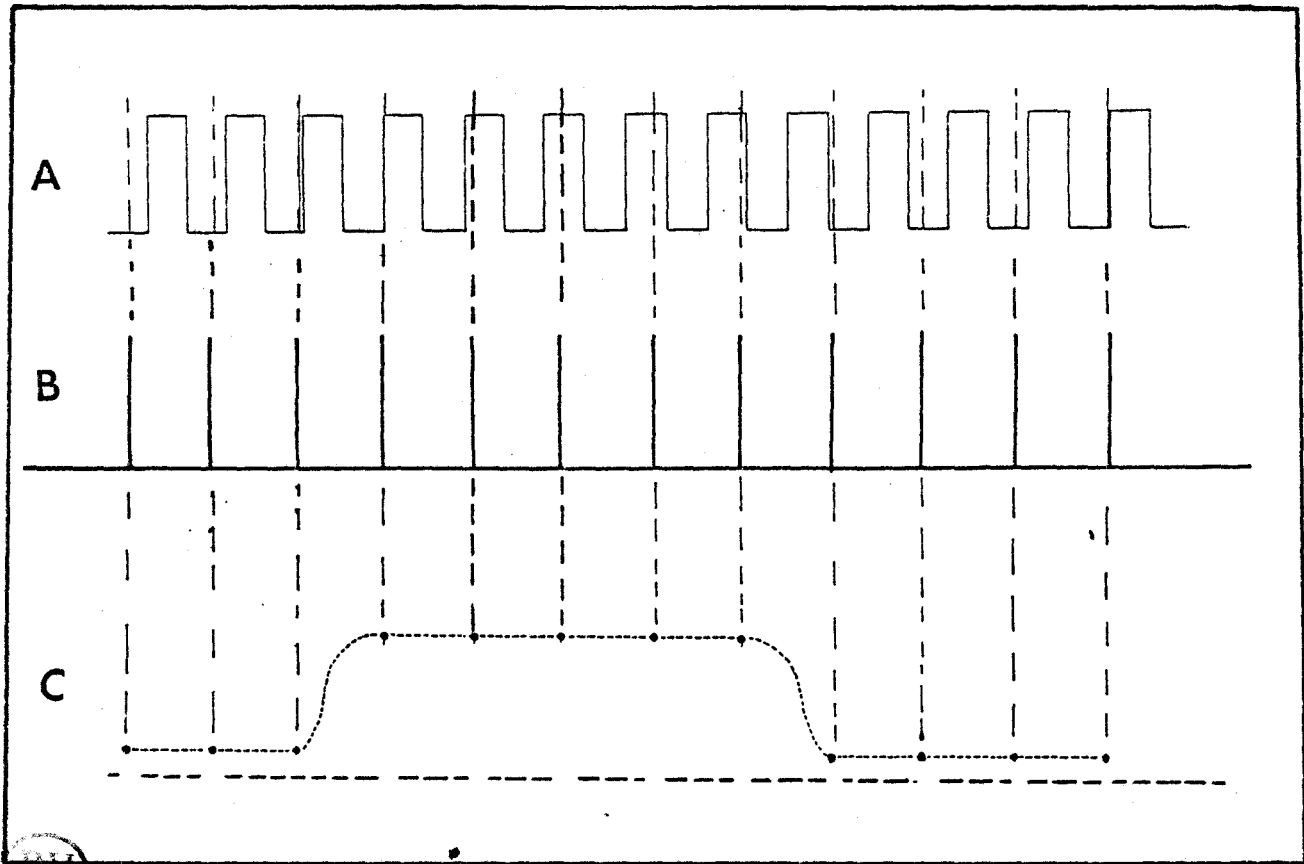
- 3 - Sa durée est de l'ordre de 700 ns. Elle fixe la limite basse de la bande de fréquence utilisable et par conséquent le pas minimum en fréquence ($F_{\min} = 1/T = 1,5 \text{ MHz}$)

b) Le dispositif d'échantillonnage (Tektronix S4) et de visualisation (oscilloscope Tektronix Série 7000)

Pour visualiser des signaux aussi rapides que ceux utilisés en spectroscopie temporelle, les techniques d'échantillonnage sont nécessaires. La technique utilisée est dite "échantillonnage à temps équivalent". Son principe est représenté à la figure II.5.

Le signal d'entrée stocké dans une mémoire est reconstitué dans un espace de temps équivalent et est ensuite visualisé à l'aide d'un oscilloscope.

L'aptitude d'un tel système à visualiser des signaux rapides est liée à la durée d'ouverture des portes d'échantillonnage. Ce sont par conséquent ces portes qui nécessitent une technologie hyperfréquence particulière. Elles sont constituées de pont de diodes tunnels



- A : Signal réel
- B : Impulsion d'échantillonnage
- C : Signal visualisé équivalent

FIGURE II.5

polarisées de telle sorte qu'elles soient capables d'échantillonner des signaux de temps de montée inférieurs à 25 ps dans le cas de la tête d'échantillonnage Tektronix S4. Le reste des opérations (mémoire et visualisation) se fait à l'aide de circuits basse fréquence constituant le tiroir Tektronix 7S11.

La synchronisation de la tête d'échantillonnage se fait par des signaux (impulsions) délivrés par la base de temps Tektronix 7T11. Cette dernière rend possible l'évaluation de l'échelle des temps équivalents. Son étalonnage a été effectué à l'aide d'un générateur

sinusoidal hyperfréquence fournissant un signal dont la période est mesurée à l'aide d'un compteur de haute précision. Nous avons aussi utilisé le parcours d'une impulsion le long d'un câble de longueur connue pour effectuer cet étalonnage.

c) Le dispositif d'acquisition des signaux

Pour effectuer les traitements des signaux visualisés sur l'oscilloscope à échantillonnage, nous avons mis au point une chaîne d'acquisition de données en prenant soin de garder à la manipulation son principal caractère de rapidité. Ce dispositif a été conçu de telle sorte que ce soit le calculateur qui pilote entièrement la manipulation à travers le Bus IEEE. En fait il s'agit de discrétiser un signal déjà échantillonné et donc en fin de compte, nous avons un signal réel doublement échantillonné. A partir de l'utilisation d'un calculateur HP 9826 et d'un voltmètre rapide (HP34 37A), la procédure est la suivante :

- Le calculateur positionne la base de temps au i ème point par application sur celle-ci d'une tension continue à travers un convertisseur Digital-Analogique HP 59501A. Le spot est alors positionné au temps équivalent $i\Delta t$.

- Le voltmètre lit la tension $V(i\Delta t)$ disponible aux bornes de l'amplificateur vertical.

- Le calculateur mémorise la valeur $V(i\Delta t)$ et positionne à nouveau la base de temps à l'instant équivalent suivant $(i + 1)\Delta t$ et le cycle recommence jusqu'à ce que l'ensemble du signal visualisé soit acquis.

Ce procédé présente le grand avantage de permettre un choix du pas d'échantillonnage et de la plage d'acquisition par calculateur. On peut ainsi faire varier le nombre de points d'échantillonnage de 1

à 1000 (1000 points correspondent au pas minimum du convertisseur D/A qui vaut 10 mV). La vitesse d'acquisition d'un tel dispositif est de l'ordre de 300 échantillons par seconde. Cette vitesse est limitée par la vitesse de conversion du convertisseur D/A qui est l'élément le plus lent de la chaîne d'acquisition.

Remarque :

En utilisant la possibilité qu'offre le voltmètre programmable HP3437A qui est capable d'échantillonner un signal avec de très grande vitesse (de l'ordre de 4000 pts/seconde) [16] nous avons pu augmenter la vitesse d'acquisition du banc de mesure (> 1000 pts/seconde). En contrepartie, ce procédé nécessite un étalonnage de la vitesse de balayage de l'oscilloscope à échantillonnage, ce que nous n'avons pu faire avec reproductibilité sur l'oscilloscope utilisé. C'est pour cela que nous n'avons pas retenu cette méthode.

d) Le dispositif de détermination de l'origine des temps : utilisation d'une deuxième voie

En pratique, pour tenir compte des déformations des signaux par les différentes parties du dispositif expérimental (connecteurs, câbles, transitions, etc...) le signal incident pris comme référence est celui réfléchi par une charge connue (C.C. ou C.O.) lorsqu'elle est placée dans le plan d'entrée de la cellule porte échantillon. Le dépouillement des mesures se fait donc par comparaison ou combinaison de signaux acquis à des moments différents et ayant des formes différentes. Il est par conséquent essentiel que le début de chaque signal soit connu précisément. Tout décalage d'un signal par rapport à l'autre se traduit par une erreur de mesure. A titre d'exemple un décalage Δt de 1 picoseconde entraîne une erreur de phase de $\omega \Delta t = 3,6^\circ$ à 10 GHz.

Ce décalage peut avoir plusieurs raisons dont les principales sont :

- la charge du générateur change lorsqu'on passe de l'acquisition du signal incident $V_i(t)$ ($Z_{charge} = 0$ ou ∞) à celle du signal réfléchi $V_r(t)$ ($Z_{charge} = Z_{cellule}$). Par conséquent, la polarisation moyenne de la diode tunnel change (point A, figure II-4). Ceci entraîne un décalage dans l'apparition de l'échelon de tension. Ce décalage est par exemple supérieur à 60ps lorsqu'une charge circuit ouvert est remplacée par une charge court-circuit.

- les dérives lentes des divers éléments de l'électronique qui sont très difficiles à éliminer.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour éviter ou apprécier ces dérives dans le temps [17]. Pour notre part nous avons mis en oeuvre une méthode permettant d'apprécier avec suffisamment de précision l'importance du décalage temporel entre l'origine des temps de deux mesures différentes. Un coupleur directif placé à la sortie du générateur transforme sur sa voie couplée un échelon de temps de montée donné en une impulsion de durée limitée $A(t)$. Cette impulsion est envoyée sur la voie A et positionnée sur l'échelle des temps (abscisse) du début du signal réfléchi $B(t)$. L'abscisse du maximum de $A(t)$ sert de référence de temps (Figure II.6). Ce procédé a l'avantage d'utiliser le signal délivré par le générateur d'échelon, plutôt que le signal réfléchi $B(t)$ dont la forme dépend de la charge que de la ligne.

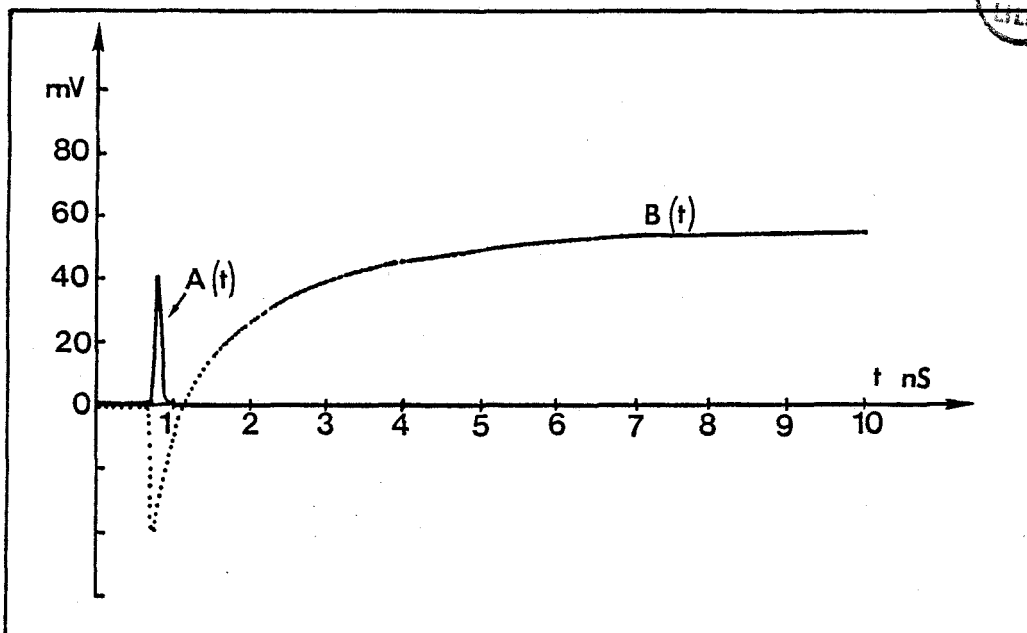


FIGURE II.6

L'origine des temps a pu ainsi être déterminée avec une précision meilleure que 0,2 ps [18].

I.2. EXPLOITATION DES MESURES DANS LE DOMAINE DU TEMPS

I.2.1. Principe de la méthode

Comme nous l'avons montré au premier chapitre, l'obtention de la fonction réponse ϕ_{por} permet d'accéder aux informations concernant la dynamique moléculaire. Cette fonction réponse est reliée à la quantité de charge accumulée dans l'échantillon $Q(t)$ par la relation (I.15) :

$$Q(t) = C \left[\epsilon_{\infty} V(t) + (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \int_{-\infty}^t V(t') \dot{\phi}_{por}(t-t') dt' \right] \quad (II.1)$$

où $V(t)$ représente la tension aux bornes de l'échantillon, ϵ_{∞} la permittivité aux fréquences infinies, ϵ_S la permittivité statique et C la capacité active de la cellule dans laquelle l'échantillon est placé.

L'équation (II.1) peut s'écrire de façon équivalente :

$$Q(t) = C \int_0^t \left[\epsilon_{\infty} \delta(t') + (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \dot{\phi}_{por}(t-t') \right] V(t') dt' \quad (II.2)$$

ou encore en utilisant les propriétés du produit de convolution et en utilisant une fonction réponse non normalisée $\phi_1(t)$:

$$Q(t) = C \int_0^t \phi_1(t) \cdot \dot{V}(t-t') dt' \quad (II.3)$$

$$\text{avec } \phi_1(t) = \epsilon_{\infty} u(t) + \phi(t) \text{ et } \phi(t) = (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \phi_{por}(t) \quad (II.4)$$

Ce qui donne pour les valeurs limites de $\phi_1(t)$:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \phi_1(t) = \epsilon_\infty \quad \text{et} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \phi_1(t) = \epsilon_S \quad (\text{II.5})$$

Résolution numérique

La résolution de l'équation (II.3) est une opération de déconvolution. Cette équation, où $\phi_1(t)$ est l'inconnue, est une équation de type Volterra de seconde espèce. Sa résolution peut se faire de façon numérique lorsque les quantités $Q(t)$ et $V(t)$ sont connues.

L'équation (II.2) est discrétisée et sa résolution se fait en utilisant une méthode itérative. Dans ce type d'équations, la discrétisation par la méthode des points milieux s'avère meilleure que l'utilisation de la méthode, plus classique, des trapèzes [19]. La relation (II.2) s'écrit alors :

$$Q(t) = C \, 2\Delta t \sum_j \{ \phi_1((2j+1)\Delta t) \dot{V}[(2r - (2j+1))\Delta t] \} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{avec } t = 2r\Delta t \quad (\text{II.7})$$

En développant le second terme, on aura :

$$Q(t) = 2C \, \Delta t \sum_j \{ \phi_1[(2j+1)\Delta t] \cdot \dot{V}[2r - (2j+1)\Delta t] \} \\ + \phi_1[(2r-1)\Delta t] \cdot \dot{V}(\Delta t) \quad (\text{II.8})$$

de la relation (II.8) on peut aisément déduire $\phi_1(t-\Delta t)$ connaissant $\dot{V}(\Delta t)$ selon la relation :

$$\phi_1((2r-1)\Delta t) = \frac{1}{\dot{V}(\Delta t)} \left[\frac{Q(2r\Delta t)}{2C\Delta t} - \sum_{j=0}^{r-2} \{ \phi_1[(2j+1)\Delta t] \cdot \dot{V}[2r-(2j+1)\Delta t] \} \right] \quad (\text{II.9})$$

La convergence de l'équation (II.9) va dépendre du pas de discrétisation à cause des oscillations dues aux erreurs. Ces oscillations peuvent être éliminées par des techniques de lissage. En effet, la solution (II.9) de l'équation (II.3) est une solution approchée. En appelant $\phi_{1E}(t)$ la solution exacte, l'erreur commise en utilisant la relation II.9 peut se mettre sous la forme [19] :

$$\phi_{1E}((2r-1)\Delta t) - \phi_1(1(2r-1)\Delta t) = \alpha_1[(2r-1)\Delta t] \cdot \Delta t^2 + \alpha_2(\Delta t^4) \quad (\text{II.10})$$

où $\alpha_1(t)$ est une fonction erreur s'exprimant en Δt^2 et $\alpha_2(t)$ est une fonction supposée nulle.

En utilisant deux pas d'intégration $\Delta t/3$ et Δt on peut améliorer la précision de la fonction calculée selon la procédure suivante :

$$\phi_{1E}((2r-1)\Delta t) - \frac{1}{8} \cdot 9 \phi_{\Delta t/3}((6r-3)\frac{\Delta t}{3}) - \phi_{\Delta t}((2r-1)\Delta t) = O(\Delta t^4) \quad (\text{II.11})$$

Remarques

- La méthode itérative que nous venons de présenter brièvement a été mise en oeuvre sur des calculateurs de table. Elle ne nécessite en effet que peu de mémoire de calcul. Le temps de calcul, quoique plus long que pour une transformée de Fourier rapide (F.F.T.) reste raisonnable (inférieure à deux minutes pour 250 points de calcul).

- La résolution de l'équation II.3 nécessite la connaissance de la quantité de charge accumulée dans l'échantillon placé dans une cellule dont la capacité à vide peut être déterminée par un étalonnage préalable. L'obtention de la fonction réponse se fait ensuite selon une procédure qui ne fait intervenir ni la forme du signal incident,

ni le type de relaxation dont est siège le matériau ni même le type de cellule utilisée.

1.2.2. Détermination des quantités $Q(t)$ et $V(t)$

En pratique, selon le domaine de temps des phénomènes à observer, deux types de cellules sont utilisées. Les cellules à constantes localisées sont utilisées pour étudier les mouvements de relaxation lents, alors que pour les mouvements rapides les cellules doivent être à constantes réparties. Dans chacun des cas les relations reliant les tensions aux courants nous permettent de déterminer la quantité de charge accumulée dans l'échantillon en fonction des paramètres de la cellule et des tensions incidente et réfléchie accessibles à l'expérience.

a) Cellule à constantes localisées

La cellule est un condensateur où est introduit le matériau à caractériser. Son schéma électrique équivalent est représenté à la figure II.7.

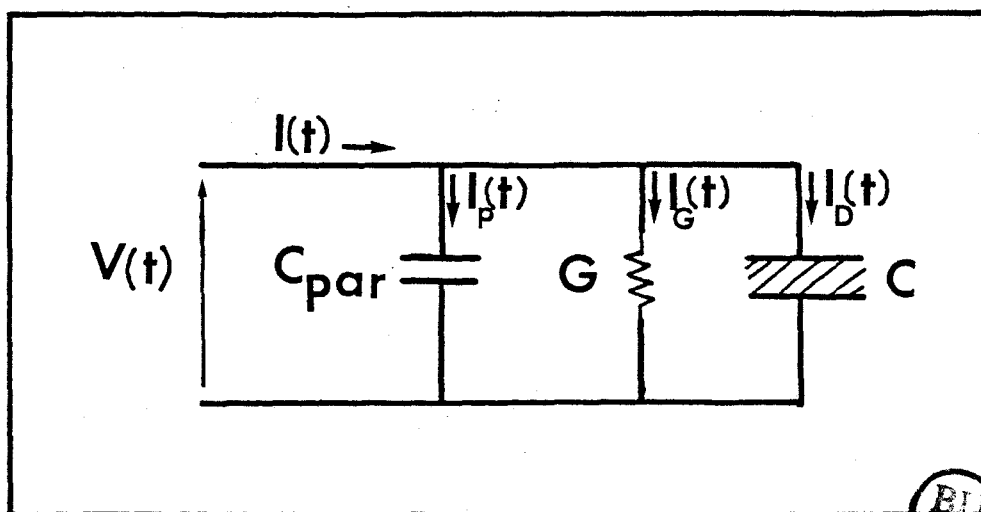


FIGURE II.7



où C représente la capacité active de la cellule et C_{par} la capacité parasite due aux effets de bords. Ces deux grandeurs sont déterminées par étalonnage. G_{σ} est la conductance due à la conductivité statique de l'échantillon.

$V(t)$ la tension totale aux bornes de l'échantillon;

$I(t)$ le courant total traversant l'échantillon.

La tension $V(t)$ et le courant $I(t)$ sont reliés aux tensions incidente $V_i(t)$ et réfléchie $V_r(t)$ par les relations :

$$V(t) = V_i(t) + V_r(t) \quad (II.12)$$

$$I(t) = \frac{V_i(t) - V_r(t)}{Z_0} \quad (II.13)$$

où Z_0 est l'impédance caractéristique de la ligne avant le plan d'entrée de la partie active de la cellule.

G_{σ} , dépendant du matériau, sera l'admittance présentée par la cellule aux temps longs [13].

$$G_{\sigma} = \frac{I(\infty)}{V(\infty)} = \frac{1}{Z_0} \cdot \frac{V_i(\infty) - V_r(\infty)}{V_i(\infty) + V_r(\infty)} \quad (II.15)$$

La charge accumulée dans le diélectrique s'écrit donc :

$$Q(t) = \int_0^t I_D(t') dt' = \int_0^t [I(t') - I_G(t') - I_P(t')] dt' \quad (II.16)$$

en remplaçant $I_G(t)$ et $I_P(t)$ par leurs expressions en fonction des grandeurs mesurables $V_i(t)$ et $V_r(t)$ on peut écrire la relation (II.16) selon la forme :

$$Q(t) = \int_0^t \left[\frac{V_i(t') - V_r(t')}{Z_0} - G_{\sigma} (V_i(t') + V_r(t')) \right] dt' - C_{par} (V_i(t) + V_r(t)) \quad (II.17)$$

La relation (II.17) détermine la quantité $Q(t)$ à chaque instant à partir de la mesure des tensions incidente $V_i(t)$ et réfléchie $V_r(t)$. Le report de cette quantité $Q(t)$ et de $V(t)$ dans la relation (II.9) permet d'accéder à la fonction réponse $\phi_d(t)$ caractéristique du matériau.

Remarque :

L'effet de la conductivité statique est pris en compte par la méthode. Il est déduit des paramètres mesurés avant le calcul de la fonction réponse. Celle-ci correspond à des phénomènes de relaxation dipolaire.

b) Cellules à constantes réparties

Plusieurs configurations sont possibles lorsqu'on place l'échantillon dans une ligne coaxiale selon qu'elle est terminée par un court-circuit, un circuit ouvert ou une charge adaptée. Nous nous intéressons ici au cas d'une cellule coaxiale terminée par un circuit ouvert, cas facile à réaliser en pratique et dont l'exploitation est aisée lorsqu'on tient compte correctement des effets de bout [20]. La figure II.8 représente le schéma d'une telle cellule.

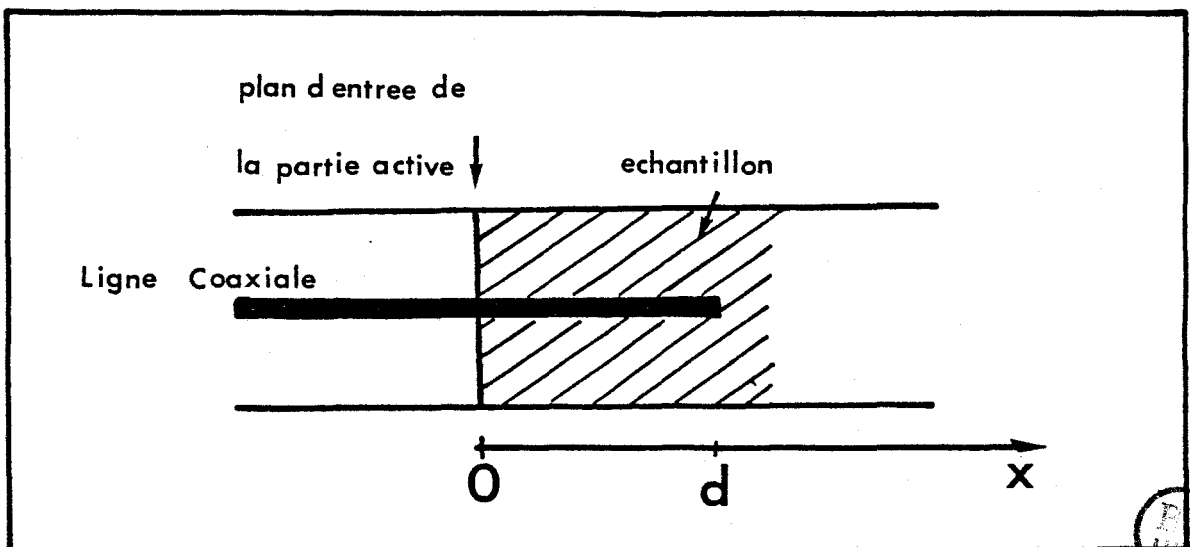


FIGURE II.8

L'impédance caractéristique de la ligne coaxiale vide est Z_0 , la capacité équivalente au tronçon de ligne vide est notée C . La capacité équivalente au circuit ouvert dans l'air (effet de bout dans l'air) est notée C_s . L'origine des abscisses x est prise à l'interface air diélectrique;

Dans le plan d'entrée de l'échantillon ($x = 0$) on peut définir une tension $V(t,0)$ et un courant $I(t,0)$ liés aux signaux incident $V_i(t,0)$ et réfléchi $V_r(t,0)$ par les relations (I.13) et (II.14) respectivement.

Pour des échantillons non magnétiques ayant une perméabilité relative $\mu = 1$, la tension $V(t,x)$ est reliée au courant $I(t,x)$ en tout point d'abscisse x par la relation :

$$\frac{\partial V}{\partial x} = - L_c \frac{\partial I}{\partial x} \quad (\text{II.18})$$

où L_c désigne l'inductance par unité de longueur.

Dans la région vide précédant la tranche de ligne remplie par le diélectrique ($x < 0$), la tension et le courant sont reliés par la relation :

$$\frac{\partial I}{\partial x} = C_c \frac{\partial V}{\partial t} \quad \text{pour } x < 0 \quad (\text{II.19})$$

où C_c représente la capacité géométrique par unité de longueur.

Dans la partie remplie par le diélectrique $0 < x < d$, la relation entre le courant et la tension devient :

$$\frac{\partial I}{\partial x} = - \frac{\partial Q_0(t)}{\partial t} \quad \text{pour } x > 0 \quad (\text{II.20})$$

où $Q_0(t)$ représente la quantité de charges accumulées dans l'échantillon par unité de longueur et qui s'écrit :

$$Q_0(t) = C_0 \left[\epsilon_{\infty} V(t) + \int_0^t \phi(t') \cdot \dot{V}(t-t') dt' \right] \quad (\text{II.21})$$

Dans le "plan" de circuit ouvert ($x = d$), on aura :

$$I(t,d) = C_S \frac{dV(t,d)}{dt} \quad (\text{II.22})$$

Pour les échantillons de petite longueur qui seront souvent utilisés en spectroscopie temporelle dans sa configuration multiples réflexions, les quantités $I(t,d)$ et $V(t,d)$ peuvent être développées en série de Taylor autour de $x = 0$, ce qui donne :

$$V(t,d) = V(t,0) + d \left. \frac{\partial V(t,x)}{\partial x} \right|_{x=0} + \frac{d^2}{2} \left. \frac{\partial^2 V(t,x)}{\partial x^2} \right|_{x=0} \quad (\text{II.24})$$

et :

$$I(t,d) = I(t,0) + d \left. \frac{\partial I(t,x)}{\partial x} \right|_{x=0} + \frac{d^2}{2} \left. \frac{\partial^2 I(t,x)}{\partial x^2} \right|_{x=0} \quad (\text{II.24 bis})$$

en remplaçant (II.24) dans (II.22) et en utilisant les relations (II.19) et (II.20), on aura dans le cas où on néglige les pertes dans le conducteur de la ligne de transmission :

$$I(t,0) - \frac{\partial Q_0(t)}{\partial t} - \frac{d^2}{2c^2} \frac{\partial^2 I(t,0)}{\partial t^2} = C_S \frac{d}{dt} \left[V(t,0) - dL_c \frac{\partial I(t,0)}{\partial t} - \frac{d^2}{2c^2} \frac{\partial^2 V(t,0)}{\partial t^2} \right] \quad (\text{II.25})$$

où $c = \frac{1}{\sqrt{L_c C_c}}$ représente la vitesse de la lumière dans l'air.

La quantité de charge accumulée dans l'échantillon s'écrit alors :

$$Q(t) = \int_0^t I(t',0)dt' - C_S V(t,0) - \left(\frac{d^2}{2C^2} - C_S dL_C \right) \frac{\partial I(t,0)}{\partial t} + \frac{C_S}{2C^2} \cdot \frac{d^2 V(t,0)}{dt^2} \quad (\text{II.26})$$

Le calcul de la quantité de charge ainsi obtenu à l'aide de la relation (II.26) permet d'accéder à la fonction réponse caractéristique du matériau au moyen de la relation (II.9).

II.1.3. Conclusions et résumé

L'exploitation dans le domaine temporel est utilisée chaque fois que l'interprétation des résultats peut se faire facilement dans le temps, c'est à dire lorsque la fonction réponse peut être simplement reliée aux propriétés diélectriques du matériau et en particulier à sa fonction d'autocorrélation dipolaire.

Les principales caractéristiques de la méthode que nous avons mise au point peuvent être résumées de la façon suivante :

- la méthode de dépouillement permet d'obtenir la fonction réponse à l'aide d'un algorithme ne nécessitant aucune hypothèse ni sur la forme du signal incident ni sur le mode de relaxation des charges.

- la valeur initiale de la fonction réponse non normalisée donne directement la permittivité infinie ϵ_∞ (permittivité aux temps courts). Sa valeur finale donne la permittivité statique ϵ_S (permittivité aux temps longs).

- le processus d'itération ne nécessite pas la connaissance de la réponse à des instants postérieurs au temps considéré. Ainsi la présente méthode permet d'obtenir la fonction réponse sur l'échelle des temps considérée même si la réponse de l'échantillon n'est pas entièrement terminée. Cela est particulièrement avantageux par rapport aux méthodes utilisant les transformées de Fourier qui nécessitent que la réponse dans le temps soit terminée pour éviter les erreurs sur les premiers pas dans l'espace fréquence [21].

- Etant une méthode directe, elle n'est plus assez précise lorsque le matériau à caractériser présente de très faibles pertes. La caractérisation de ce type de matériau nécessite la mise en oeuvre de méthode de comparaison (méthodes dites différentielles) qui sont difficilement exploitables dans le domaine du temps. Par contre, elles deviennent très attrayantes lorsqu'on passe dans le domaine fréquentiel grâce à la transformation du produit de convolution en une simple multiplication algébrique [22].

II . SPECTROMETRIE DANS LE DOMAINE FREQUENTIEL

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les techniques diélectriques permettant la caractérisation des matériaux dans le domaine fréquentiel, le paramètre, caractéristique étant la permittivité complexe.

Deux approches sont possibles :

- l'une, utilisant directement les ponts de mesure et analyseurs de réseaux du laboratoire, fonctionnant en régime harmonique.
- l'autre, à l'aide du dispositif temporel décrit au paragraphe I de ce chapitre permettant l'exploitation fréquentielle des mesures effectuées dans le domaine temporel.

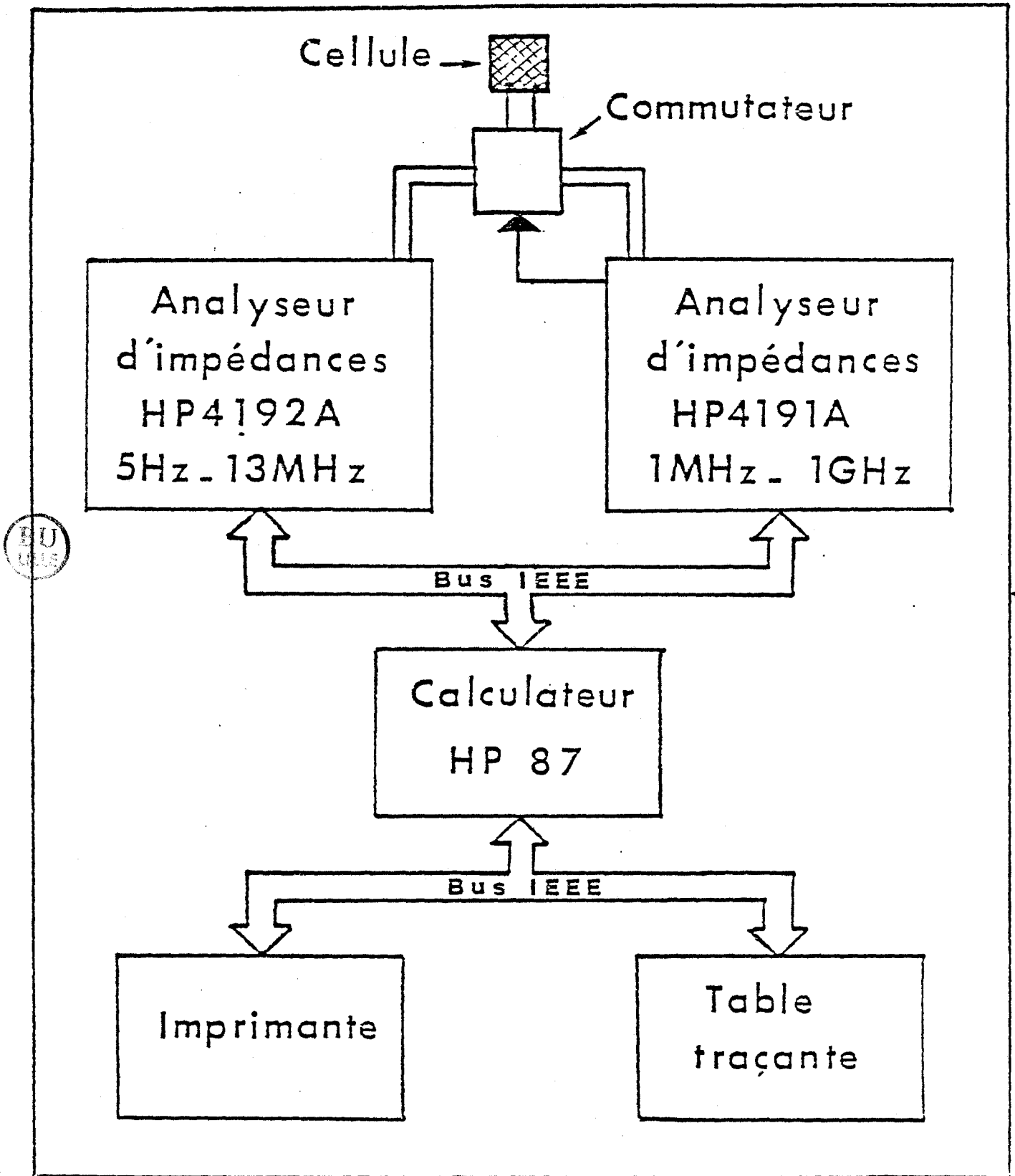


FIGURE II.9

II.1. ANALYSE HARMONIQUE

Cette méthode où le champ appliqué à l'échantillon est sinusoïdal est la première qui a été développée pour caractériser les diélectriques. L'expérience du laboratoire remonte à une vingtaine d'années durant lesquelles de nombreux dispositifs ont été conçus ou mis en oeuvre. Actuellement l'équipement du laboratoire permet d'effectuer la caractérisation diélectrique sur une large gamme de fréquence s'étalant de 1 GHz à 30 GHz. Les dispositifs manuels sont remplacés au fur et à mesure par des dispositifs automatiques. Ces derniers couvrent la gamme 5 Hz-26 GHz. Ce sont eux que nous avons utilisés et que nous allons décrire brièvement.

a) Les analyseurs d'impédances : Figure II.9

Deux analyseurs d'impédances permettent de couvrir la gamme de fréquence 5Hz-1GHz. Ils disposent de microprocesseurs internes qui permettent, en utilisation autonome locale, l'obtention de nombreux paramètres et un grand choix de configurations. Ils sont pilotés par un ordinateur HP 87.

La cellule de mesure est connectée à l'un ou à l'autre des analyseurs au moyen d'un commutateur commandé par le même ordinateur. Les résultats sont disponibles sur imprimante ou table traçante.

. L'analyseur HP4192A : 5Hz-13MHz

Cet appareil permet la mesure de l'impédance entre ses bornes en effectuant une mesure de tension complexe et de courant complexe. Le microprocesseur interne est programmé pour en faire le rapport et déduire l'impédance complexe. Il peut fonctionner en configuration réflexion ou transmission. Pour tenir compte des diverses

connexions une procédure d'étalonnage a été mise au point [2].

Pour la caractérisation diélectrique, nous avons utilisé cet appareil en configuration réflexion et l'avons piloté par un calculateur HP 87. Nous avons utilisé 100 points de mesures avec un balayage logarithmique. L'obtention des paramètres propres à l'échantillon se fait à l'aide d'un logiciel adapté.

. L'analyseur HP4191 : 1MHz-1GHz

Cet analyseur effectue la mesure du coefficient de réflexion dans un plan de référence choisi par l'expérimentateur. La calibration nécessaire dans ce plan est stockée dans la mémoire interne de l'appareil qui donne une mesure par rapport à ces références. Le microprocesseur permet d'obtenir différentes configurations de l'impédance. Cet appareil ne fonctionne qu'en réflexion.

Cet appareil est également piloté par le calculateur HP87. L'impédance de la cellule est mesurée en 50 points de fréquence répartis de façon logarithmique. La permittivité complexe est obtenue par traitement sur calculateur.

b) Analyseur de réseau

Ce banc de mesure automatique est bâti autour de l'analyseur de réseau HP 8410B (Figure II.10). Il permet d'effectuer la mesure des quatre paramètres S d'un quadripole entre 100 MHz et 18 GHz. La manipulation est entièrement gérée par un calculateur qui fixe les points de mesures et effectue les traitements nécessaires à l'exploitation des mesures.

Nous avons utilisé ce dispositif en réflexion et un programme adéquat [23] pour obtenir la permittivité complexe du matériau

contenu dans la cellule. On obtient huit points de mesures entre 2 et 18 GHz.

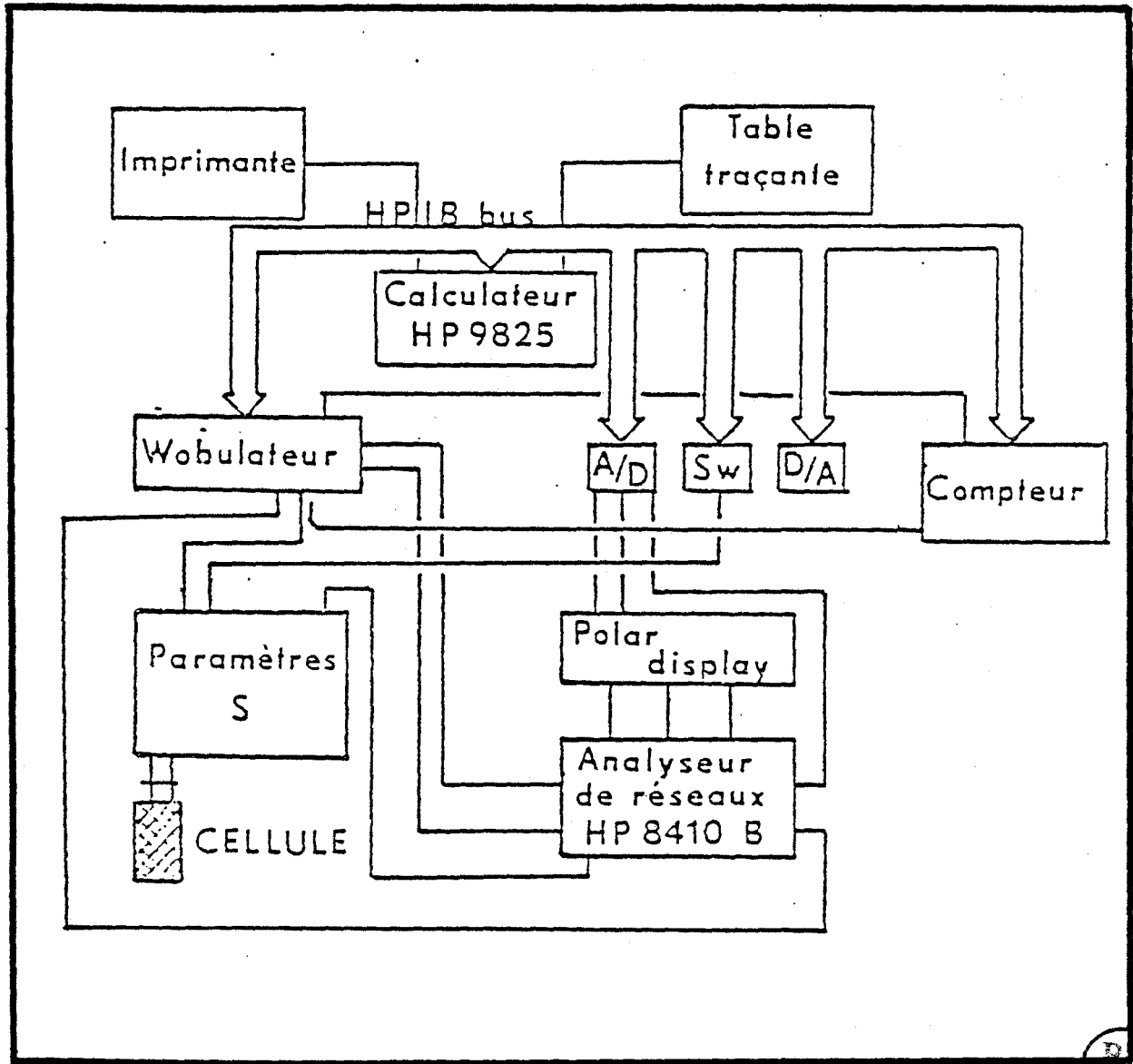


Figure II.10

Remarque : Nous ne présentons pas ici le nouvel analyseur de réseau 8510 B (45 MHz-26GHz), beaucoup plus puissant et plus rapide que le 8410 B mais que nous n'avons pas utilisé puisqu'il vient d'être acquis par le laboratoire.

II.2. ANALYSE FREQUENTIELLE DE MESURES TEMPORELLES : UTILISATION DE LA TRANSFORMEE DE FOURIER

Le principe du passage du domaine temporel au domaine fréquentiel lorsque le système à caractériser (ici la cellule remplie de diélectrique) est linéaire et invariant dans le temps est représenté à la figure II.11.

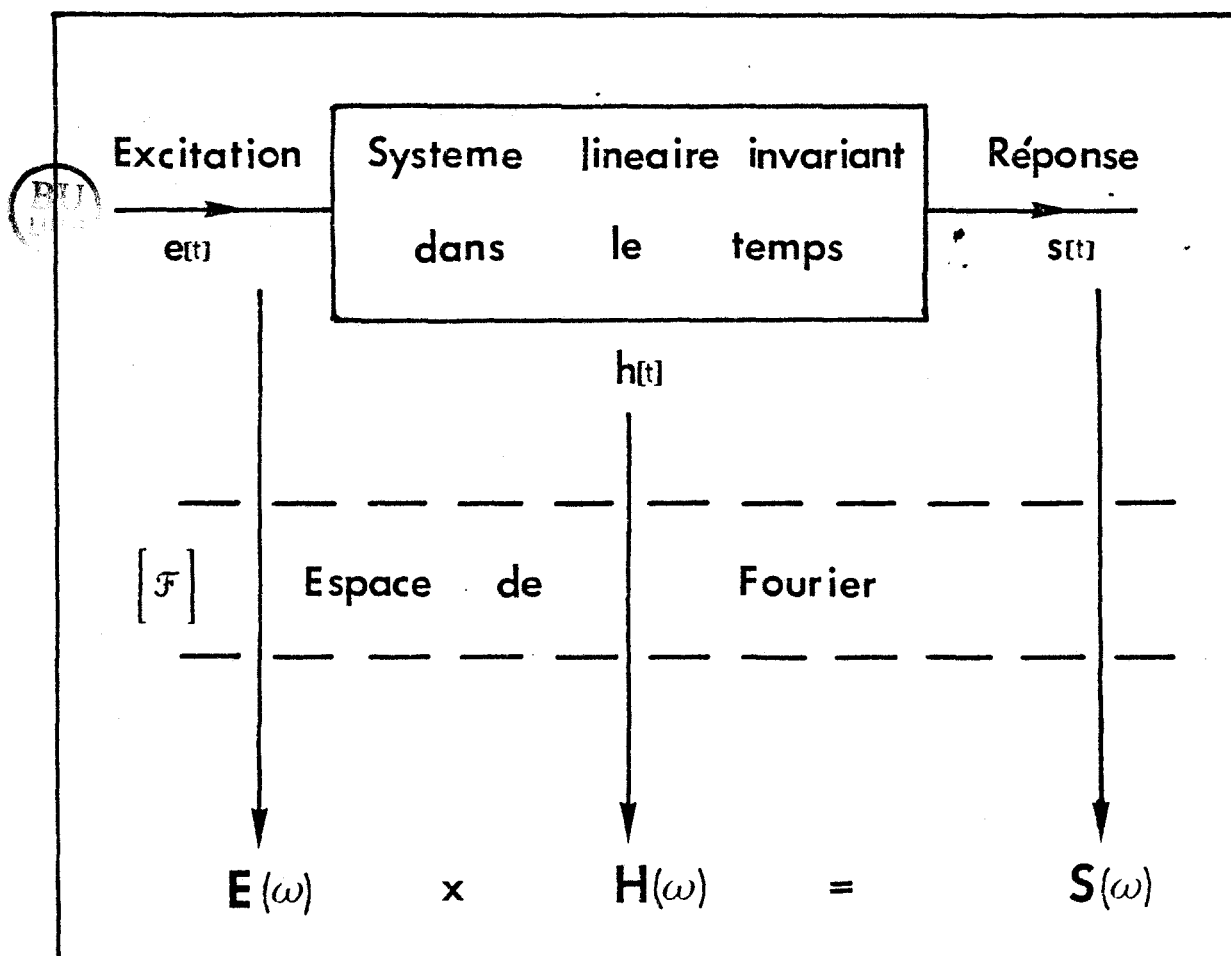


FIGURE II.11

En spectroscopie temporelle et en configuration réflexion, l'entrée $e(t)$ est le signal incident $V_i(t)$, la réponse $S(t)$ de la cellule porte échantillon est le signal réfléchi $V_r(t)$. La transmittance est dans ce cas le coefficient de réflexion $\rho(\omega)$ qui est obtenu par la relation :

$$\rho(\omega) = \frac{\text{T.F. } [V_r(t)]}{\text{T.F. } [V_i(t)]} . \quad (\text{II.27})$$

Les signaux sont acquis numériquement et leur transformée de Fourier est discrète. Pour l'effectuer dans des temps raisonnables, nous avons recours à des algorithmes de transformée de Fourier rapide (F.F.T.) tel que l'algorithme de COOLEY-TUKEY [24]. Celui-ci nécessite des précautions à cause de la forme particulière des signaux (valeur finale du signal temporel différente de sa valeur initiale, ce qui pose des problèmes de troncature)[25] . En annexe III, nous décrivons les différentes méthodes utilisées pour mener à bien ce calcul. Le passage aux caractéristiques diélectriques du matériau nécessite la résolution des relations donnant le coefficient de réflexion en fonction de la permittivité complexe à chaque fréquence. Ces relations dépendent du type de cellule utilisée.

II.2.1. Cellule à constantes localisées

La longueur de cette cellule ou du moins de sa partie active est très petite devant la longueur d'onde équivalente à la fréquence considérée. L'impédance présentée par la partie active de cette cellule est alors simplement reliée à la permittivité complexe par la relation :

$$Y^*(\omega) = j\omega (\epsilon^*(\omega)Ca + Co) = G + jB \quad (\text{II.28})$$

où C_a est la capacité active et C_o la capacité parasite de la cellule. La permittivité complexe se déduit facilement de la relation (II.28).

L'utilisation d'un diélectrique connu comme référence permet d'améliorer la précision de la mesure surtout lorsque le matériau à caractériser présente de faibles pertes [26]. En effet lorsque la cellule est remplie du matériau connu R, elle présente un coefficient de réflexion :

$$\rho_R(\omega) = \frac{\text{T.F. } (V_{rR}(t))}{\text{T.F. } (V_i(t))} \quad (\text{II.29})$$

alors que lorsqu'elle est remplie de produit inconnu X son coefficient de réflexion s'écrit :

$$\rho_X(\omega) = \frac{\text{T.F. } (V_{rX}(t))}{\text{T.F. } (V_i(t))} \quad (\text{II.30})$$

Le rapport entre (II.29) et (II.30) permet d'exprimer $\rho_X(x)$ par la relation :

$$\rho_X(\omega) = \rho_R(\omega) \frac{\text{T.F. } (V_{rX}(t))}{\text{T.F. } (V_{rR}(t))} \quad (\text{II.31})$$

Le coefficient de réflexion ρ_X ne dépend donc que des signaux réfléchis par la cellule remplie. Cela permet de mieux tenir compte des défauts de la cellule, de façon d'autant plus précise que la permittivité du matériau référence est voisine de celle du matériau à caractériser.

Un autre avantage de ce procédé est de permettre de garder une polarisation moyenne de la diode Tunnel (point A, figure II.4) constante ce qui minimise le décalage dans le temps dû à la variation de charge de la diode Tunnel.

II.2.2. Cellule à constantes réparties : cas de la cellule terminée par un circuit ouvert

De nombreux auteurs ont utilisé une méthode qui ne tient compte que de la première réflexion du signal à l'interface air-diélectrique [27]. Avec cette méthode, dite de la réflexion unique, la résolution de la relation entre le coefficient de réflexion et la permittivité est très aisée puisque :

$$\rho(\omega) = \frac{1 - \sqrt{\epsilon^*}}{1 + \sqrt{\epsilon^*}} \quad (\text{II.32})$$

Cependant, cette méthode nécessite des longueurs d'échantillons assez importantes pour permettre de rejeter les multiples réflexions en dehors de la fenêtre temporelle d'observation. C'est pour cette raison que nous ne l'avons pas utilisée. Nous avons préféré la méthode faisant intervenir les réflexions multiples [28] et l'avons utilisée dans le cas d'une ligne coaxiale terminée par un circuit ouvert.

a) Calcul direct de la permittivité complexe

Lorsqu'on se limite au mode T.E.M., la relation entre la permittivité complexe et le coefficient de réflexion, du aux multiples réflexion (paramètre $S_{11}(\omega)$), dans le cas d'une cellule coaxiale, de longueur d , terminée par un circuit ouvert et remplie d'un matériau de permittivité inconnue ϵ^* , est donnée par :

$$S_{11}(\omega) = \frac{\rho + \exp(-2j\omega d\sqrt{\epsilon^*}/c)}{1 + \rho \exp(-2j\omega d\sqrt{\epsilon^*}/c)} \quad (\text{II.33})$$

où $\rho(\omega) = \frac{1 - \sqrt{\epsilon^*}}{1 + \sqrt{\epsilon^*}}$ est le coefficient de réflexion dû à la

première réflexion de l'interface air-diélectrique.

L'équation (II.33) où l'inconnue est ϵ^* n'a pas de solution analytique simple. Un algorithme développé au laboratoire basé sur la méthode de Newton permet sa résolution numérique [23]. Pour notre part, nous avons préféré utiliser, dans un souci de rapidité, une approximation développée par COLE [29].

En effet, l'impédance dans le plan d'entrée d'une ligne coaxiale, d'impédance caractéristique à vide Z_c , de longueur d , remplie d'un diélectrique de permittivité complexe ϵ^* s'écrit :

$$Z_{\text{entree}} = Z = \frac{Z_c}{\sqrt{\epsilon^*}} \coth(j\omega d \sqrt{\epsilon^*}/c) \quad (\text{II.34})$$

soit encore :

$$\epsilon^* = \frac{Z_c}{Z} \sqrt{\epsilon^*} \coth(j\omega d \sqrt{\epsilon^*}/c) = y \sqrt{\epsilon^*} \coth(j\omega d \sqrt{\epsilon^*}/c) \quad (\text{II.35})$$

où y est l'admittance réduite dans le plan d'entrée de la partie active de la cellule obtenue expérimentalement par la relation :

$$y = \frac{\text{T.F. } (V_r - V_i)}{\text{T.F. } (V_r + V_i)}$$

En posant $x = j\omega d \sqrt{\epsilon^*}/c$, la relation (II.35) s'écrit :

$$\epsilon^* = \frac{yc}{j\omega d} x \coth x \quad (\text{II.36})$$

soit en développant en série de Taylor :

$$\epsilon^* = \frac{yc}{j\omega d} \left(1 + \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{45} \right) \text{ pour } |x| < \pi \quad (\text{II.37})$$

La relation (II.37) permet d'obtenir la permittivité complexe ϵ^* du matériau par la résolution d'une équation simple. Le degré du développement limité de $x \coth x$ dépend à la fois de la fréquence considérée, du matériau et de la longueur de la cellule. On s'arrêtera par exemple à l'ordre zéro dans le cas de l'approximation de l'échantillon mince, c'est à dire :

$$\frac{1}{3} \left(\frac{\omega d}{c} \right)^2 \epsilon^* \ll 1.$$

Dans la plupart des cas rencontrés dans les liquides on a rarement besoin d'aller au-delà de l'ordre 4. Nous donnons en Annexe IV la résolution de l'équation (II.37) avec divers degrés d'approximations.

b) Calcul de la permittivité par utilisation d'un matériau référence

Cette méthode est basée sur la comparaison de signaux réfléchis d'une part par le matériau inconnu et d'autre part par un produit référence. Elle permet d'améliorer la précision des mesures surtout pour les produits à faibles pertes [30].

Lorsque la cellule est remplie d'un matériau référence de permittivité complexe ϵ^*_R la relation (II.36) s'écrit :

$$\epsilon^*_R = \frac{c}{j\omega d} \cdot \frac{V_i(\omega) - V_R(\omega)}{V_i(\omega) + V_R(\omega)} x_R \coth x_R \quad (\text{II.38})$$

Alors que lorsqu'elle est remplie du matériau de permittivité inconnue ϵ^*_x on a :

$$\epsilon_X^* = \frac{c}{j\omega d} \frac{V_i(\omega) - V_X(\omega)}{V_i(\omega) + V_X(\omega)} x_X \coth x_X \quad (\text{II.39})$$

où $V_i(\omega)$ est la transformée de Fourier de l'onde incidente

$V_R(\omega)$ est la transformée de Fourier de l'onde réfléchie par la cellule remplie du matériau référence.

et $V_X(\omega)$ est la transformée de Fourier de l'onde réfléchie par la cellule remplie du matériau inconnu.

En combinant (II.38) et (II.39), on peut écrire :

$$\frac{\epsilon_X^*(\omega)}{\epsilon_R^*(\omega)} = \frac{V_i(\omega) - V_X(\omega)}{x_R \coth x_R (V_i(\omega) - V_R(\omega)) - j \frac{\omega d \epsilon_R^*(\omega)}{c} (V_R(\omega) - V_X(\omega))} x_X \coth x_X \quad (\text{II.40})$$

La relation (II.40) permet d'obtenir ϵ_X en fonction de ϵ_R selon la même procédure que celle qui permet de résoudre l'équation (II.36).

Remarques

- 1) Dans l'équation (II.40) les transformées de Fourier à calculer sont celles de différences de signaux qui ont des valeurs finales identiques. Ces différences sont donc nulles aux limites de la fenêtre d'observation et le calcul de la transformée de Fourier discrète est par conséquent plus précis que dans le cas de la méthode directe.
- 2) L'utilisation d'un matériau sans pertes dans la gamme de fréquence rend l'exploitation de (II.40) très aisée ($\epsilon_R^*(\omega) = \epsilon_R$).

N.B. : La méthode de dépouillement que nous avons utilisée repose sur la condition :

$$\frac{\omega d \sqrt{\epsilon^*}}{c} < 1.$$

Or, cette quantité dépend à la fois de la fréquence, de la longueur de la cellule et du module de la permittivité. Le choix de la longueur de la cellule doit être fait en fonction de la fréquence maximale désirée et de la permittivité à mesurer. Pour une cellule de longueur d , la fréquence limite accessible avec le présent algorithme est :

$$\omega_{\text{lim}} = \frac{c}{d\sqrt{\epsilon_S}}$$

le temps de relaxation doit donc être plus grand que $d\sqrt{\epsilon_S}/c$.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les divers bancs de mesures que nous avons utilisés pour caractériser les matériaux. Notre principale contribution réside dans la mise en oeuvre au laboratoire de la spectroscopie dans le domaine temporel et la mise au point d'une méthode de dépouillement originale nous permettant de rester dans le domaine du temps. Cette méthode sera mise en oeuvre pour caractériser des matériaux anisotropes tels que les cristaux liquides (Chapitre IV).

Par ailleurs, nous avons mis au point des algorithmes permettant d'utiliser la spectroscopie temporelle dans le domaine fréquentiel et en particulier avec les méthodes différentielles.

Dans l'ensemble des mesures en spectroscopie temporelle, il est très difficile de chiffrer la précision des mesures qui semble être comparable à celle des dispositifs automatiques (de l'ordre de 3% sur ϵ' et 5% sur ϵ''), lorsqu'un certain nombre de précautions ont été prises :

- la différence entre le signal incident et le signal réfléchi par l'échantillon doit être nettement supérieure au niveau de bruit de l'oscilloscope (quelques mV).

- la fenêtre temporelle doit être judicieusement choisie. Son choix dépend du pas fréquentiel équivalent désiré.

- le nombre de points d'échantillonnage est directement lié au pas en temps de la fonction réponse. Pour le dépouillement dans le domaine fréquentiel, il fixe la limite supérieure de la fréquence d'utilisation.

- pour le dépouillement dans le domaine fréquentiel, le temps de relaxation doit être beaucoup plus petit que la fenêtre temporelle choisie.

Enfin nous donnons à la figure II.12 un organigramme montrant le déroulement d'une manipulation type en spectroscopie temporelle.

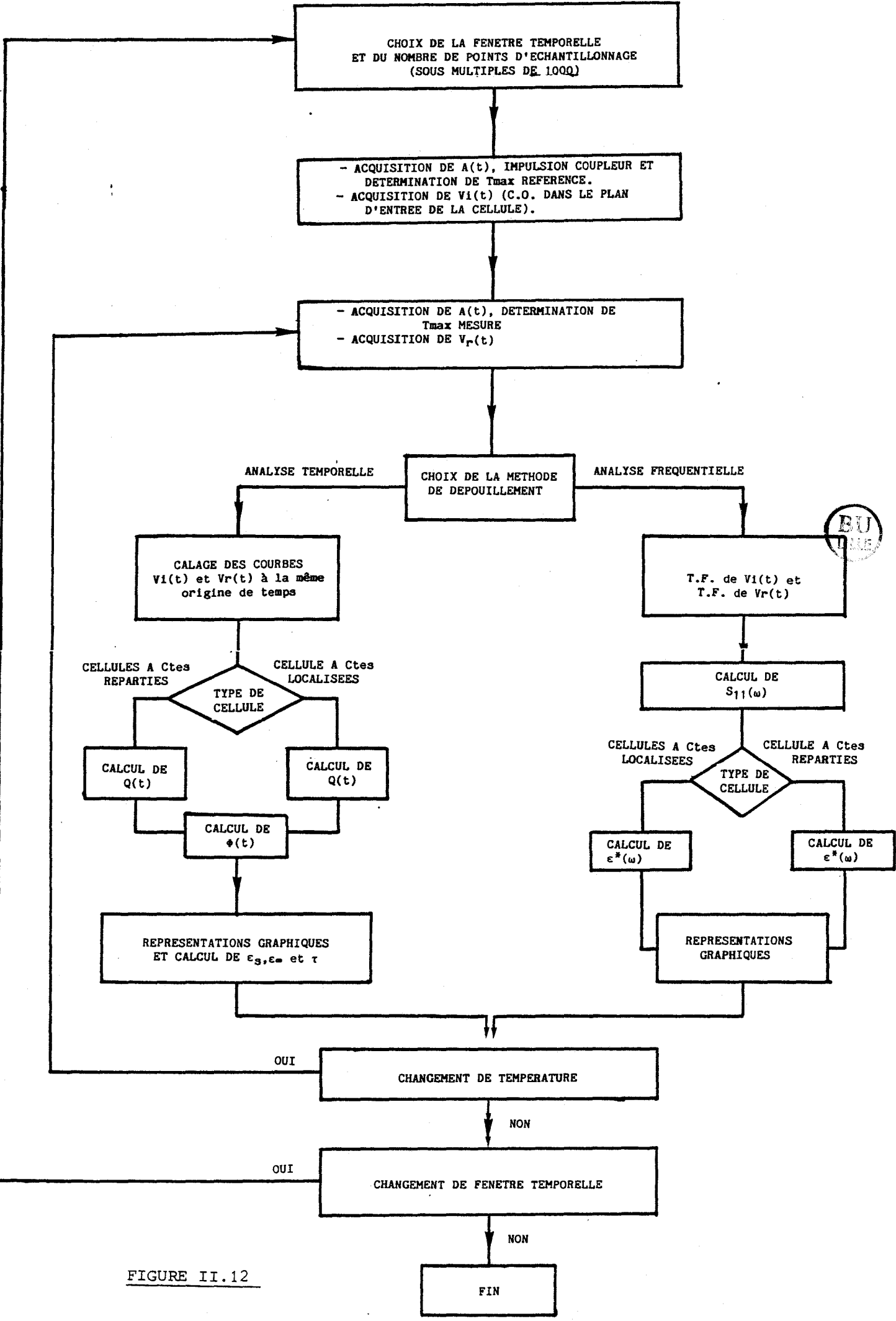


FIGURE II.12

FIN

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] * W. E. VAUGHAN,
dans "Dielectric properties and molecular behaviour"
Van Norstrand - London (1969)
- * E. CONSTANT,
Thèse, Lille (1962)
- [2] C. LEGRAND,
Thèse 3ème cycle, Lille (1984)
- [3] D.W. DAVIDSON, R.P. AUTY, R.H. COLE,
The Rev. Scient. Instrum. 22, 9, 678 (1951)
- [4] H. FELLNER FELLDEGG,
J. Phys. Chem. 73, 616 (1969)
- [5] T.A. WHITTINGHAM,
J. Phys. Chem. 74, 1824 (1970)
- [6] M.J.C. VAN GEMERT,
J. Phys. Chem., 75, 1323 (1971)
- [7] * M.J.C. VAN GEMERT,
Philips Res. Repts 28, 530 (1973)
- * R.M. COLE,
Ann. Rev. Phys. Chem. 28, 283 (1977)
- * A.M. BOTTREAU,
Conferences C₂-C₃, Ecole d'Eté du Tregor (Lannion),
(1978)
- * Y.D. FELDMAN,
Int. Sc. Exp. Techn. 22, 611 (1979)
- [8] * Y. DUTUIT,
J. Phys. Appl. 14, 939 (1979)
- * WALDEMEYER,
Thèse, Bâle (1979)

- [9] A. SUGGETT,
Dielectric and Related Molecular Processes, Vol. I, 100,
Burlington House, London (1972)
- [10] R.H. COLE,
J. Phys. Chem. 78, 14, 1440 (1974)
- [11] R.H. COLE,
J. Phys. Chem. 79, 1459 (1975)
- [12] R. CHAHINE, T.K. BOSE,
J. Chem. Phys. 65, 2211 (1976)
- [13] Yu D. FEL'DMAN, V.A. GONCHAROV, Yu F. ZUEV, V.M. VALITOV,
Chem. Phys. Lett., 58, 304 (1978)
- [14] C. SEGUINOT, M. EL KADIRI, P. KENNIS, P. PRIBETICH,
J.P. VILLOTTE,
Electr. Lett. D 21, 25/26, 1185 (1985)
- [15] Y. DUTUIT,
Thèse Bordeaux (1980)
- [16] * J. GBIBRI,
Thèse de 3ème cycle, Toulouse (1980)
- * J.L. PUEYO,
Thèse de 3ème cycle, Bordeaux (198)
- [17] Voir par exemple :
* Y. DUTUIT,
Thèse Bordeaux (1980)
- * J.P. PERL, D.T. WASAN, P. WINSOR IV, R.H. COLE,
J. Molec. Liq. 28, 103 (1984)
- * R. CHAHINE, T.K. BOSE,
Rev. Sci. Instrum. 54, 9, 1243 (1983)
- * A. SUGGETT,
J. Phys. E. : Sci Instrum. 8, 327 (1975)

- * B. GESTBLOM,
J. Phys. E : Sci. Instrum. 14, 895 (1981)

- * C. BONED, J. PEYRELASSE,
J. Phys. E. : Sci. Instrum. 15, 534 (1982)

- [18] M. EL KADIRI, J.P. PARNEIX, A. CHAPOTON,
I.E.E.E. Trans. Inst. Meas. IM-34, 1, 70 (1985)

- [19] C.T.H. BAKER,
The numerical treatment of Integral Equations
Clarendon - Oxford - (1977)

- [20] N. MARCUWITZ
Waveguide Handbook, Mc Graw Hill, New York (1951)

- [21] T.K. BOSE, R. CHAHINE, M. MERABET, J. THOEN,
J. Phys. 45, 1239 (1984)

- [22] J. MAX,
Méthodes et Techniques du Traitement de signal et appli-
cations aux mesures physiques, Masson, Paris (1977)

- [23] J.P. PARNEIX, S. TOUTAIN, C. LEGRAND,
I.E.E.E. Trans. M.T.T., 30, 2015 (1982)

- [24] J. W. COOLEY, J.W. TUKEY,
Math. Comp. 19, 297 (1965)

- [25] * A.M. NICOLSON,
Electr. Lett. 9, 14, 317 (1973)

- * W.L. GANS,
Ecole d'Eté du Tregor (Lannion) - France (1978)

- [26] M. EL KADIRI, J.P. PARNEIX, A. CHAPOTON,
Colloque OHD, Bordeaux (1983)

- [27] * B. GESTBLOM, E. NORELAND,
J. Phys. Chem. 88, 664 (1984)

* J. WALDEMEYER, I. ZSCHOKKE-GRANACHER,
J. Phys. D. : Appl. Phys. 8, 1513 (1975)

[28] Voir par exemple :

* A.M. CLARK, P.A. QUICKENDEN, A. SUGGETT,
J. Chem. Soc. Faraday Transm. II 70, 11, 1847 (1974)

* A.M. BOTTREAU, Y. DUTUIT, J. MOREAU,
J. Chem. Phys. 66, 3331 (1971)

* T.S. CLARSON, L. GLASSER, R.W. TUXWORTH, G. WILLIAMS,
Adv. Mol. Relax. Processes, 10, 173 (1977)

[29] R.H. COLE,
J. Phys. Chem. 79, 14, 1469 (1975)

[30] * R.H. COLE, S. MASHIMO, P. WINDSOR IV,
J. Phys. Chem. 84, 786 (1980)

* R. CHAHINE, T.K. BOSE,
I.E.E.E. Trans. Inst. Meas. IM 32, 2, 360 (1983)

* H. NAKAMURA, S. MASHIMO, A. WADA,
Jpn. J. Appl. Phys. 21, 3, 467 (1982)

CHAPITRE III

I. CELLULES DE MESURE

La mise en oeuvre des dispositifs décrits au Chapitre II pour caractériser les matériaux consiste à mesurer les paramètres électriques présentés par un porte échantillon, dit cellule, lorsqu'il est rempli du diélectrique à caractériser. La connaissance des paramètres de cette cellule est indispensable pour l'obtention des paramètres propres du matériau.

De façon générale, toutes les cellules que nous allons présenter sont constituées d'une partie active où est placé l'échantillon et d'une ligne de transmission servant de transition entre le plan d'entrée de la cellule et sa partie active. Selon les dimensions et la géométrie de la partie active de la cellule et la longueur d'onde du signal d'excitation, ces cellules sont classées en deux catégories : des cellules à constantes localisées et des cellules à constantes réparties.

I.1. CELLULES A CONSTANTES LOCALISEES

I.1.1. Cellule pastille

Cette cellule a été mise au point pour caractériser des matériaux solides sous forme de films ou de pastilles tels que les polymères électroactifs ou les roches pétrolifères. Ces matériaux sont isotropes et nécessitent d'être caractérisés sous atmosphère contrôlée.

Le schéma de principe de cette cellule est représenté à la figure III-1. Le standard choisi est le standard APC 7 ($D_{int} = 3,04$ mm ; $D_{ext} = 7$ mm). L'échantillon est placé en "sandwich" entre l'extrémité du conducteur central d'une ligne coaxiale et un court-circuit placé au bout de cette ligne. Ce court-circuit est appliqué contre

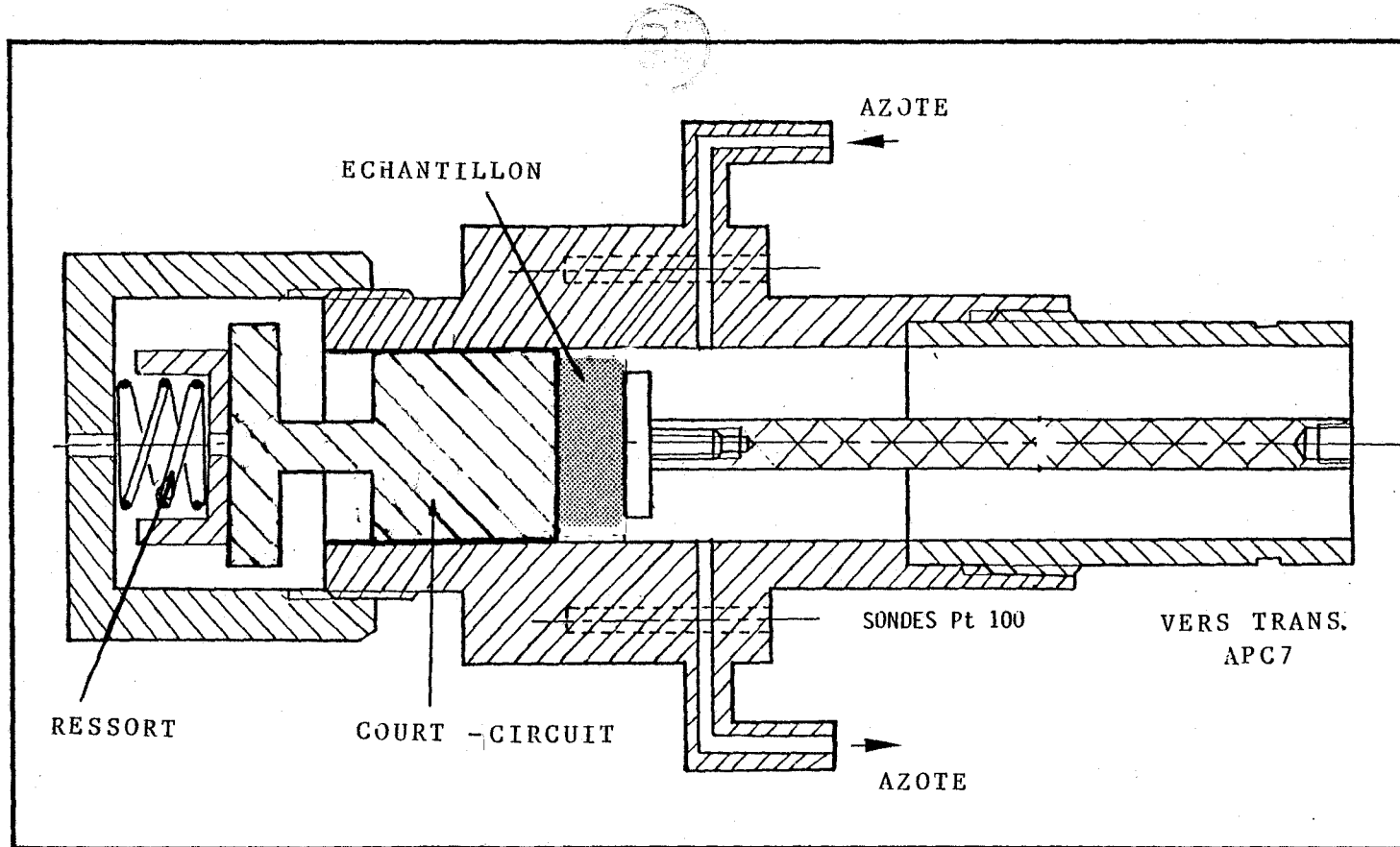


FIGURE III.1

l'échantillon à l'aide d'un ressort, ce qui permet l'utilisation de la même cellule pour différentes épaisseurs d'échantillons. Le plan de l'échantillon est séparé du plan d'entrée de la cellule (plan de mesure) par une longueur de ligne servant d'adaptateur avec la fiche APC 7. Elle permet une circulation de gaz de telle sorte que l'échantillon puisse baigner dans une atmosphère contrôlée.

Le schéma électrique équivalent à une telle cellule est représenté à la figure III-2.

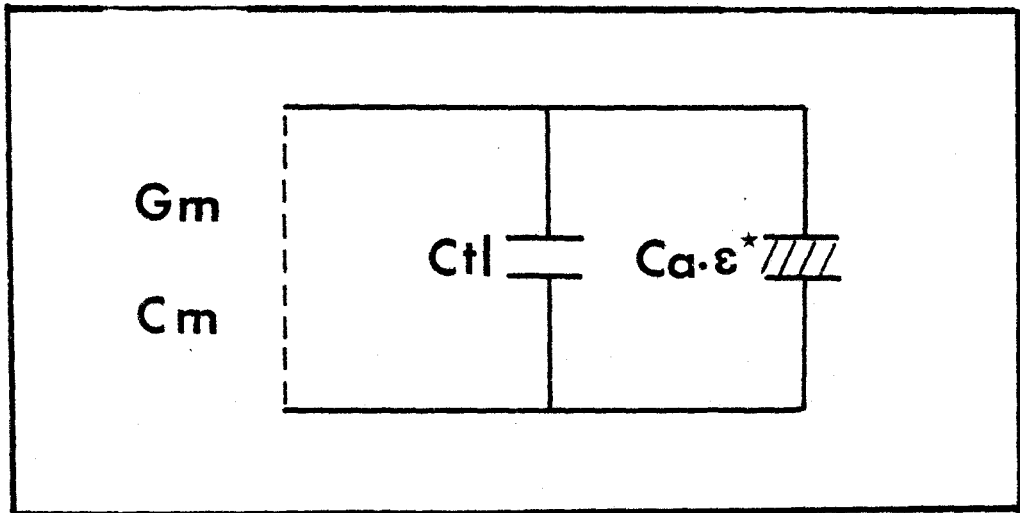


Figure III.2

- C_m et G_m : quantités mesurées
- C_{tl} : capacité de tronçon de ligne
- C_a : capacité active.

Pour des épaisseurs inférieures à 250 μm , la capacité active de la cellule est égale à la capacité géométrique définie par $\epsilon_0 S/e$ où S est la surface de l'extrémité du conducteur central, surface variable dans le cas de la présente cellule. La cellule est alors localisée jusqu'à 3 GHz pour des $\epsilon' < 5$.

Pour des épaisseurs supérieures à 1 mm, la capacité active de la cellule pastille APC 7 devient trop petite ($< 0,1$ pF pour un

diamètre de 4 mm) de l'extrémité du conducteur central. Ce qui nous a mené à choisir un standard de dimensions supérieures, le standard General Radio ($D_{int} = 6,29$, $D_{ext} = 14,28$) [1]. Dans ce cas, la capacité active est différente de la capacité géométrique. Elle est déterminée, en fonction de l'épaisseur, par un étalonnage en utilisant des solides connus [2].

Le dépouillement s'effectue en considérant que la partie active de la cellule est localisée. Dans le domaine temporel, les ondes incidente et réfléchie permettent d'accéder à la fonction réponse (voir paragraphe II). Dans le domaine fréquentiel, l'admittance $Y = G + jB$ présentée par la cellule donne directement les composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ ou de la conductivité complexe $\sigma^* = j\omega\epsilon_0\epsilon^* = \sigma' + j\sigma''$ selon les relations :

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \left(\frac{B}{\omega} - C_0 \right) / C_a & \sigma'' &= \frac{\omega \epsilon_0}{C_a} \left(\frac{B}{\omega} - C_0 \right) \\ \epsilon'' &= \frac{G}{\omega C_a} & \sigma' &= \frac{\epsilon_0 G}{C_a} \end{aligned}$$

I.1.2. Cellule à cristaux liquides

Cette cellule, contrairement à la précédente, a été développée pour étudier des matériaux anisotropes. Elle doit répondre à un cahier de charges précis :

- champ électrique E uniforme au sein de l'échantillon
- mesure diélectrique dans deux directions $E \perp n$ et $E // n$, n étant l'axe optique de l'échantillon fixé par un champ magnétique intense ($\sim 1,2$ T). Ceci impose des dimensions extérieures de la cellule compatibles avec l'entrefer de l'électroaimant (~ 3 cm).

- température variable entre l'ambiante et 200°C.
- faible volume utile, certaines substances étant disponibles en petites quantités

La cellule remplissant ces conditions est représentée à la figure III-3. Deux condensateurs plans sont placés à l'extrémité d'une ligne coaxiale en standard APC 7. Le corps de la cellule où sont intégrées des résistances chauffantes et des sondes de contrôle et de régulation de la température, est séparé du connecteur APC 7 par une transition thermique constituée d'une ligne coaxiale en acier inoxydable. Les dimensions de l'ensemble ont été réduites au minimum. La distance inter-électrodes des condensateurs plans est de l'ordre de 100 μm et le produit y est introduit par capillarité. La température maximale que peut atteindre cette cellule est voisine de 250°C, ce qui est suffisant pour l'étude de la plupart des cristaux liquides.

Cette cellule est utilisable pour l'étude de matériaux isotropes.

Le dépouillement des mesures se fait de façon similaire au cas de la cellule pastille, les caractéristiques de la cellule (capacité active, capacité parasite et longueur électrique) ayant été déterminées par un étalonnage préalable [3].

I.2. CELLULES A CONSTANTES REPARTIES : LA CELLULE CIRCUIT OUVERT

Il existe dans le laboratoire de nombreuses cellules à constantes réparties qui ont permis l'étude des liquides et des cristaux liquides à des fréquences allant jusqu'à 18 GHz [4]. Dans ce paragraphe, nous ne décrivons qu'une cellule originale que nous avons développée et utilisée. Cette cellule, terminée par un circuit ouvert, permet de travailler sous atmosphère contrôlée. Elle est utilisée pour

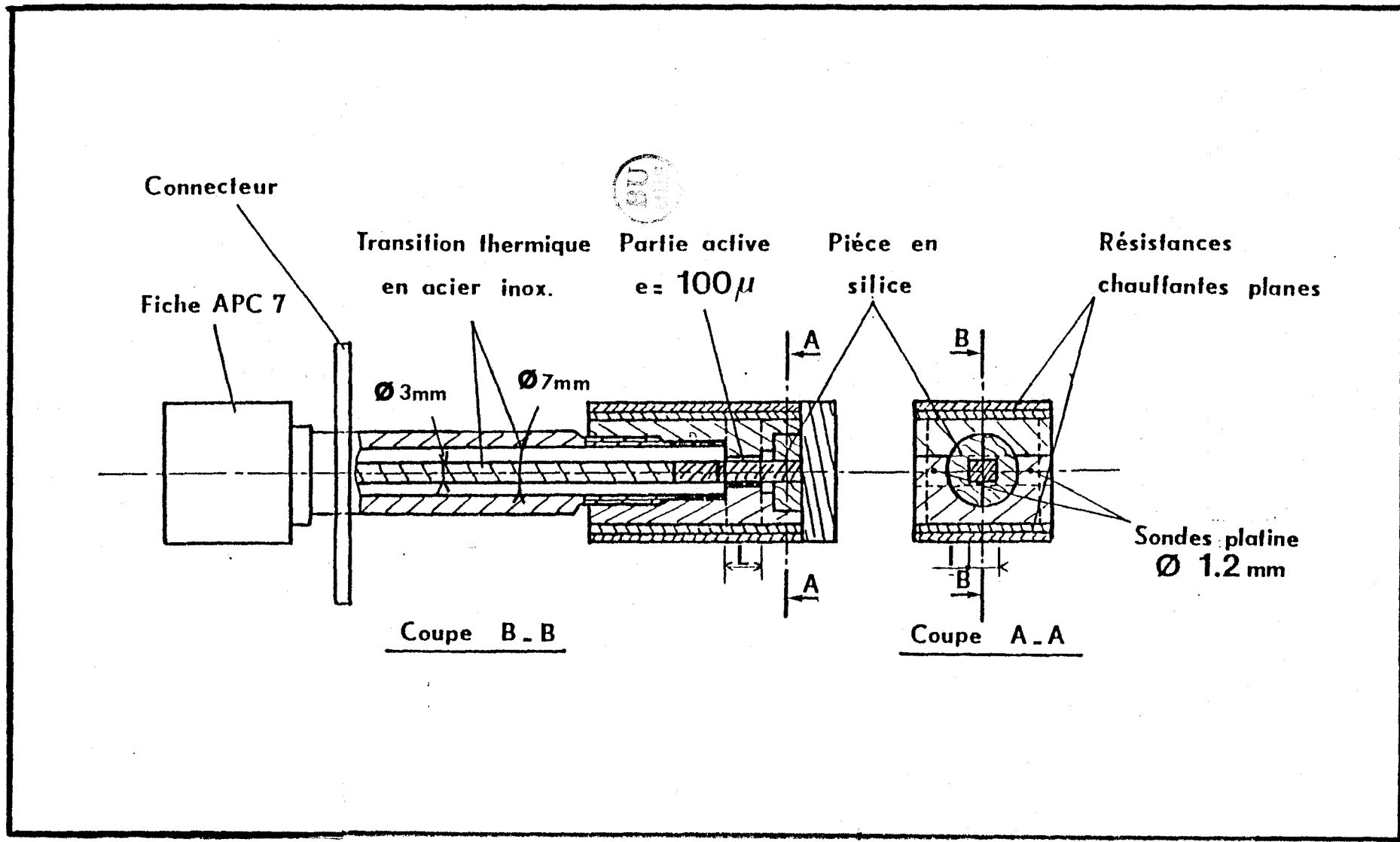


FIGURE III.3

caractériser des matériaux se dégradant à l'air libre (quelques polymères électroactifs [5]) ou nécessitant une atmosphère donnée (atmosphère saturée en eau pour les roches [6]).

L'originalité de cette cellule est de présenter un porte échantillon amovible et de faibles dimensions. Il est ainsi possible de conditionner l'échantillon directement dans le porte échantillon, en dehors de la cellule (tassement de poudre dans boîte à gants, coulée de caoutchouc ...). De plus ce procédé permet de disposer d'un nombre important d'échantillons utilisables avec la même cellule.

Le schéma d'une telle cellule est représenté à la figure III-4. Elle est constituée de trois éléments principaux :

- le corps de cellule comprenant la partie recevant le porte échantillon, la transition thermique, la fiche APC 7 et les entrées de circulation de l'atmosphère contrôlée.

- le porte échantillon constitué d'un tronçon de ligne coaxiale en standard APC 7 électriquement ouverte et fermée mécaniquement à l'une de ses extrémités.

- un système mécanique de mise en place par pression (ressort) du porte échantillon dans le corps de cellule.

Lors du dépouillement, la partie active de cette cellule (longueur géométrique de 7 mm) est considérée comme une capacité à constantes localisée du continu à 40 MHz et comme une ligne de transmission à constantes réparties de 40 MHz à 18 GHz (figure III-5).

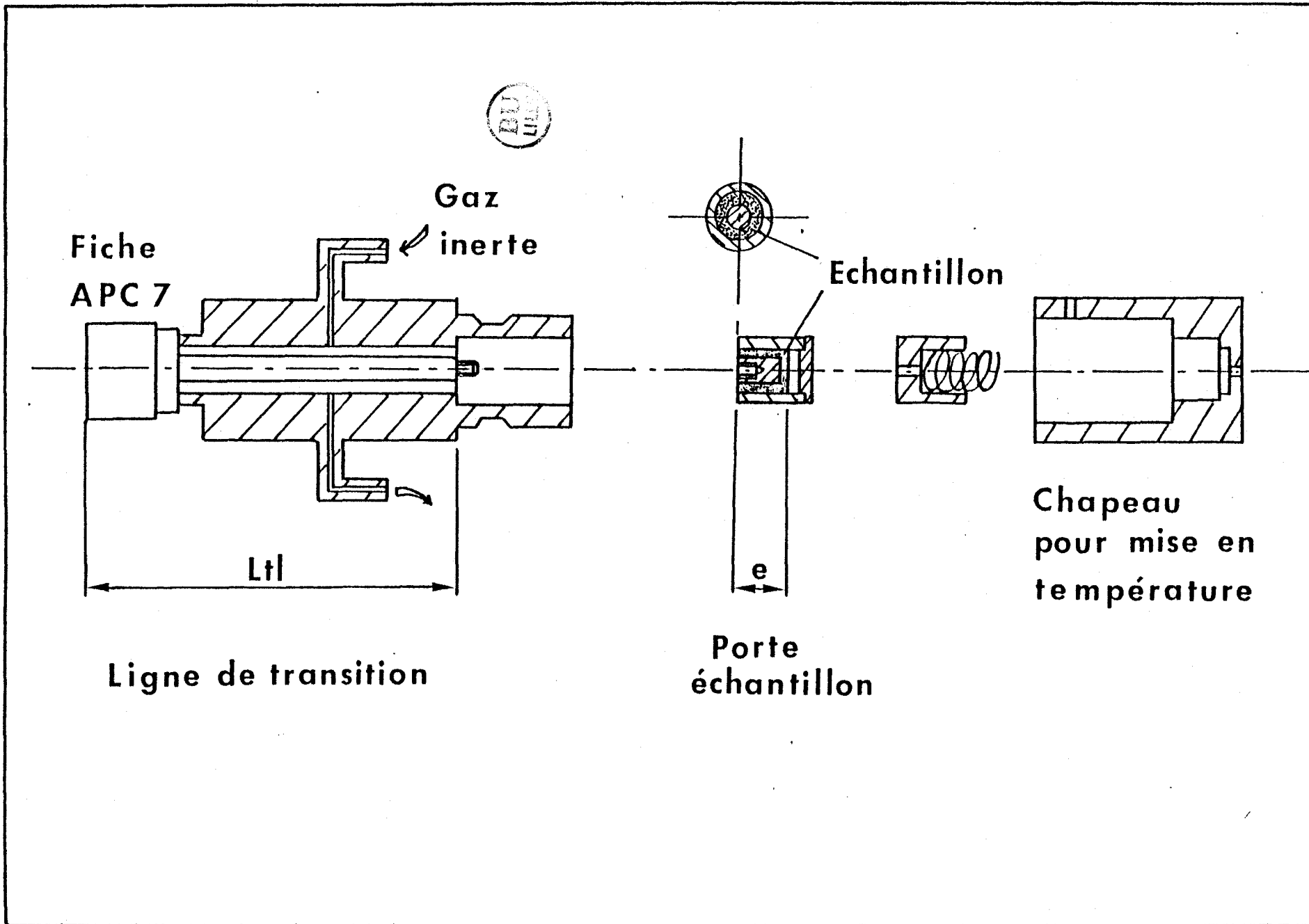


FIGURE III.4

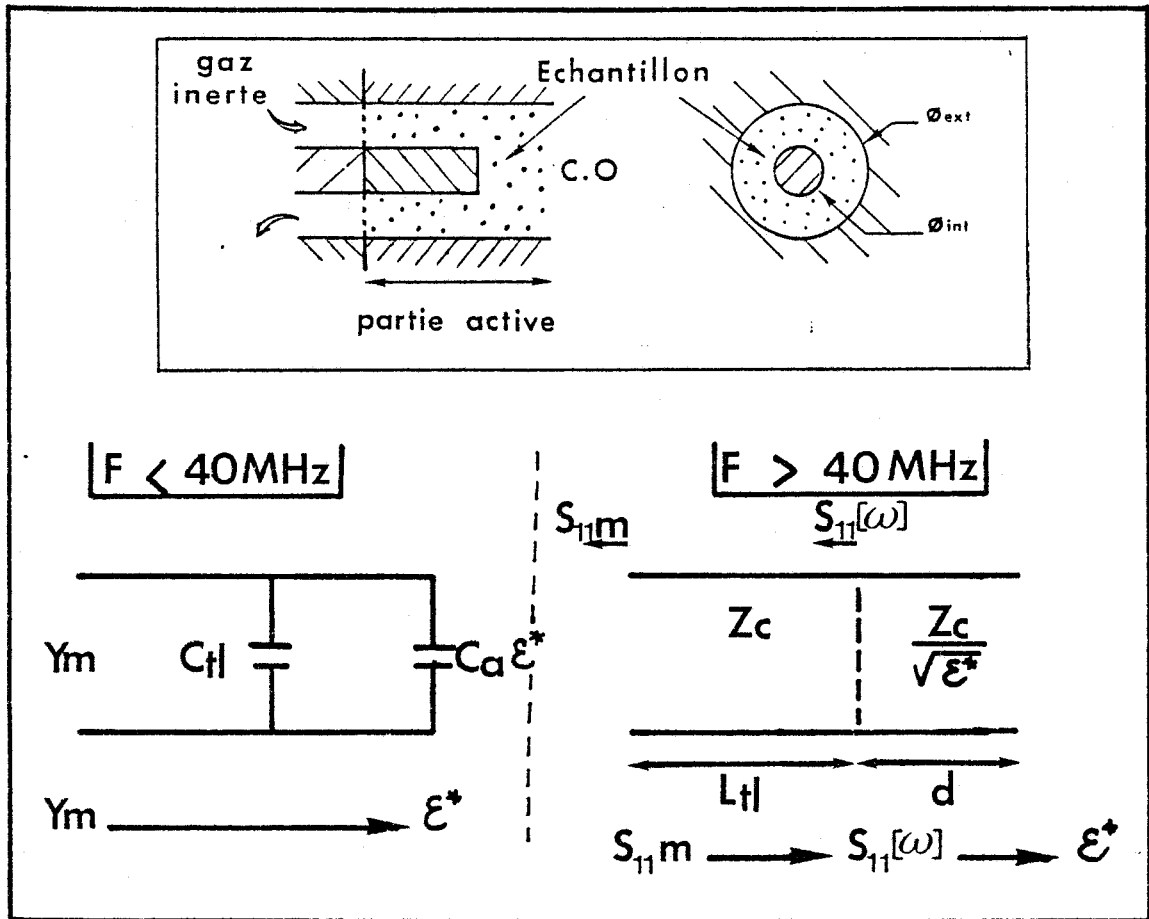


FIGURE III.5

REMARQUES :

1 - Cette cellule de structure radiale ne peut être utilisée pour la caractérisation de matériaux anisotropes. Pour ceux-ci une structure "coaxiale carrée" à extrémité court-circuitée a été développée [7].

2 - Des portes échantillons court-circuités ont été utilisés avec le même corps de cellule pour étudier la faisabilité d'absorbants microondes à polymères électroactifs [8]. Cette structure n'est exploitable que pour des fréquences supérieures à 1 GHz.

3 - Le tableau III-1 présente les principales caractéristiques des cellules que nous avons décrites.

CELLULE	STANDARD	DOMAINE fréquence d'utilisa- tion	CAPACITE active (pF)	TEMPERATURE d'utilisation	ATMOSPHERE
Pastille	APC7	$f < 3\text{GHz}$	$0.4 < C_a < 3$ $50\mu < e < 500\mu$	$-196^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$	contrôlée
	GR	$f < 1\text{GHz}$	$0.1 < C_a < 0.22$ $1\text{mm} < e < 4\text{mm}$	$20^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$	contrôlée
Cristaux liquides	APC7	$f < 1\text{GHz}$	$C_a = 5$ $C_o = 0.9$	$20^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$	non
C.O.	APC7	C localisé par $F < 40\text{MHz}$ repartie pour $F > 40\text{MHz}$	$C_a = 0,66$ $\times 0,8$ $l = 0,8 \text{ cm}$ ligne de transmission coaxiale	$-196^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$	contrôlée

Tableau III.1

II. DISPOSITIFS ANNEXES

II.1. MISE EN TEMPERATURE

II.1.1. Températures supérieures à l'ambiante

Les cellules prévues pour fonctionner dans cette gamme de température (cellule à cristaux liquides) sont munies de résistances implantées dans le corps de la cellule entourant l'échantillon. Des sondes de platine (Pt 100) placées très près de l'échantillon servent

à la régulation et à la lecture de la température. Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un appareil entièrement géré par microprocesseur. Cet appareil programmable soit localement (face avant) soit par ordinateur (à travers un interface RS 232) utilise un PID numérique dont les paramètres sont fixés en fonction de la masse thermique et de la constante de temps de la cellule. Couplé à un amplificateur de puissance il permet une stabilisation rapide autour du point de consigne programmé, avec une précision de l'ordre de 0.1°C. D'une utilisation très souple, il permet par simple programmation de réaliser des évolutions particulières de la température (par exemple rampes ou paliers). Enfin signalons que la gamme d'utilisation de cet appareil (Tmin-Tmax) peut être modifiée à l'aide de reconfiguration au moyen de résistances étalons.

II.1.2. Températures inférieures à l'ambiante

Les cellules sont logées dans un socle en laiton servant de grande masse thermique. Ce socle est placé au dessus d'un vase Dewar contenant de l'azote liquide où plonge une résistance chauffante. Le passage d'un courant dans la résistance fait évaporer l'azote et fournit ainsi les frigorifiques nécessaires au refroidissement de la masse thermique. Pour stabiliser la température à une consigne préalablement choisie, un équilibre est établi, à l'aide d'un système de régulation, entre frigorifiques et calories. Ces dernières sont fournies par des résistances chauffantes intégrées dans la masse thermique.

Ce dispositif permet d'atteindre des températures avoisinant celle de l'azote liquide. La température est connue à 1°C près.

II.2. PROTECTION CONTRE LA DEGRADATION : ATMOSPHERE INERTE

L'étude de matériaux instables à l'air tels que certains polymères électroactifs a nécessité la mise en place d'un dispositif

permettant la manipulation et le stockage de ces produits à l'abri de l'air (atmosphère d'azote). Ce dispositif très élémentaire est constitué d'une boîte à gants munie d'un système de purification, de circulation et de régénération de l'azote. Cette boîte à gants est maintenue en légère surpression pour diminuer les effets de rétrodiffusion.

Durant les mesures, cette atmosphère est maintenue à l'aide d'un système transportable et peu encombrant faisant circuler en permanence de l'azote pur en légère surpression dans la cellule de mesure (voir figures III, 1 et 4).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] J.P. PARNEIX, A. M'KADMI, M. EL KADIRI, C. LEGRAND,
A. CHAPOTON,
Rapport de Contrat Schlumberger - Février 1986.

- [2] Echantillons solides commercialisés par EMERSON et CUMING

- [3] C. LEGRAND,
Thèse de 3ème cycle, Lille (1984)

- [4] J.P. PARNEIX,
Thèse , Lille (1982)

- [5] J.P. PARNEIX, S. VILLERS, M. EL KADIRI, G. FROYER,
F. MAURICE, J.Y. GOBLOT,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 118, 295 (1985)

- [6] W.E. KENYON,
J. Appl. Phys., 55, 8, 3153 (1984)

- [7] J.P. PARNEIX, S. TOUTAIN, C. LEGRAND,
I.E.E.E. Trans. M.T.T. 30, 2015 (1982)

- [8] S. VILLERS,
Thèse de 3ème cycle, Lille (1985)

CHAPITRE IV

I. MATERIAUX ETALONS

I.1. EXPLOITATION DANS LE DOMAINE TEMPOREL

La détermination de la fonction réponse dans le domaine temporel de certains alcools connus, considérés comme étalons, constitue le principal critère de validité de la méthode de mise au point (voir Chapitre II, paragraphe II).

Nous présentons les résultats concernant des alcools ayant une relaxation dipolaire dont les caractéristiques sont accessibles au dispositif (amplitude relativement importante, temps de relaxation autour de la nanoseconde). Ces alcools sont le n-Propanol, le n-Butanol et le n-Octanol.

Les fonctions réponses obtenues par l'utilisation de l'algorithme présenté au chapitre II (paragraphe I.2-b) sont données à la figure IV.1. Ces fonctions réponses ne sont pas normalisées.

Pour les trois alcools, on remarque que les fonctions réponses présentent des allures exponentielles. La permittivité statique est celle de la fonction réponse lorsque celle-ci atteint son amplitude finale. La permittivité infinie est obtenue par extrapolation de la fonction réponse vers l'origine des temps.

La représentation de CSYPKIN [1] : $\phi(t+\Delta) = f(\phi(t))$ des fonctions réponses de ces trois alcools est donnée à la figure IV.2. Cette représentation est une droite pour le n-Propanol et le n-Butanol, ce qui confirme le fait que les fonctions réponses de ces matériaux sont des exponentielles pures. Par contre le diagramme de CSYPKIN n'est pas constitué d'une seule droite pour l'Octanol. Il est composé de deux droites ayant des pentes différentes. De ce fait, la fonction réponse de l'octanol n'est pas une simple exponentielle. Elle

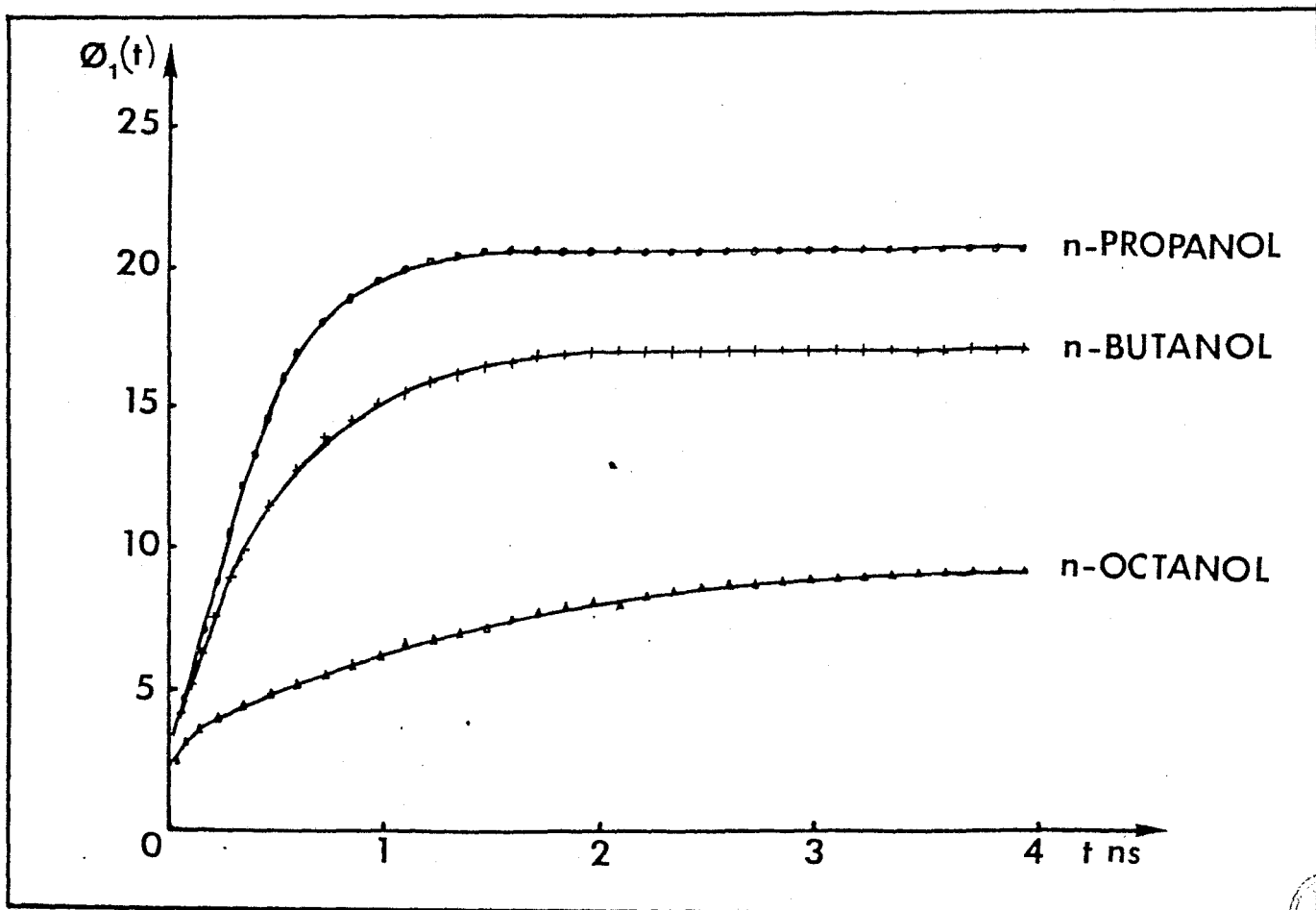


FIGURE IV.1

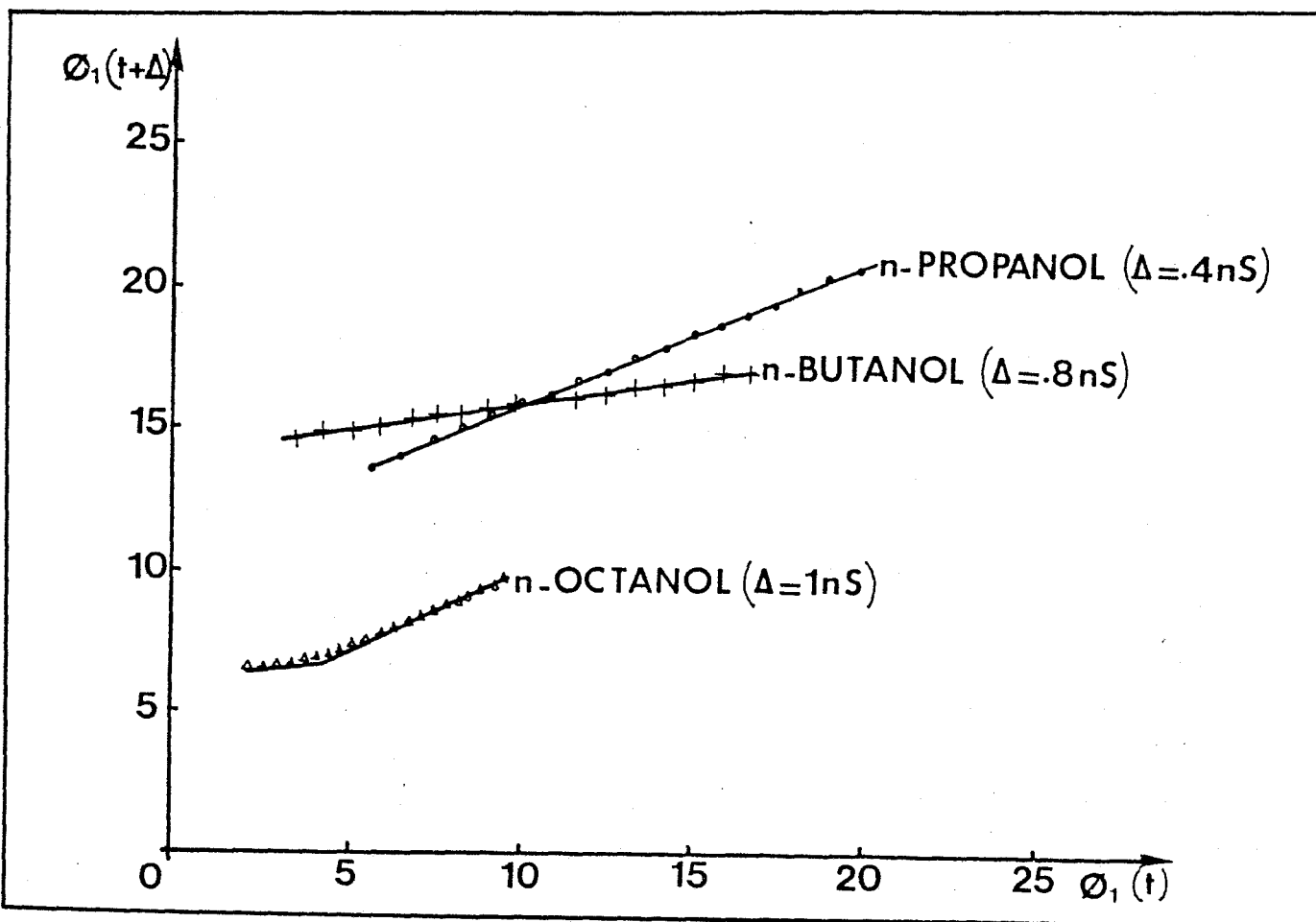


FIGURE IV.2

est la combinaison linéaire de deux termes en exponentielle. L'octanol a deux temps de relaxation dans la gamme de temps explorée.

Le dépouillement des résultats en terme de temps de relaxation et permittivités statique et infinie est donné au Tableau IV.1. La comparaison avec les résultats obtenus sur les mêmes échantillons par les méthodes fréquentielles classiques est satisfaisante.

TABLEAU IV.1

<u>MATERIAU</u>	<u>REFERENCE</u>	<u>TEMPERATURE</u>	ϵ_{∞}	ϵ_0	τ (ps)
n-PROPANOL	C _e Travail	22°	3,2	20,2	380
	[3]	22°	3,7	20	355
	[2]	22°	3,1	20,4	402
n-BUTANOL	C _e Travail	24°	3	17,23	489
	[4]	20°	2,97	17,99	631
	[2]	25	2,95	17,1	478
n-OCTANOL	C _e Travail	23°	-2,5	9,85	$\tau_1=130$ $\tau_2=1415$
	[3]	23,5°	2,4	9,8	$\tau_1=72$ $\tau_2=1290$
	[2]	23°	<2,8	10,05	$\tau_1=160$ $\tau_2=1450$

La caractérisation de l'Iodo-benzène, liquide à permittivité faible ($\epsilon_s \sim 4,6$) et à temps de relaxation ($\tau \sim 27$ ps) pratiquement égal à celui du générateur d'échelon (Tektronix 552) ne donne pas de résultats très satisfaisants (figure IV.3). Cela confirme le fait que cette méthode d'exploitation directe dans le domaine du temps n'est possible que pour des matériaux ayant des domaines de relaxation d'amplitude suffisamment grandes ($(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) > 6$) et de temps de relaxation plus grands que le temps de montée du signal incident (typiquement $\tau > 60$ ps).

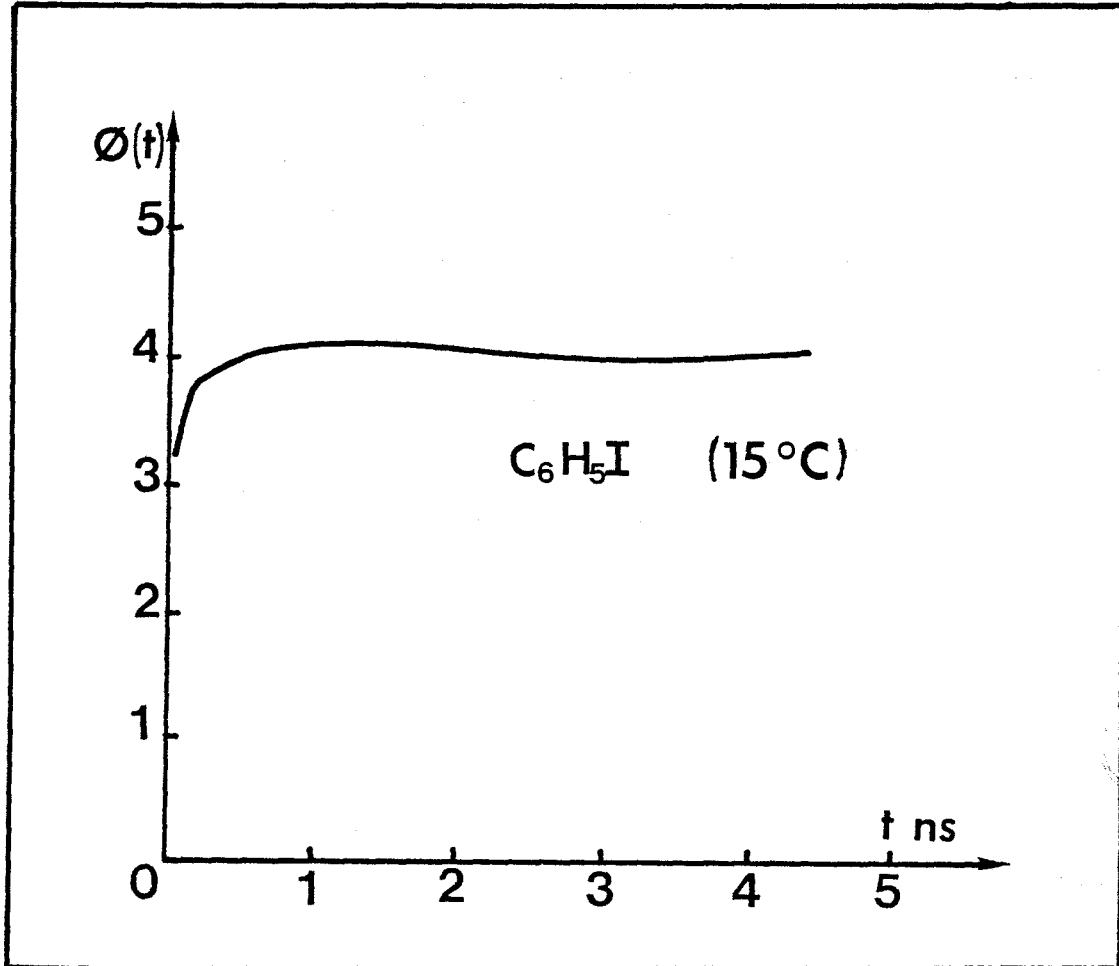
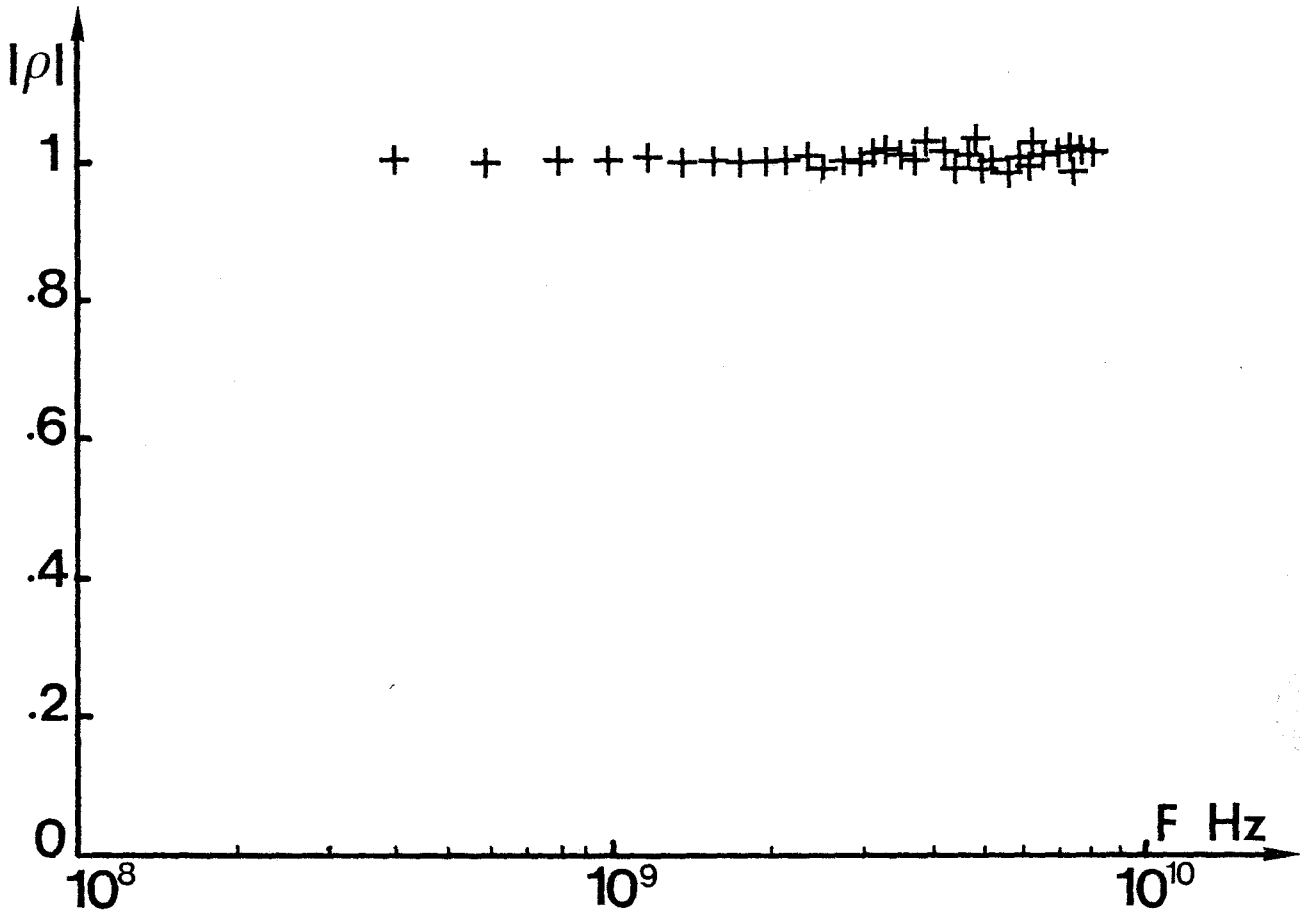


FIGURE IV.3

I.2. EXPLOITATION DANS LE DOMAINE FREQUENTIEL

Pour effectuer l'exploitation des mesures temporelles dans le domaine fréquentiel, nous avons utilisé l'algorithme de Transformée de Fourier Rapide de COOLEY TUCKEY [5] associé à la méthode de la dérivée (Annexe I). Pour cet algorithme, il a été montré que pour N points d'échantillonnage, seuls $N/4$ sont entachés d'une erreur inférieure à 1% (on prendra $\sim N/5$ points dans tous nos calculs) [6].

A la figure IV.4 nous donnons le module et la phase du coefficient de réflexion d'un court circuit mesuré en début et en fin de



COEFFICIENT REFLEXION CC/CC

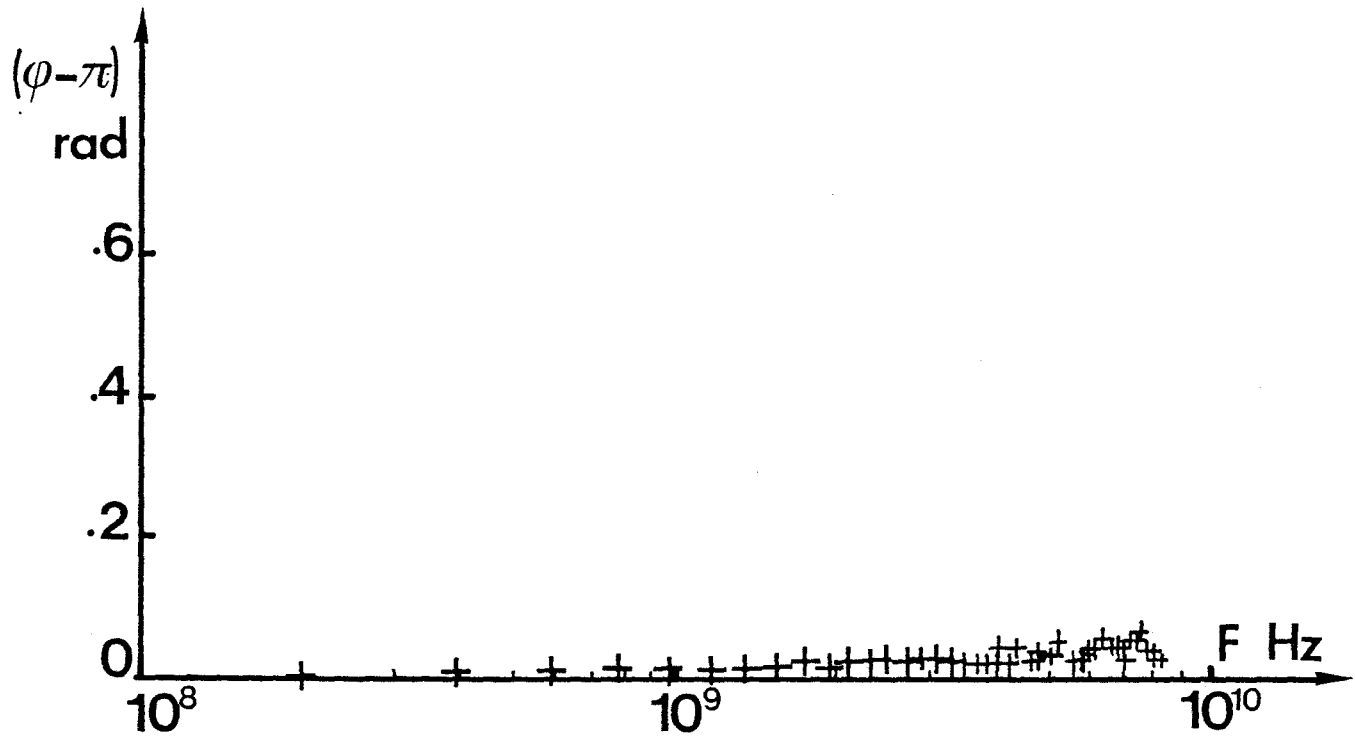


FIGURE IV.4

journée. Les résultats portés sur cette figure donnent une appréciation de la limitation intrinsèque du dispositif. On peut l'estimer raisonnablement aux environs de 5 GHz.

La figure IV.5 représente le Cole et Cole ($\epsilon'' = f(\epsilon')$) de l'octanol. Sur cette même figure nous avons fait figurer les résultats obtenus par les méthodes fréquentielles classiques (trait continu). Par ailleurs, nous remarquons que l'utilisation d'une deuxième voie pour déterminer l'origine des temps permet d'améliorer les résultats surtout dans la partie hautes fréquences. Cette amélioration est encore plus importante lors de l'utilisation d'un matériau étalon (ex : le benzène) comme produit référence (chapitre II, paragraphe II.2.2).

II. MATERIAUX ANISOTROPES : L'EXEMPLE DES CRISTAUX LIQUIDES

Le matériau étant anisotrope uniaxe, la mesure est effectuée dans les deux directions principales $\vec{E} \perp \vec{n}$ et $\vec{E} // \vec{n}$ où \vec{n} est l'axe optique de l'échantillon fixé par champ magnétique intense : 1,2 T. L'exploitation se fait dans le domaine du temps où il n'est pas nécessaire d'avoir la fin de la réponse de l'échantillon (contrairement au dépouillement fréquentiel qui nécessiterait une extrapolation de la réponse [7]). A chaque direction de mesure nous faisons correspondre une fonction réponse ($\phi_{//}(t)$) pour la direction $\vec{E} // \vec{n}$ et $\phi_{\perp}(t)$ pour $\vec{E} \perp \vec{n}$.

Comme la caractérisation des cristaux liquides nécessite des cellules et une technique d'orientation des molécules particulières [8], nous avons testé la validité des résultats sur un échantillon bien caractérisé par les techniques fréquentielles et présentant des propriétés diélectriques intéressantes. Cet échantillon est le 8 COOCB [9].

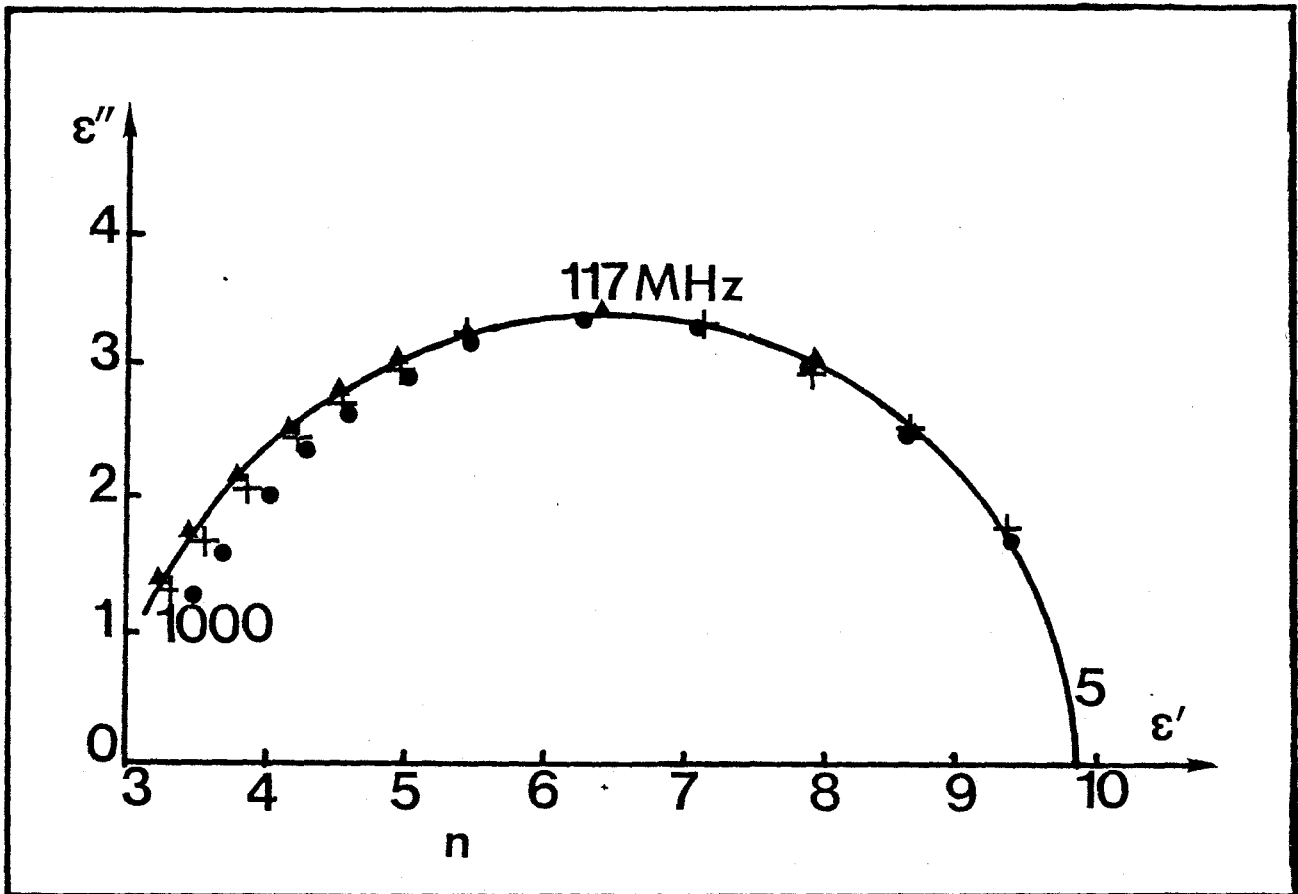


FIGURE IV.5 - COLE ET COLE DE L'OCTANOL

— Méthode fréquentielle

T.D.S. ● référence par la pente

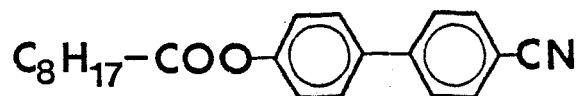
+ " par coupleur

▲ " " " "

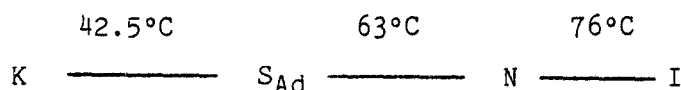
et méthode différentielle

II.1. ETUDE DU 4 NON NOATE, 4' CYANOBIIPHENYL (8COOCB)

La formule chimique de la molécule du 8 COOCB est la suivante :



Ce composé présente deux mésophases : nématique et smectique Ad. La séquence de phase est la suivante :



Dans la direction E // n

A la figure IV.6 nous avons représenté les fonctions réponses correspondant à chacune des phases. La représentation de CSYPKIN de ces fonctions réponses ($\Phi(t+\Delta) = f(t)$) permet de voir que les fonctions réponses dans les phases nématique et smectique sont des fonctions exponentielles pures. Le temps de relaxation est unique dans cette direction de mesure pour les deux phases. On est en présence d'un processus de relaxation de type Debye pur. Ce processus est lié à un mécanisme de basculement des molécules autour d'un axe transverse [10]. On remarque que les temps de relaxation dépendent de la phase considérée. Ils vont en diminuant de la phase la plus visqueuse à la phase isotrope liquide. De même les permittivités statiques varient d'une phase à l'autre.

La variation du temps de relaxation en fonction de la température suit une loi de type Arrhenius. La représentation de :
 $\tau = f(1/T)$ permet de calculer l'énergie d'activation d'un tel pro-

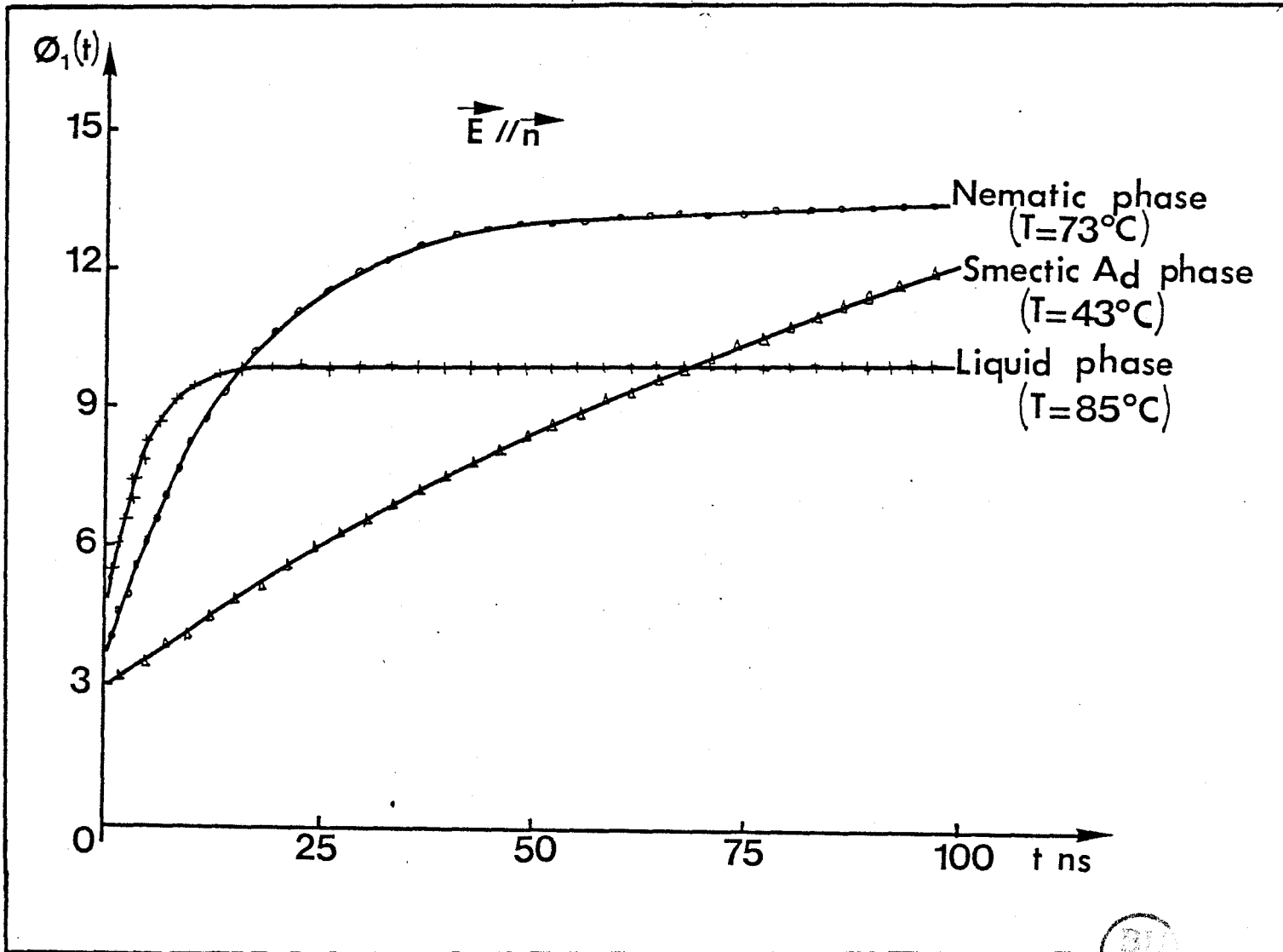


FIGURE IV.6

Fonctions réponses du 4 Nonanoate, 4' Cyanobiphenyl dans trois phases différentes.

cessus, (figure IV.7). Les énergies d'activations ainsi obtenues sont

$$W_{SA_d} = 0,5 \text{ eV} \quad \text{et} \quad W_N = 0,9 \text{ eV}$$

Notons au passage que $W_{SA_d} < W_N$. La comparaison des résultats obtenus, dans cette direction de mesure, par la spectroscopie temporelle et par la méthode fréquentielle classique [11] est donnée au tableau IV.2.

<u>PHASE</u>	<u>TEMPERATURE</u>	<u>METHODE</u>	ϵ_0	ϵ_∞	τ (ps)
LIQUIDE	85°	Temporelle	10,1	3,5	3,5
		Fréquentielle	9,6	3,8	3,3
NEMATIQUE	73°	Temporelle	13,8	3,2	20,8
		Fréquentielle	13,5	3,5	19,9
SMECTIQUE	47°	Temporelle	14,2	3,1	69
		Fréquentielle	14	3,3	73

TABLEAU IV.2

Dans la direction $E \perp n$

La fonction réponse obtenue dans cette direction de mesure est représentée à la figure IV.8. Cette fonction réponse n'est pas une fonction exponentielle pure. Elle traduit la coexistence de plusieurs mécanismes de relaxations situés à des temps beaucoup plus courts que ceux observés dans la direction parallèle. Ces relaxations correspondent à des mouvements de rotation de la composante perpendiculaire du moment dipolaire autour de l'axe longitudinal de la molécule, de libration de la composante parallèle, et à des mouvements intramoléculaires (Cf. chapitre I).

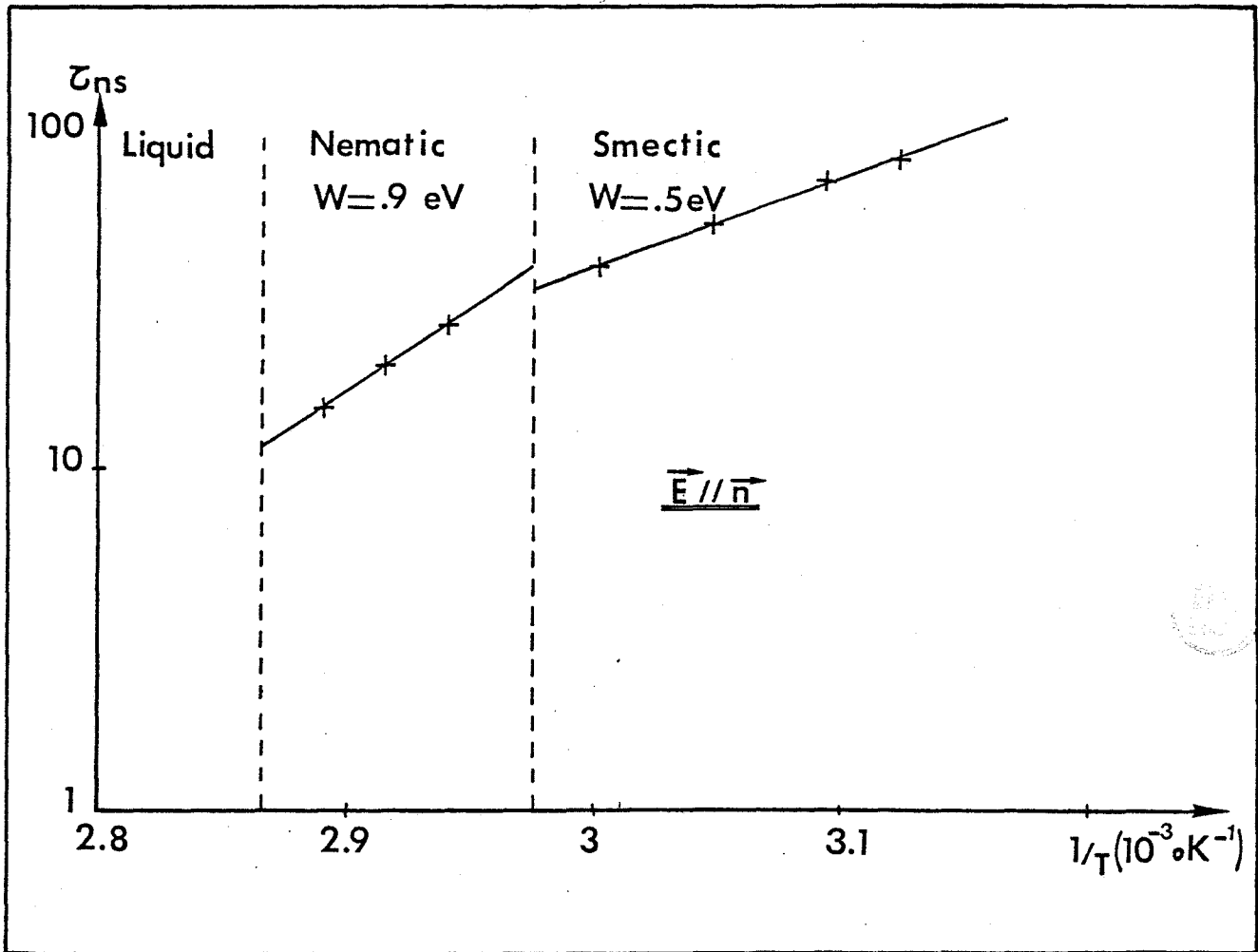


FIGURE IV.7

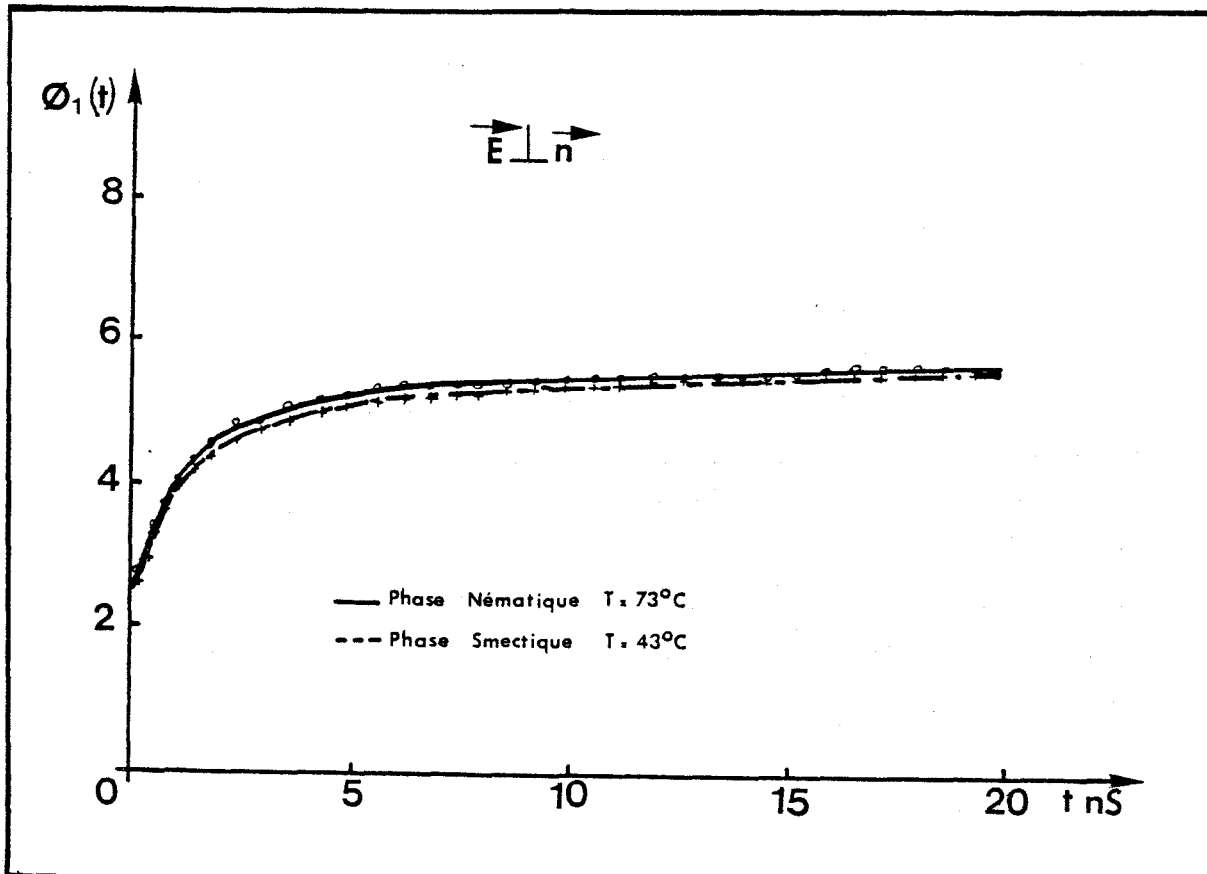
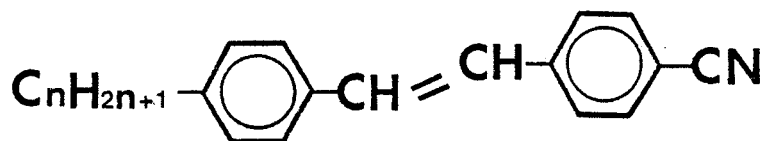


FIGURE IV.8

II.2. ETUDE DE CERTAINS CYANOSTYLBENES (CSn)

La formule chimique de cette famille est la suivante :



Nous avons étudié différents composés dont la longueur du radical est variable $n = 4, 6$ et 7 . Ces composés ont été synthétisés par les laboratoires d'IBM [12]. Leur caractérisation diélectrique n'a jamais été effectuée par ailleurs.

La caractérisation dans le domaine temporel a montré une similitude dans le comportement des trois composés. Les fonctions réponses ont l'allure de celle du CS7 présenté à la figure IV.9. Cette fonction réponse a un comportement exponentiel aux temps longs mais présente un petit domaine au temps courts comme le montre la représentation de CSYPKIN de la figure IV.10. La relaxation lente est dûe au mouvement de la composante longitudinale alors que la relaxation rapide (temps courts) est vraisemblablement liée à la composante transversale.

Les variations du temps de relaxation du mouvement lent en fonction de l'inverse de la température est représenté à la figure IV.11. Cette figure montre que les trois composés ont la même énergie d'activation ($\sim 0,77$ eV). Par contre le temps de relaxation devient plus grand lorsque la chaîne alkyl ($C_n H_{2n+1}$) s'allonge (n croît). C'est là une manifestation de l'effet stérique [13].

Pour le composé CS7 qui est le seul à présenter une phase

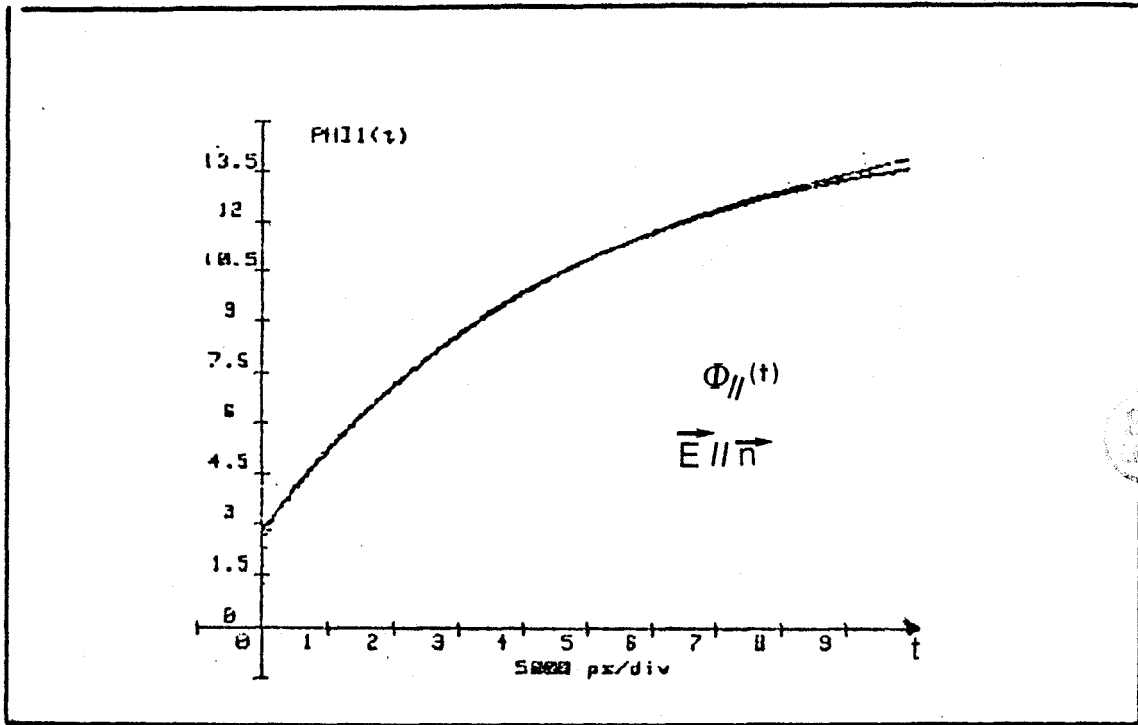


FIGURE IV-9

CS7

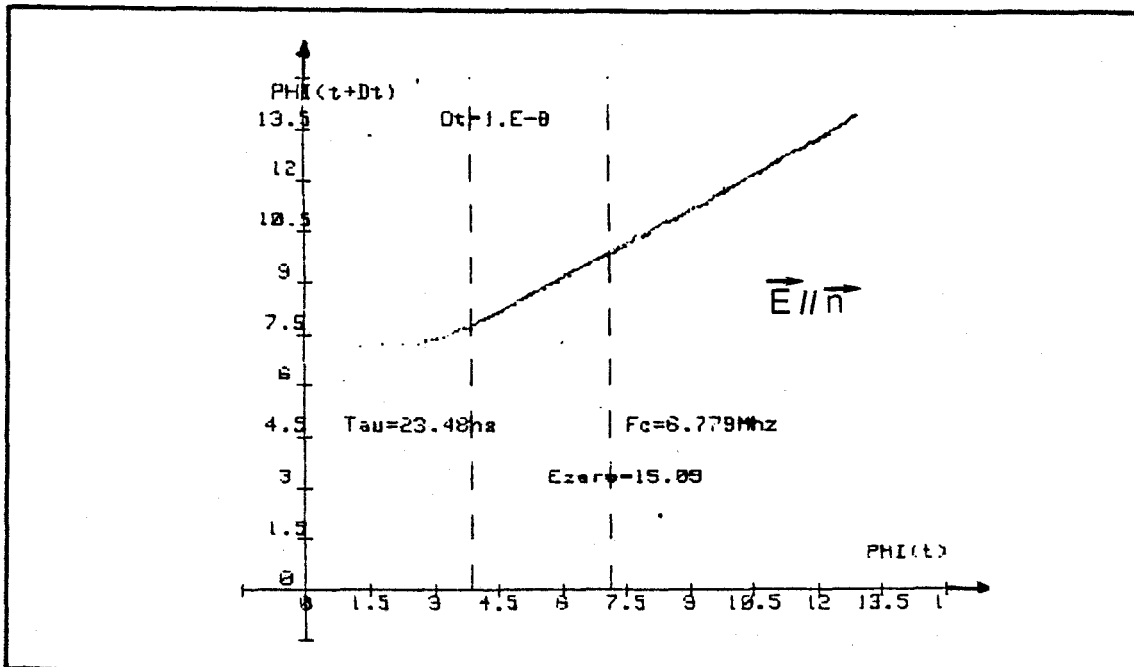


FIGURE IV-10

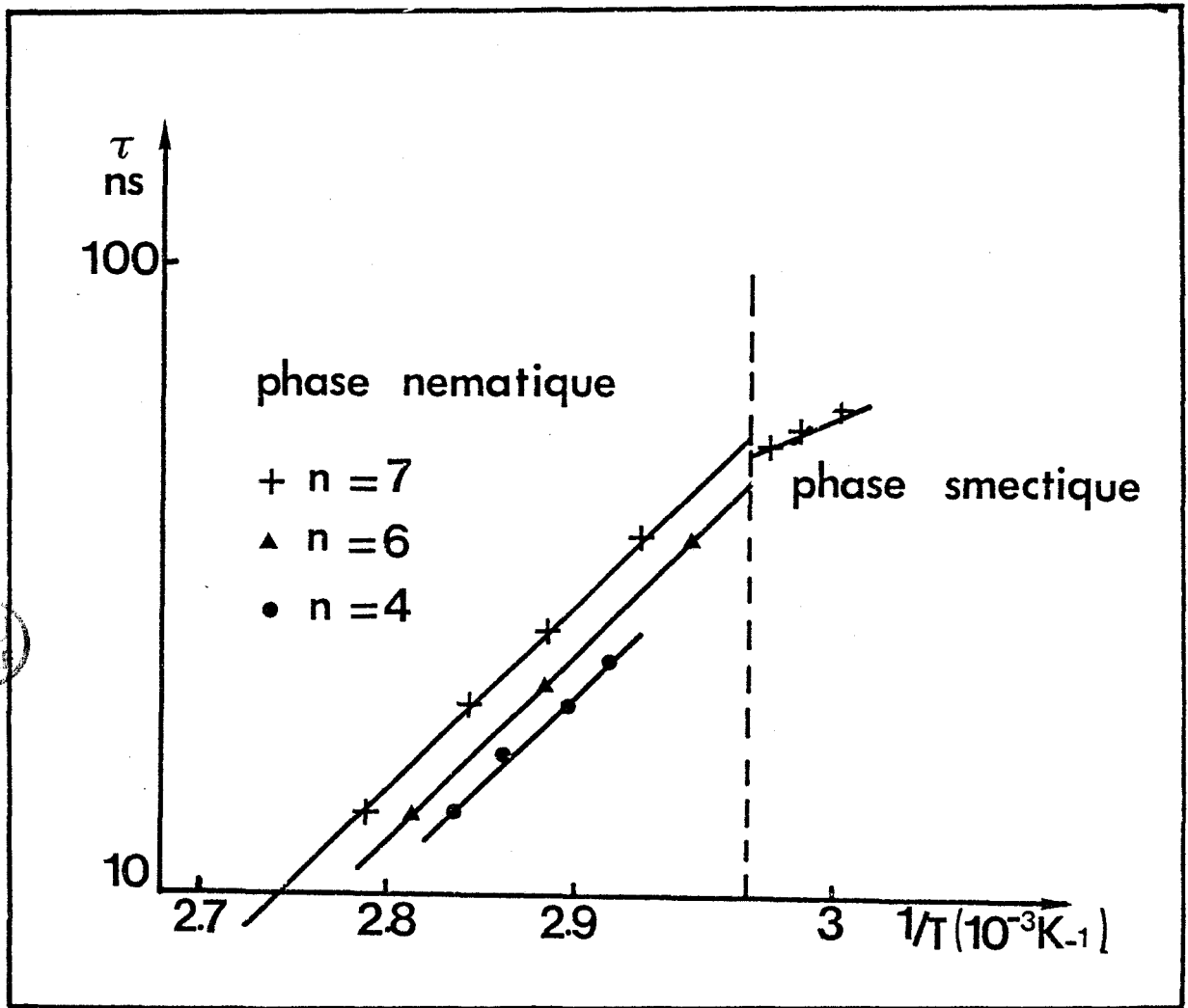


FIGURE IV.11

smectique A, on remarque que l'énergie d'activation de la phase smectique est plus faible que celle de la phase smectique. Ce fait peut être interprété par un potentiel dissymétrique de la phase smectique [10].

II.3. ETUDE DIELECTRIQUE D'UNE SERIE DE COMPOSES FORTEMENT POLAIRES :
INFLUENCE DU NOYAU CENTRAL

Les formules chimiques et les séquences de phases des substances étudiées par cette méthode sont rassemblées dans le Tableau IV.3. Ce sont des molécules allongées ayant un groupement fortement polaire (CN ~ 4D). Le moment dipolaire a une forte composante le long de l'axe longitudinal. Ils diffèrent principalement par la nature du groupement central qui relie les noyaux.

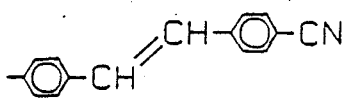
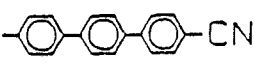
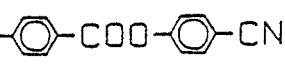
COMPOSE	FORMULE CHIMIQUE	SEQUENCE DE PHASE
4 - heptyl- 4'- Cyanostilbene 7CS [12]	C_7H_{15} 	C-52,5-SAd-64.6 -N-95I
4 - pentyl- 4'- Cyanoterphenyl T15 [14]	C_5H_{11} 	C-131-N-230-I
4 - heptyl- 4'- Cyanobenzoate 7CE [15]	C_7H_{15} 	C-44.6-N-56.9-I

TABLEAU IV.3

a) Résultats expérimentaux

Dans la direction de mesure $E // n$, la fonction réponse a un comportement similaire pour toutes les substances figure IV.12-a. Elle a un comportement exponentiel aux temps longs. La représentation de CSYPKIN (figure IV.12-b) permet d'évaluer la permittivité statique et le temps de relaxation.

Dans la direction perpendiculaire de la même façon que précédemment, les fonctions réponses n'ont pas un comportement exponentiel simple, (figures IV.13-a et b).

b) Discussion des résultats

La principale différence entre les molécules est la nature du groupement central. Pour compléter la discussion nous comparons les propriétés diélectriques de ces composés à celles des composés ayant des formules chimiques très voisines et qui ont déjà été caractérisés à notre laboratoire [16].

- Anisotropie statique

La variation de la permittivité statique en fonction de la température suit l'évolution typique représentée à la figure IV.14. L'anisotropie statique $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{//} - \epsilon'_{\perp}$ est fortement positive pour tous les composés (tableau IV.4). Cette anisotropie est presque la même pour tous les composés sauf pour le 7 CE où le groupement central est fortement polaire et augmente le moment dipolaire de la molécule et donc son anisotropie. ($\Delta\epsilon = 16$).

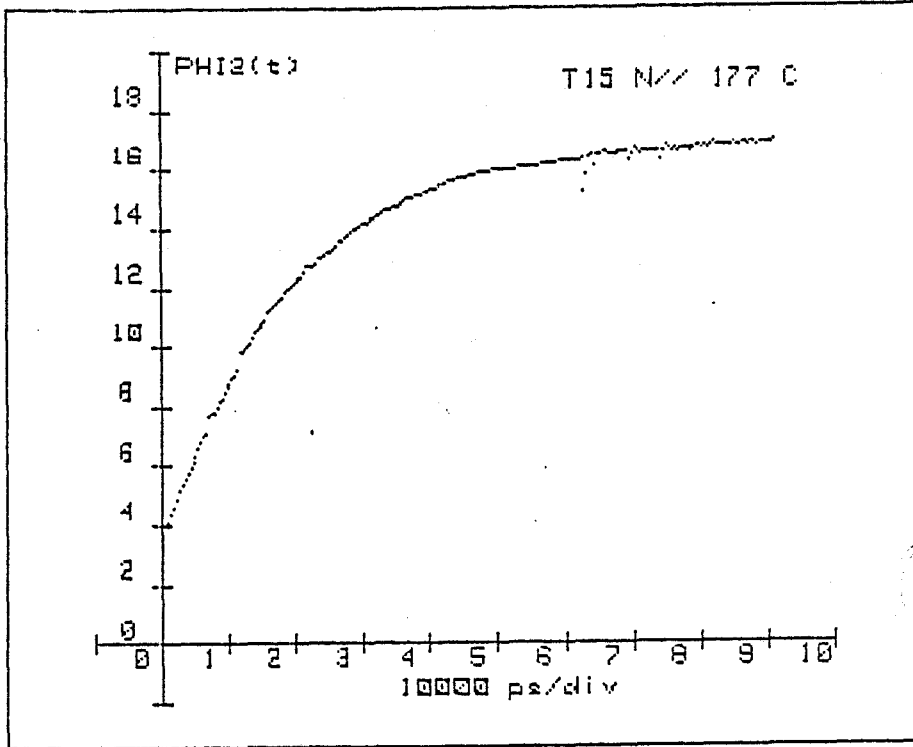


FIG. IV.12.a

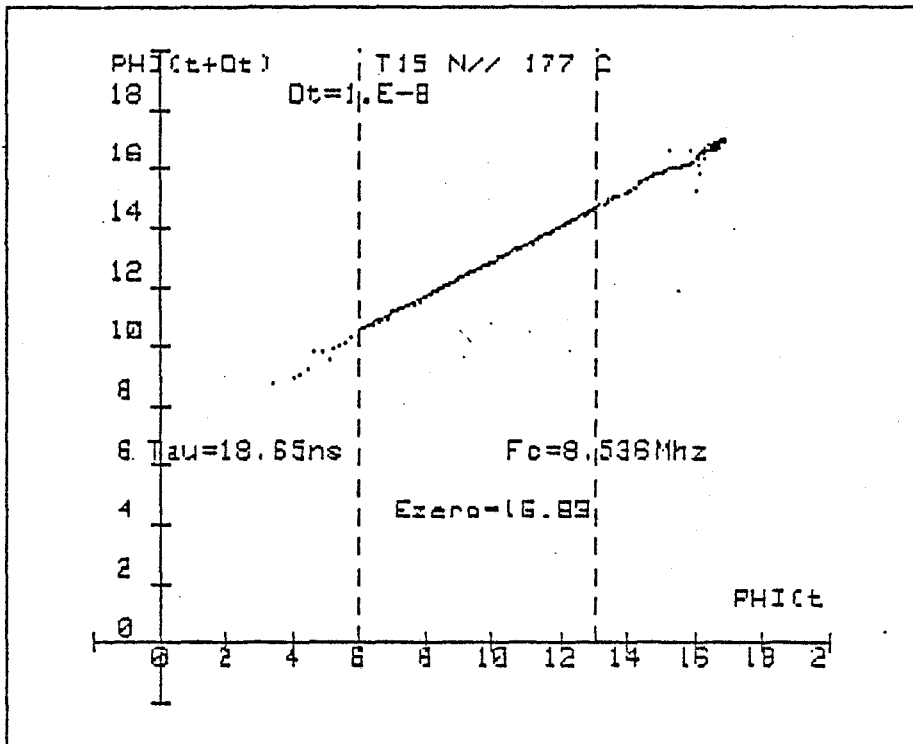


FIG. IV.12.b

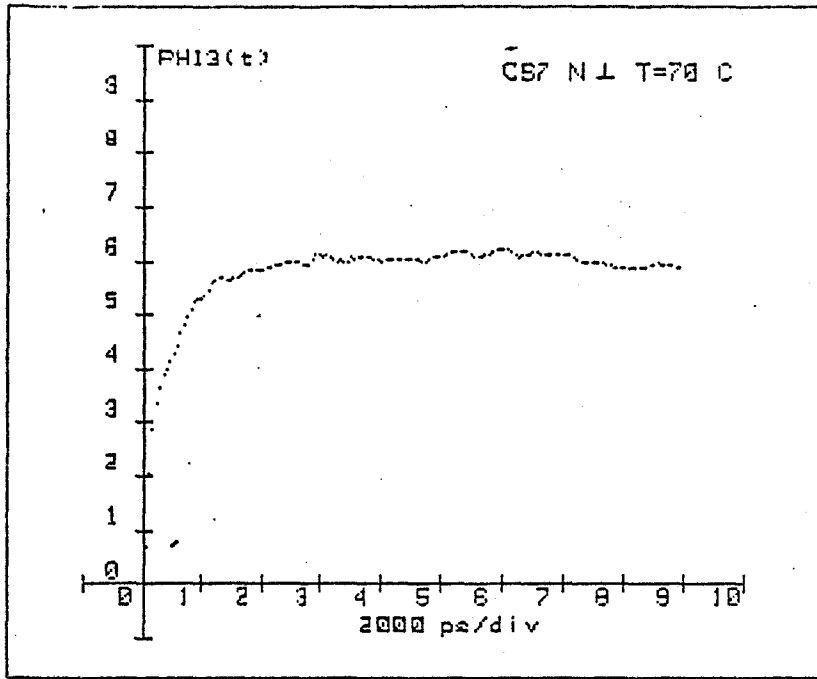


FIGURE IV.13.a

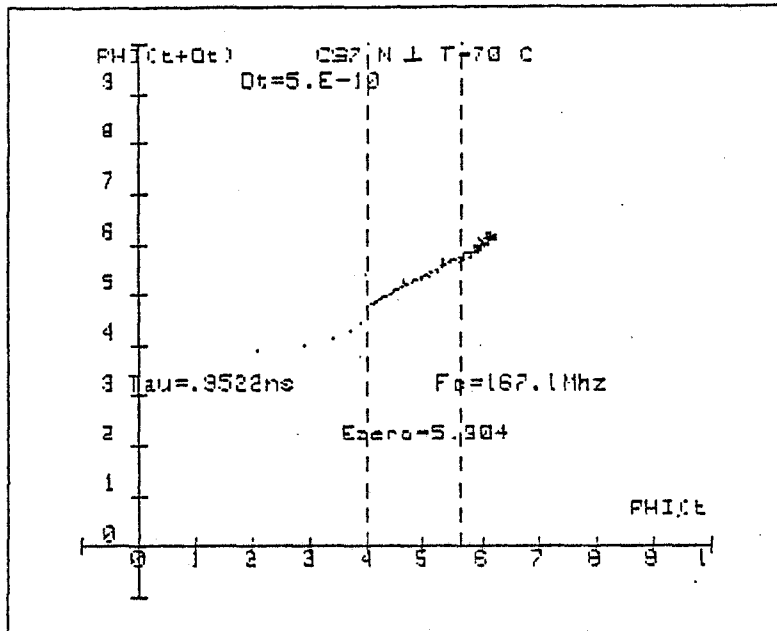


FIGURE IV.13.b

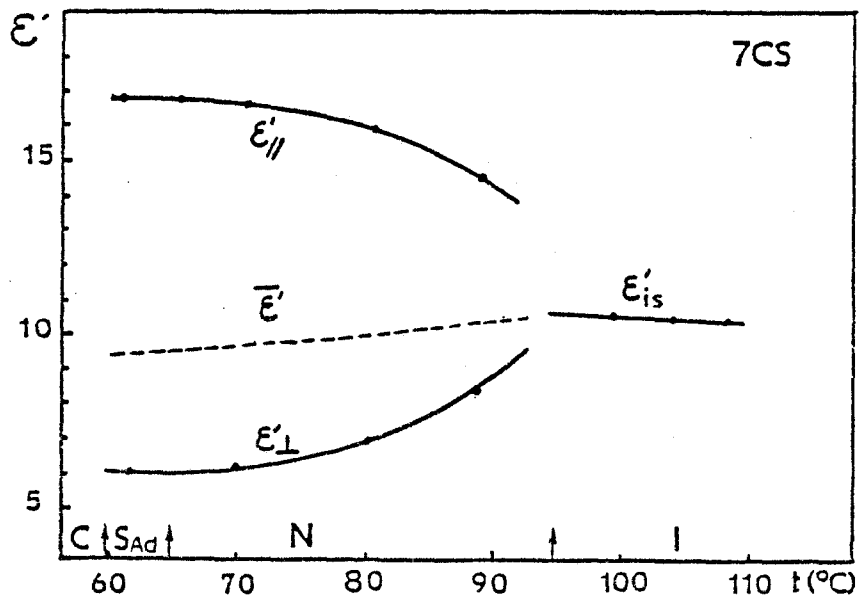


FIGURE IV.14




SUBSTANCES	7CS	T15	7CE	7CB	7GT
X	-CH = CH-		- COO-	-	-C ≡ C-
$\Delta\epsilon'$	11	12	16	10	9,5
$\tau // (\text{ns})$	11,4	4,8	53	26,5	26,5
$W_N(\text{ev})$	0,77	0,56	0,88	0,54	0,98

TABLEAU IV.4

- En dynamique

Dans la direction parallèle de mesure E//n, la relaxation lente est liée au mouvement de basculement de la molécule le long de son axe transverse. L'énergie d'activation d'un tel processus diffère d'un composé à l'autre. Il faut noter qu'elle est la plus faible pour le 7 CB et le T 15.

Dans la direction perpendiculaire : le comportement non exponentiel des fonctions réponses peut être attribué à l'existence de plusieurs mécanismes tels que la rotation autour de l'axe longitudinal et la libration.

III. EXEMPLES DE MATERIAUX ISOTROPES SOLIDES : LES POLYMERES

ELECTROACTIFS

L'exploitation des mesures temporelles dans le domaine fréquentiel peut s'avérer utile. C'est le cas des polymères et des semiconducteurs où la plupart des modèles théoriques d'interprétation des résultats sont développés dans ce domaine contrairement au domaine temporel.

Dans la suite, nous donnons deux exemples de résultats sans les interpréter pour le moment (voir IIème partie).

Sur la figure IV.15, nous donnons la permittivité présentée par une pastille de polyparaphénylène non dopée. La permittivité de ce matériau est alors constante et de faible valeur ($\epsilon' \approx 3,3$). La figure IV.15 montre qu'avec la caractérisation utilisant la spectroscopie temporelle on peut aller jusqu'à 5 GHz pour une pastille d'épaisseur 105μ .

Sur les figures IV.16 et IV.17, nous donnons la conductivité et la constante diélectrique d'un film de polydiméthyl-pyrrole pour différentes températures. La conductivité statique n'a pas été retranchée de ces résultats.

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons dire que la méthode que nous avons développée (exploitation dans le domaine du temps des mesures de spectroscopie temporelle) est séduisante pour l'étude de la relaxation dipolaire, pourvu que les moments dipolaires soient suffisamment importants et que les temps de relaxation soient dans la gamme $60 \text{ ps} < \tau < 1 \text{ }\mu\text{s}$. Nous avons vu aussi que l'exploitation dans le domaine fréquentiel est opérationnelle.

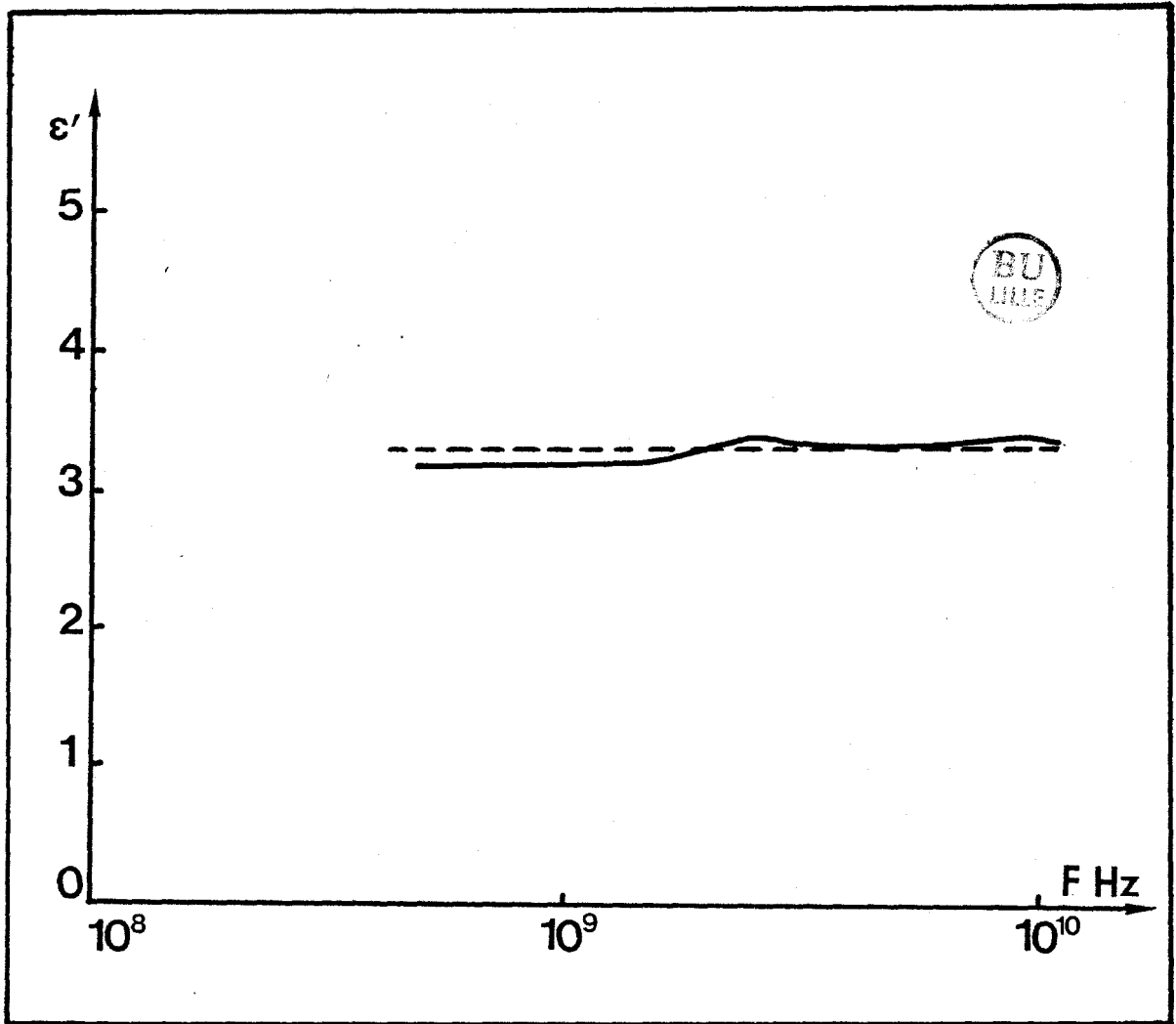


FIGURE IV.15

- SPECTROSCOPIE TEMPORELLE
- - - SPECTROSCOPIE FREQUENTIELLE

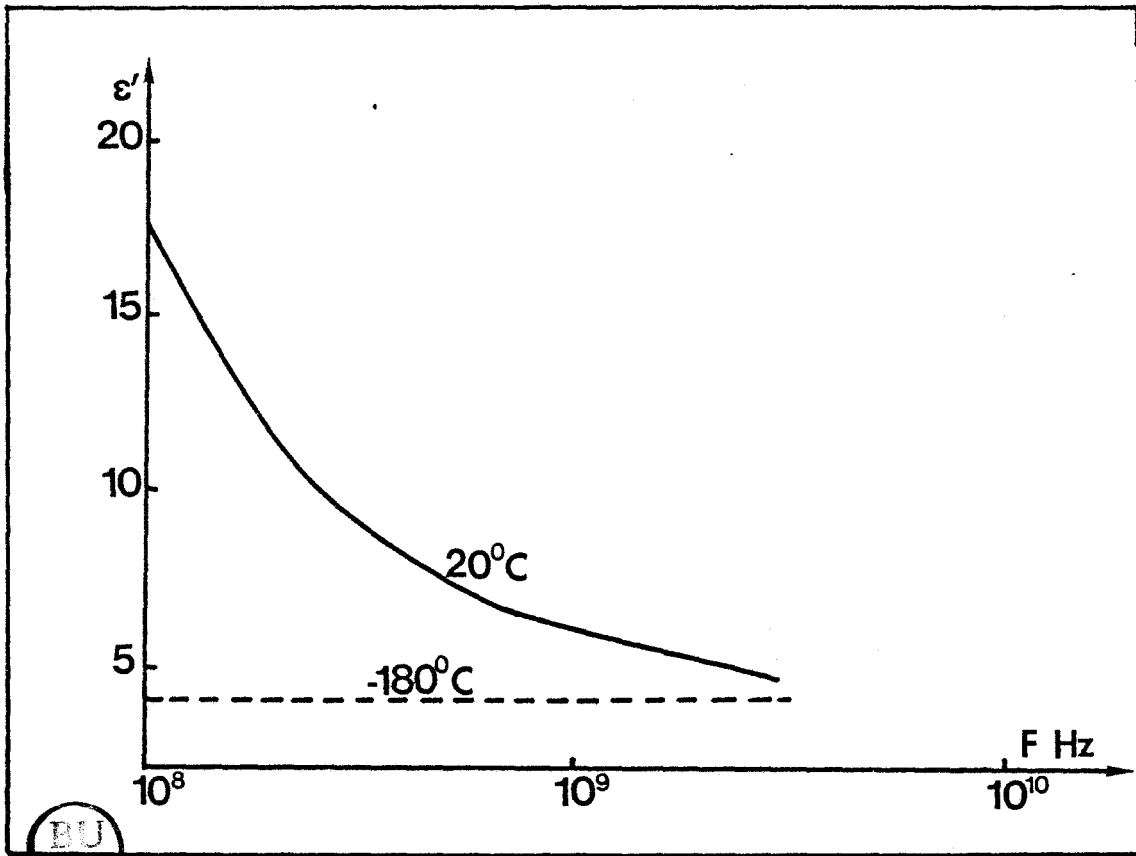


FIGURE IV.16

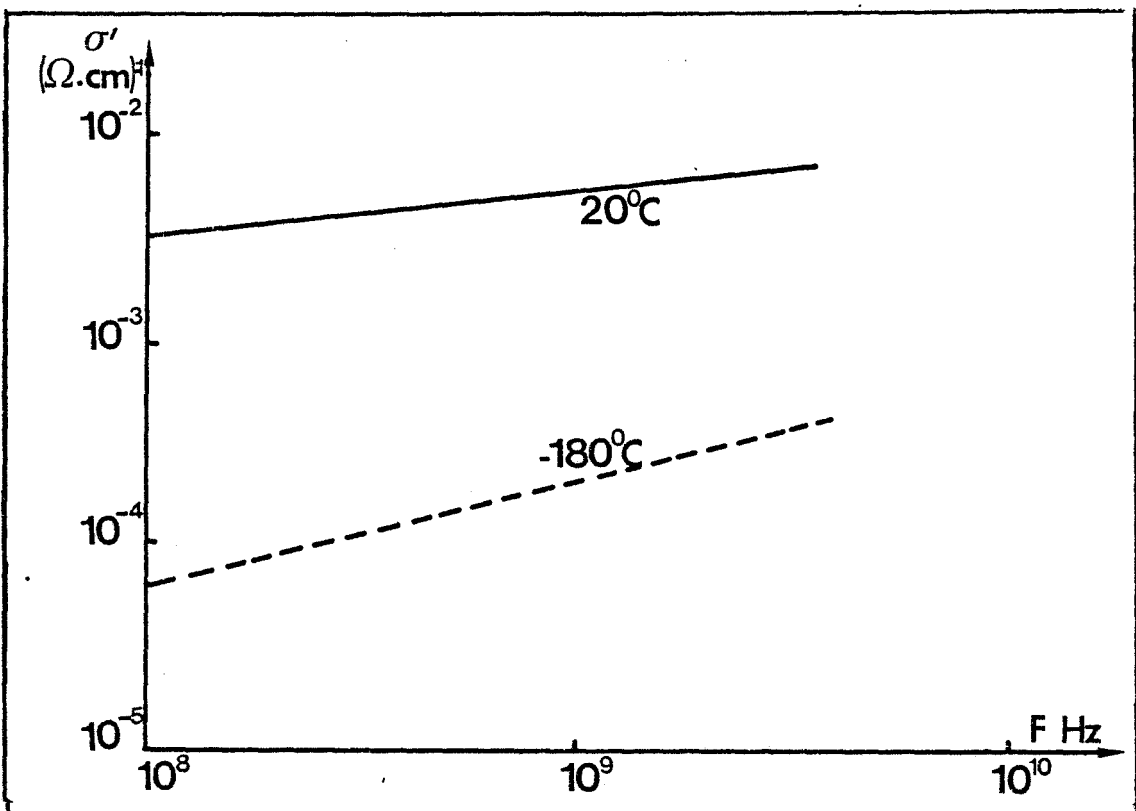


FIGURE IV.17

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] J.Z. CSYPKIN,
Sampling System Theory - Pergamon - New York (1964)

- [2] Paramètres obtenus par des techniques fréquentielles.

- [3] R.H. COLE,
J. Phys. Chem. 79, 14, 1469 (1975)

- [4] R. CHAHINE, T.K. BOSE,
J. Chem. Phys. 65, 2211 (1976)

- [5] J.W. COOLEY, J.W. TUKEY,
Math. Comp. 19, 297 (1965)

- [6] Y. DUTUIT,
J. Appl. Phys. 14, 939 (1979)

- [7] T.K. BOSE, R. CHAHINE, M. MERABET, J. THOEN,
J. Phys. 45, 1239 (1984)

- [8] P.G. de GENNES,
The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford,
(1974)

- [9] J.C. DUBOIS, A. ZANN,
J. Phys. Coll. C3, 37, 6, 35 (1975)

- [10] C. DRUON, J.M. WACRENIER,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 88, 99 (1982)

- [11] C. DRUON,
Thèse Lille (1984)

- [12] R.J. COX, N.J. CLECAK,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 37, 263 (1976)

- [13] J.P. PARNEIX, C. LEGRAND, D. DECOSTER
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 98, 361 (1983)

- [14] Echantillon synthétisé par B.D.H. Chem. Ltd Poole
(Grande Bretagne)

- [15] Echantillon synthétisé par M. Schadt HOFFMANN -
La Roche - Basel (Suisse)

- [16] D. LIPPENS, J.P. PARNEIX, A. CHAPOTON,
J. Phys. 38, 1465 (1977)


II^{eme} PARTIE

Du Désordre oui, mais des
polymères électroactifs

Dans un souci de comparaison avec les résultats publiés dans la littérature, nous avons été amenés à utiliser, pour certains paramètres, des unités non conformes au Système International ($(\Omega\text{cm})^{-1}$ pour la conductivité ; électron-volt pour l'énergie).

CHAPITRE V

I. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE

La polymérisation des polymères électroactifs permet d'obtenir des chaînes linéaires unidimensionnelles. Le nombre de motifs élémentaires (monomères) contenus dans une chaîne est en moyenne fonction des conditions expérimentales de synthèse. Par exemple, il peut varier de 20 à 50 motifs (CH) pour le polyacétylène et de 7 à 20 motifs () pour le polyparaphénylène [1].

Ces chaînes s'organisent en fibrilles dont le diamètre est de plusieurs centaines d'angstroms (~ 200 Å pour le polyacétylène et 250 Å pour le polyparaphénylène non dopés). La longueur moyenne de ces fibrilles est de plusieurs milliers d'angstroms. A l'intérieur de ces fibrilles on distingue des petites zones, dites cristallites, où les chaînes sont ordonnées le long de l'axe principal de la fibrille. Ces zones sont séparées par des régions amorphes où l'ordre local est inexistant. Des études en rayons X estiment que la cristallinité de ces matériaux est très élevée [2]. Elle serait par exemple comprise entre 75 % et 90 % pour le polyacétylène synthétisé par la méthode SHIRAKAWA [3]. Des études en microscopie électronique en transmission confirment le caractère fibrillaire de ces matériaux et montrent l'existence de cristallites. C'est par exemple le cas du polyparaphénylène (figure V.1) [4] où on voit nettement les cristallites (petits points foncés). Les étendues de ces cristallites ne dépassent guère les 100 Å et il n'y a donc pas d'ordre à longue distance dans ces matériaux.

D'un point de vue plus macroscopique, les fibrilles s'entremêlent pour former une espèce de "pelote de laine". De ce point de vue, les figures V.2.3.4 montrent la ressemblance morphologique entre le polyacétylène, le polyparaphénylène et le polythiophène. Un schéma descriptif de cette morphologie est donné à la figure V.5.



FIGURE V.1 d'après [4]

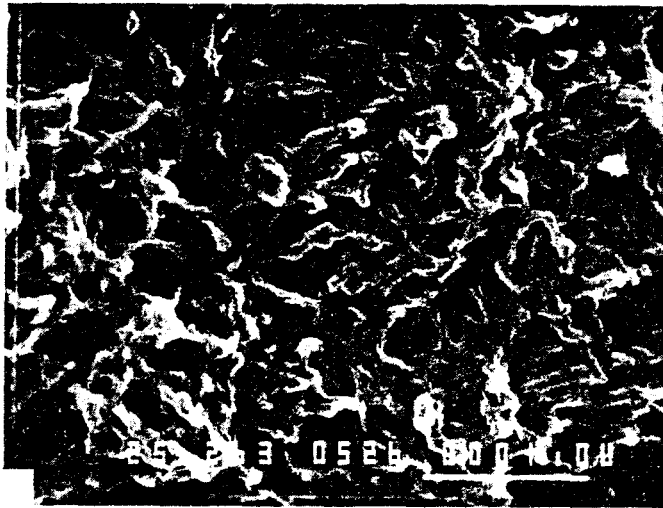


FIGURE V.2 Polyacétylène d'après [5]

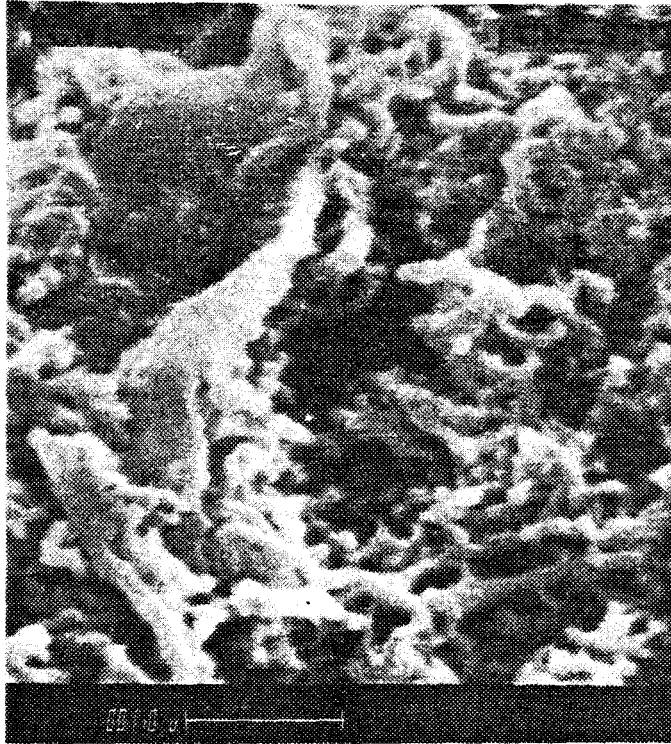


FIGURE V.3 Polyparaphenylène d'après [1]

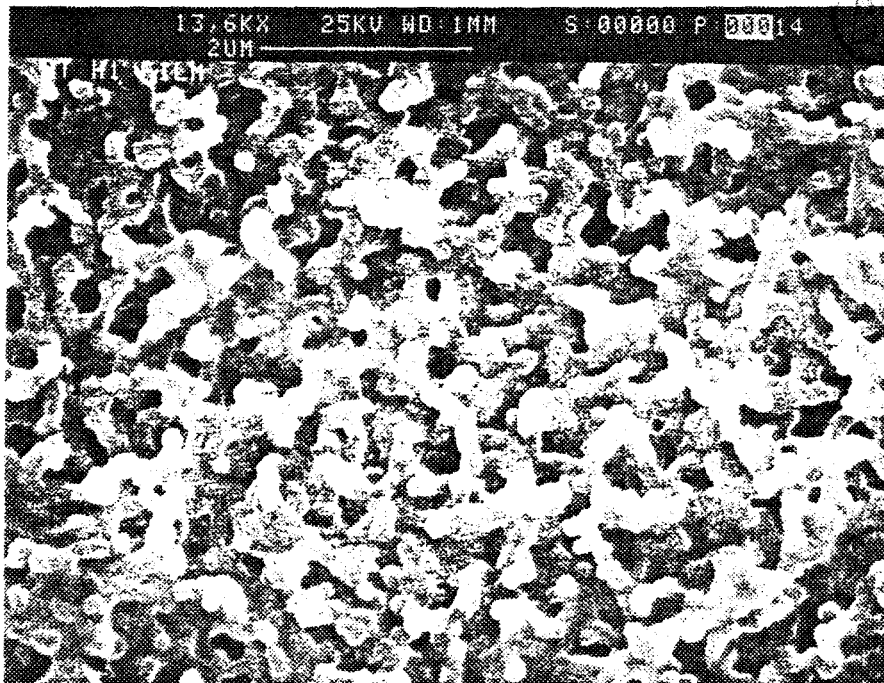


FIGURE V.4 Polythiophène

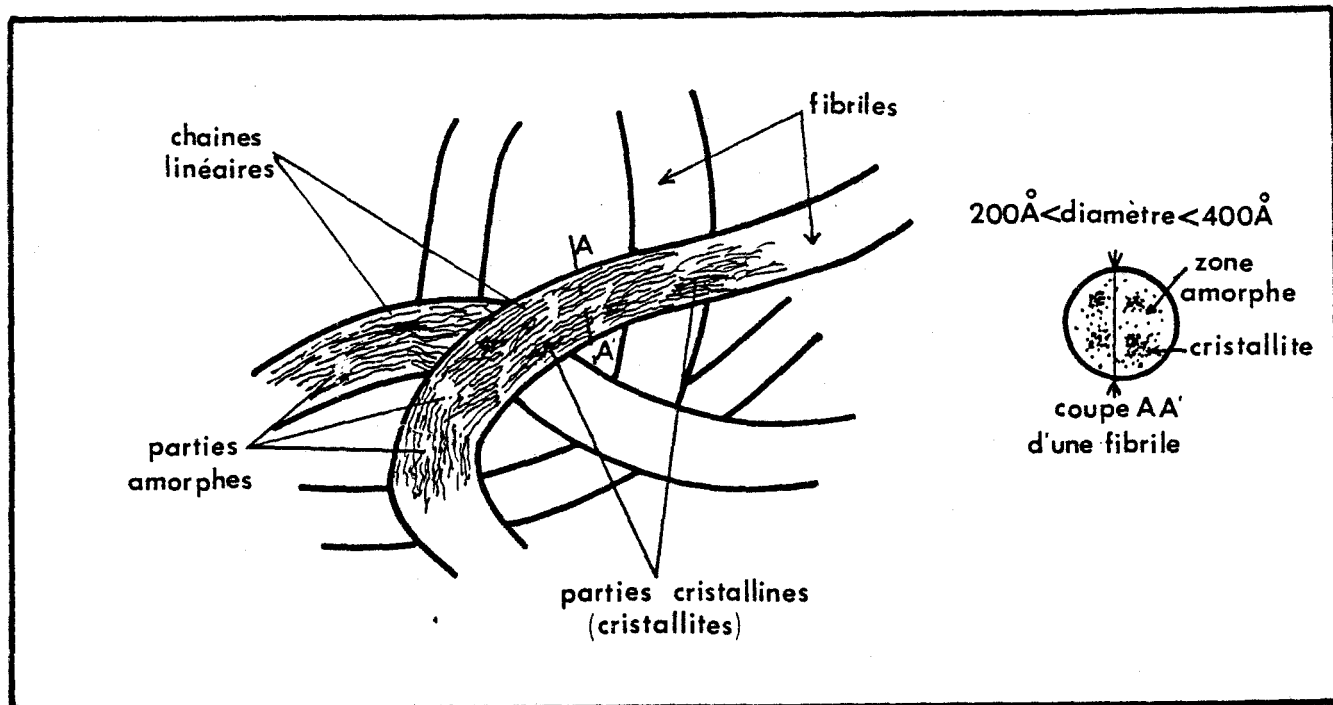


Figure V.5

De cette morphologie, il apparaît que les matériaux ont une très grande surface spécifique (de l'ordre de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le polyacétyle) et une faible densité. Cette grande surface spécifique est un élément important dans le processus de dopage. Elle facilite en particulier la diffusion des espèces dopantes dans le matériau mais aussi du dopant vers l'extérieur (dégradation).

Le dopage ne modifie pas fondamentalement la morphologie du matériau [5]. Il s'insère la plupart du temps entre les fibrilles et diffuse radialement à partir de la surface.

En conclusion de cette brève description de la morphologie des polymères électroactifs (que nous préciserons d'ailleurs pour chacun des matériaux que nous avons étudié), on peut comprendre qualitativement que les propriétés physiques ne peuvent être identiques du point de vue microscopique et de celui macroscopique. Par exemple, le caractère anisotrope [4 bis] des propriétés physiques au niveau de la chaîne n'est certainement pas conservé pour des échantillons macroscopiques.

II. ORIGINE ET PHENOMENOLOGIE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LES POLYMERES ELECTROACTIFS : ASPECTS QUALITATIFS

1. AU NIVEAU DE LA CHAINE

1.1. EXEMPLE DU POLYACETYLENE

Le polyacétylène est le polymère électroactif, encore actuellement, le plus étudié. Il constitue un bon exemple d'illustration de la conduction dans les polymères électroactifs. C'est pour cela que nous le présentons en premier lieu.

a) Matériau pur

Le polyacétylène est plus stable dans la configuration Trans que Cis (Figure V.6).

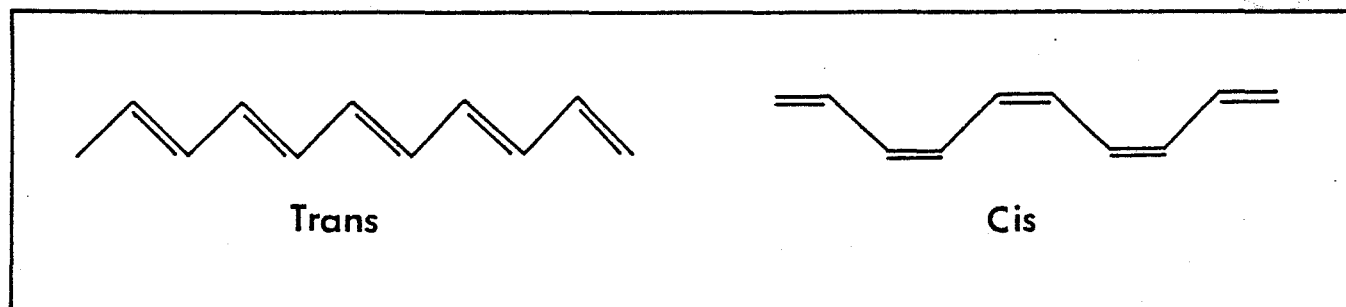


Figure V.6 : Les deux configurations du Polyacétylène

L'existence de la double liaison est la conséquence de la déformation de la chaîne selon de principe de PEIERLS [6]. En effet sans cette déformation, c'est à dire, si toutes les longueurs de liaison étaient identiques, chaque carbone aurait un électron libre ne participant à aucune liaison. Le matériau serait alors un métal unidimensionnel thermodynamiquement instable. La déformation de la chaîne

provoque en fait la localisation des électrons par l'alternance de liaisons simples et doubles : d'où le nom de polymère conjugué. D'un point de vue énergétique, cette déformation de la chaîne se traduit par la création d'un gap de largeur 1,5 eV. le matériau est alors un isolant.

Par ailleurs, dans la configuration Trans, les positions des simples et doubles liaisons peuvent être interchangées sans changement d'énergie. Le Trans-polyacétylène a donc un état fondamental dégénéré. Cette dégénérescence se traduit par l'existence lors de la synthèse de défauts mettant en présence les deux configurations A et B du trans-polyacétylène (Figure V.7).

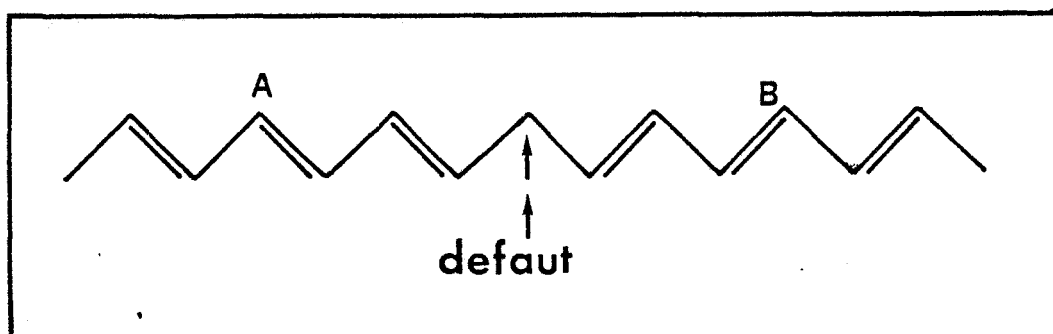


Figure V.7

Ce défaut, frontière entre deux états énergétiquement équivalents, est appelé soliton. En pratique, il existe approximativement un défaut pour 3000 carbones [7]. Ce soliton est porteur d'un spin tant qu'il est neutre et contribue par conséquent au signal RPE et RMN. Ce soliton neutre est entièrement mobile sur toute la chaîne [8]. Par contre, lorsqu'il est positivement ou négativement chargé, le soliton n'a plus de spin.

b) Matériau dopé

Comme on vient de le voir les interactions dans le polyacétylène (comme dans les autres polymères conducteurs) sont fortement anisotropes puisque les atomes sont reliés par de fortes liaisons covalentes le long de la chaîne alors que les interactions entre les

chaînes sont de type Van der Waals et donc beaucoup plus faibles. Ceci le différencie des semiconducteurs cristallins où on a des arrangements tridimensionnels des liaisons covalentes. Dans ces derniers les mobilités des charges sont élevées et donc des conductivités raisonnables peuvent être obtenues par de faibles taux de dopages (de l'ordre de quelques ppm). Dans ce cas le dopage se fait sans entraîner de grandes perturbations de la matrice, lui gardant ses propriétés de périodicité. Les fonctions d'ondes des électrons sont alors de type de Bloch [9].

Par contre pour les matériaux organiques tels que les polymères électroactifs le dopage est très différent de celui des semiconducteurs cristallins aussi bien dans son principe que dans sa technologie.

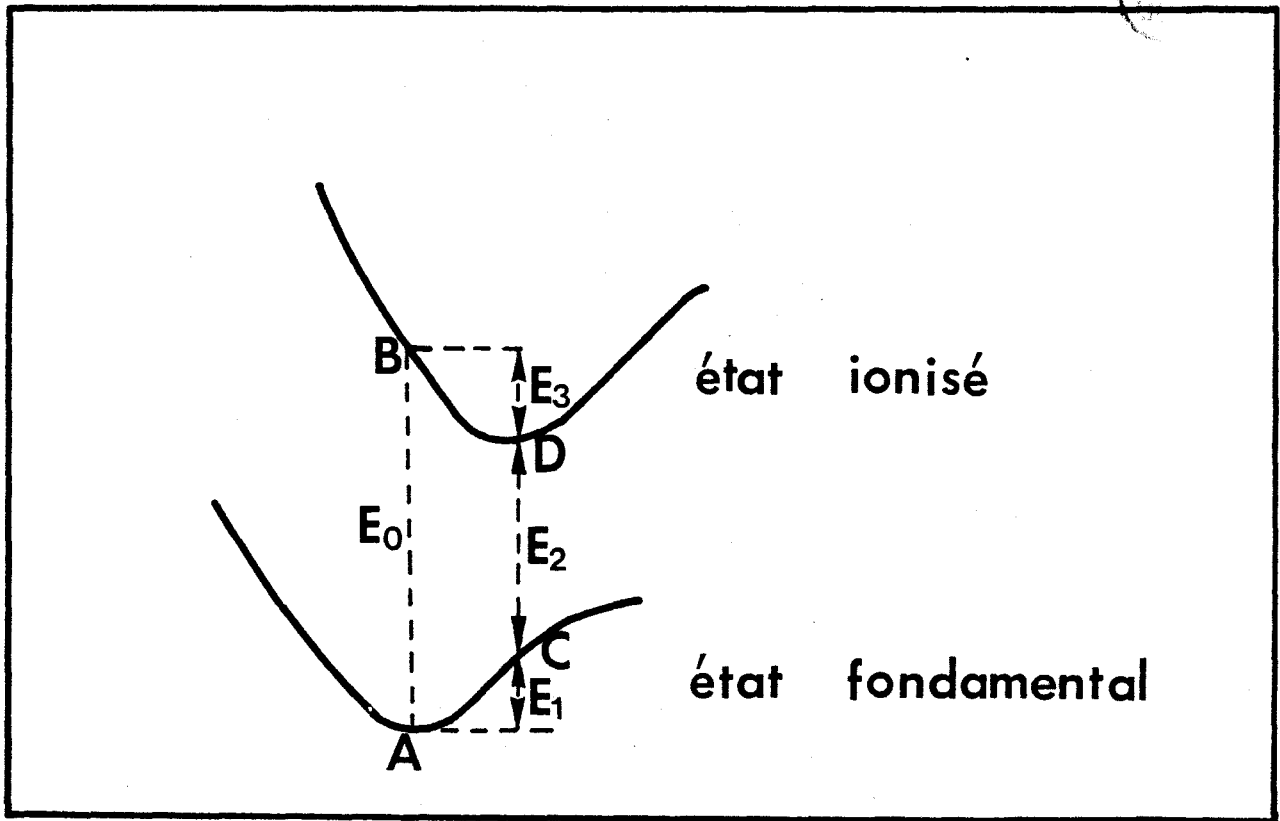


FIGURE V.8

Lors du dopage il y a transfert de charge entre la chaîne du polymère et le dopant. Ce dernier aura tendance à déformer la chaîne pour la rapprocher d'une configuration de conduction. La chaîne est alors ionisée et sa géométrie diffère de celle de l'état neutre. On a affaire à de fortes interactions électrons-phonons dans ces matériaux.

Le bilan énergétique de l'ionisation d'une chaîne de polymère (rajout ou enlèvement d'un électron) est schématisé à la figure V.8. On remarque d'après cette figure qu'il est énergétiquement plus favorable de localiser la charge qui apparaît sur la chaîne et de provoquer autour de cette charge une distorsion locale de la chaîne (parcours ACD au lieu de ABD). La localisation de la charge se traduit par la création d'un état localisé dans la bande interdite (énergie E_1) et de son symétrique par rapport au niveau de Fermi. Le soliton chargé par dopage s'est associé avec un antisoliton neutre (déformation du réseau) pour former un polaron. En fait le polaron est une association charge-champ de contrainte ici association charge-déformation du réseau. Ce polaron a une charge et un spin. Il est localisé sur sept unités CH [10].

A des niveaux de dopage plus élevés les polarons vont avoir tendance à donner naissance à deux solitons chargés dont le spin est nul.

I.2. AUTRES MATERIAUX

Depuis la publication des résultats sur le dopage du polyacétylène en 1977 [11], un nombre sans cesse croissant de polymères conjugués ont été dopés. Les formules chimiques des principales familles sont rassemblées dans le tableau V.1.

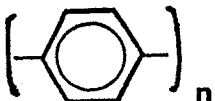
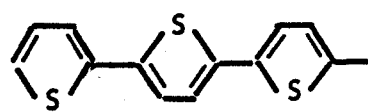
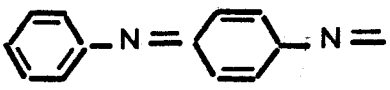
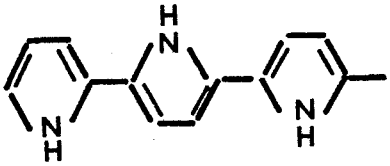
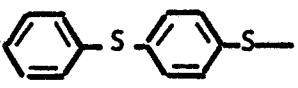
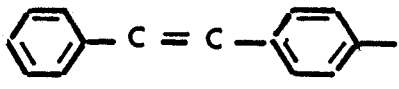
<u>Dénomination</u>	<u>Formule chimique</u>	<u>Abréviation</u>
Polyparaphénylène		PPP
Polythiophène		PT
Polyaniline		PANI (ϕN) _x
Polypyrrole		PPy
Polyphénylène sulfide		PPS
Polyphénylène-Vinylène		PPV

TABLEAU V.1

L'ensemble de ces matériaux présente une importante différence avec le polyacétylène : ils ne possèdent pas d'états fondamentaux dégénérés. Ils ne peuvent donc être le siège de l'existence de solitons. Cependant, le phénomène de conduction n'y diffère pas fondamentalement de celui dans le polyacétylène. Pour l'illustrer nous prenons l'exemple du polyparaphénylène qui est représentatif de tous les matériaux à état fondamental non dégénéré.

Ce matériau dont la chaîne linéaire est constituée de noyaux phényles reliés entre eux par des liaisons covalents simples (figure V.9.a). La chaîne est déformée selon de principe de Peierls afin d'éviter la délocalisation des électrons π des noyaux phényles le long de la chaîne. Cette déformation est telle que les liaisons C-C inter-noyaux n'ont pas la même longueur que celles des liaisons des noyaux proprement dits. Elle se traduit par la création d'un gap de l'ordre de 3,5 eV soit plus du double de celui du polyacétyle [12]. Le matériau est alors un excellent isolant avec une conductivité intrinsèque inférieure à $10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

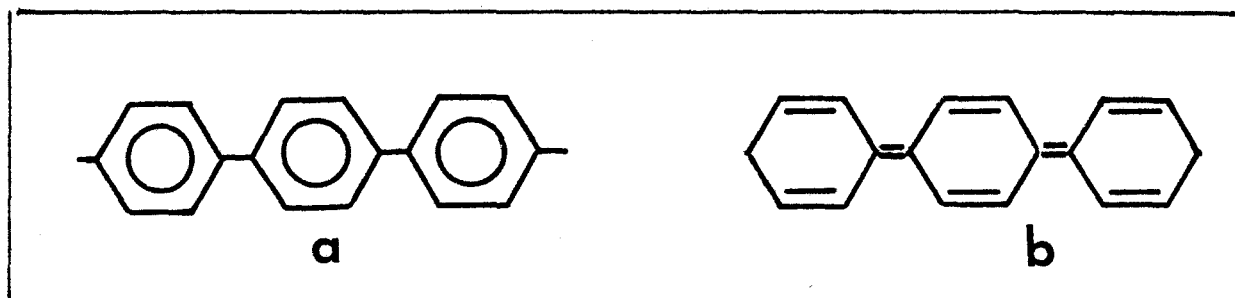


FIGURE 9

L'état stable du PPP correspond à la structure benzoïde (figure V.9.a). En effet une deuxième configuration serait possible pour ce même matériau : la configuration quinoïde (figure V.9.b) où les liaisons entre les noyaux phényles sont de fortes doubles liaisons. Or, il a été montré [13] que cette dernière structure est énergétiquement plus défavorable que la première (supérieure de 0,31 eV à l'énergie de la structure benzoïde). Elle n'est par conséquent pas stable. Ce matériau n'a donc pas d'état fondamental dégénéré. Cette constatation entraîne les conséquences suivantes :

- Les défauts structuraux délimitants des structures moléculaires non énergiquement équivalentes (Benzoïde - Quinoïde) ne peuvent exister seuls. Ils doivent être associés par paire.

- En l'absence de toute action extérieure (dopage, résidus de synthèse, etc...) les défauts neutres, délimitant un état quinoïde

instable, se recombinent toujours pour redonner une structure benzoïde.

Dans la réalité, les défauts neutres sont "maintenus" par les impuretés "chimiques".

Lors du dopage, le dopant vient se greffer sur le défaut déformant la chaîne pour la rapprocher de la configuration de conduction. L'ionisation (ou dopage) de la chaîne se traduit par une variation de la géométrie de la chaîne et donc une relaxation du réseau. Il y a formation d'un polaron localisé sur 4 à 5 noyaux phényles [13].

Jusqu'à quelques pourcents de concentration de dopant, l'accroissement du dopage s'accompagne d'une augmentation simultanée de la conductivité statique et du signal RPE (nombre de spin croissant) [14]. Cette constatation constitue une preuve de l'augmentation du nombre de polarons avec le dopage.

Mais lorsque le dopage devient trop important, la conductivité continue d'augmenter alors que le nombre de spins sature pour décroître à de très forts dopages. BREDAS [15] a expliqué ce fait expérimental en montrant qu'au-delà d'une certaine concentration, les polarons interagissent entre eux pour former des bipolarons dont le spin est nul et qui ne contribuent par conséquent pas au signal RPE. Il a montré que la formation d'un bipolaron est énergétiquement plus favorable que celle de deux polarons puisqu'elle représente un gain énergétique de 0,46 eV. Cette interprétation a été d'ailleurs renforcée par des expériences de diffusion élastique et inélastique d'électrons dans le cas du polyparaphénylène [16].

La description sommaire que nous venons de faire du phénomène de conduction dans le cas du polyparaphénylène est transposable pour tous les polymères à état fondamental non dégénéré. C'est en particulier vrai pour le polythiophène et la polyaniline.

2. AU NIVEAU MACROSCOPIQUE

Dans les semiconducteurs cristallins, l'ordre à longue distance et la grande pureté de ces matériaux font que les résultats obtenus par des raisonnements microscopiques sont aisément transposables à l'échelle macroscopique. Par exemple les fonctions d'ondes sont de type de Bloch.

Dans le cas des polymères conducteurs, une telle démarche est, pour le moins, incertaine. Leur morphologie montre que le désordre est certainement un élément fondamental dans le comportement macroscopique. Les propriétés physiques du matériau, telle que la conductivité électrique sont très probablement aussi bien, si ce n'est plus, liées au caractère interfibrilaire qu'intrafibrilaire. Ces défauts constituent autant de pièges électroniques. Il serait en particulier très important de pouvoir apprécier la part de la conduction le long de la chaîne et celle des sauts (interfibrilaire, à travers les zones amorphes) dans la conductivité macroscopique [17]. Les modèles développés pour l'étude des matériaux désordonnés tels que les semiconducteurs amorphes peuvent être de ce point de vue très utiles [18].

3. INTERET DE LA MESURE DE LA CONDUCTIVITE COMPLEXE A REGIME VARIABLE DANS LES MATERIAUX DESORDONNES

Cette technique de caractérisation a été mise en oeuvre pour explorer les niveaux profonds dans les semiconducteurs cristallins [19]. Actuellement, elle est largement utilisée pour étudier les semiconducteurs amorphes [20].

Un échantillon soumis à un champ électrique variable est

siège de deux types de conduction. Une conduction statique lorsque les charges traversent l'échantillon de part et d'autre et une conduction dynamique où les charges relaxent entre des positions au sein de l'échantillon. La figure V.10 schématise ces deux types de conductions. Lorsque la fréquence est très basse, c'est la conduction statique qui l'emporte puisque les charges mobiles ont toutes le temps de traverser l'échantillon (chemin de percolation).

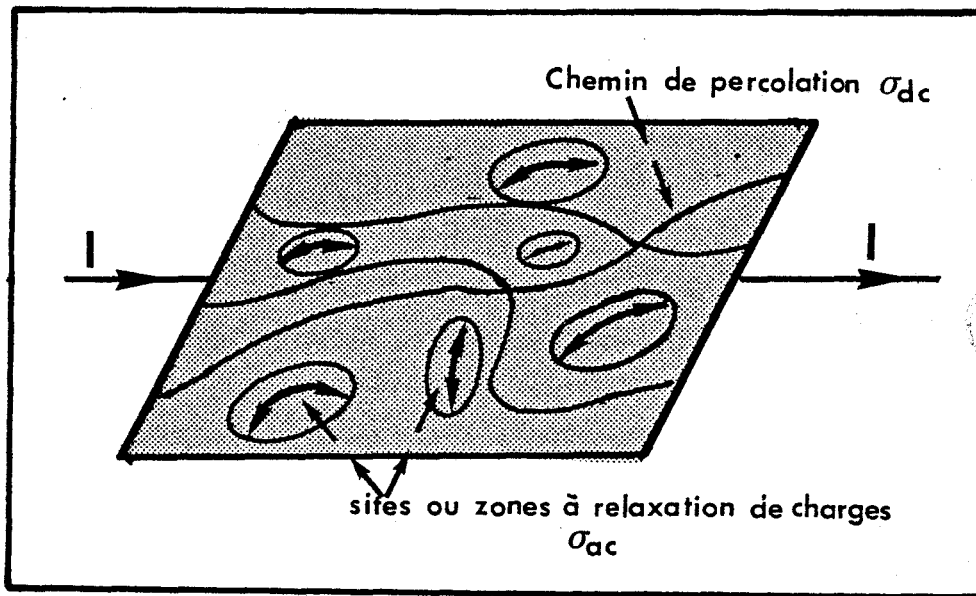


FIGURE V.10

Mais dès que la fréquence du champ alternatif croît, les charges n'ont plus le temps de se mouvoir que dans des zones limitées. L'étendue de ces zones diminue au fur et à mesure que la fréquence du champ alternatif augmente. La conductivité complexe en régime variable est un paramètre qui peut donc donner d'importantes informations sur le comportement des impuretés et discontinuités elles-mêmes associées à des états électroniques situés dans le gap.

On peut considérer que, dans la plupart des cas, les états de défauts s'associent par paire [19]. Le changement d'environnement de la paire provoqué par le champ électrique d'excitation entraîne des transitions entre ces centres. Ces transitions sont caractérisées par des temps de relaxation τ caractéristiques de la paire considérée. Les charges peuvent passer d'un site à l'autre soit par effet tunnel soit par saut au-dessus d'une barrière de potentiel. Elles peuvent être accompagnées dans le cas des polymères électroactifs par une déformation du réseau.

Quel que soit le mode de transition (tunnel ou saut au-dessus d'une barrière de potentiel), les pertes résultant de cet effet à une fréquence donnée ω sont dominées par les paires dont le temps de relaxation τ est voisin de ω^{-1} .

Dans les matériaux désordonnés tels que les polymères électroactifs, la distribution aléatoire des environnements fait qu'une large gamme de temps de relaxations vont être rencontrés. L'étude en régime variable (ω variable) de la conductivité complexe peut donner des informations sur le nombre et la distribution de défauts.

III. TECHNOLOGIE DU DOPAGE DES POLYMERES ELECTROACTIFS

Les procédés de dopage actuellement utilisés sont le dopage chimique, le dopage électrochimique et dans un moindre degré le dopage par implantation ionique.

1) LE DOPAGE PAR VOIE CHIMIQUE [21]

Ce dopage consiste à introduire des molécules de dopants

dans le matériau à doper afin que le transfert de charge puisse avoir lieu. Pour un dopage de type n, il faut utiliser des réducteurs, alors que pour avoir un dopage de type p, le dopant utilisé doit être oxydant.

Le dopage chimique des polymères électroactifs est grandement facilité par leur morphologie même. Leur grande surface spécifique et leur désordre rendent la diffusion du dopant plus aisée que pour des matériaux cristallins par exemple. Cette diffusion pourrait se faire à température ambiante pour la plupart des matériaux. C'est ainsi que l'iode (I_2) ou le pentafluorure d'arsenic (AsF_5) sont utilisés en phase vapeur pour doper le polyparaphénylène. La diffusion en phase liquide (solution de dopant) a été moins utilisée.

Les conductivités obtenues par cette technique sont assez importantes ($10^2 \Omega cm$)⁻¹ pour le polyphénylène dopé à l' AsF_5 en phase gazeuse). Le dopage obtenu est homogène mais son niveau n'est cependant pas aisément contrôlable. Enfin, il est à noter que le dopage peut être annulé par compensation du dopant avec un composé de nature antagoniste (oxydant pour un dopage de type n et réducteur pour un dopage de type p).

2) DOPAGE ELECTROCHIMIQUE [21]

Cette technique diffère fondamentalement de la précédente. Le matériau à doper reste fixé sur une électrode métallique plongée dans une solution organique isolant électronique mais conducteur ionique. L'autre électrode est constituée d'un métal adéquat (Li, Pt,...). L'application d'une tension entre les électrodes entraîne le passage d'un courant et par conséquent l'ionisation du polymère et donc son dopage. Les électrons circulent dans le circuit extérieur alors les anions s'introduisent dans le polymère pour y assurer la neutralité électrique. Dans cette technique le composé extérieur, solvant, n'est là que pour assurer la neutralité électrique (on

l'appelle le contre-ion). Il n'est ni donneur ni accepteur d'électrons.

Lorsque le sel est chargé par le monomère, la synthèse du polymère (polymérisation) peut s'effectuer en même temps que son dopage. Cette méthode, quand elle est possible, donne des dopages plus homogènes que dans le cas où le polymère à doper est déjà synthétisé.

Le dopage électrochimique est progressif. Il peut être contrôlé aisément. De plus il est réversible.

3) DOPAGE PAR IMPLANTATION IONIQUE

Cette technique consiste à "bombarder" le polymère par des ions ayant une importante énergie incidente (> 100 KeV) en vue de générer des défauts dans le matériau. Ces défauts proviennent essentiellement des ruptures de liaisons qui peuvent donner naissance à la formation de radicaux libres, de double liaison et de porteurs de charges [22].

La nature, la profondeur et la qualité de la zone dopée dépend de l'ion utilisé pour le bombardement et de son énergie. Le dopage est progressif à partir de la surface exposée aux ions. La profondeur de la zone dopée ne dépasse généralement pas quelques microns. La conductivité maximale atteinte reste inférieure à celle obtenue par les autres techniques. Enfin cette méthode a l'avantage de donner des dopages stables dans le cas du polyparaphénylène [23].

Il faut enfin noter que contrairement aux semiconducteurs cristallins, il n'est pas envisageable de réaliser un recuit pour réordonner le matériau.

4) CONCLUSION

En conclusion, on peut dire que chacun des dopages pourrait être mieux adapté à telle ou telle application. L'implantation ionique ne permet pas de doper des poudres non pastillées. Pour les films ou les pastilles la profondeur du dopage est faible. Un tel dopage est stable et non réversible. La connectique pourrait être un terrain privilégié pour un tel procédé.

Le dopage chimique n'est pas possible pour les films et n'est pas réversible électriquement. Sa mise en oeuvre est très aisée et donne en général des matériaux relativement homogènes.

Le dopage électrochimique est certainement le plus souple. Malheureusement, il n'est pas toujours possible avec tous les matériaux et dopants.

Enfin, et cela est évident dans le cas de l'implantation ionique, le processus de conduction dans les matériaux devrait dépendre de la technique de dopage utilisée.

IV. MATERIAUX ETUDIES

1) LE POLYPARAPHENYLENE

Ce matériau peut être synthétisé de plusieurs manières. La méthode de KOVACIC [24] basée sur la polymérisation du benzène donne une poudre brune constituée de chaînes linéaires mais avec des ramifications. Sa purification, nettement améliorée [25], atteint 99 % pour le composé dit 3 P- AA.

La seconde méthode, de YAMAMOTO [26] part du dibromo 1,4 benzène et donne une poudre jaune. Cette méthode permet d'obtenir des chaînes linéaires puisque le produit substitué (brome) est déjà en position para.

Le matériau non dopé obtenu par les deux méthodes est stable à l'air. Les chaînes obtenues par la méthode de KOVACIC sont en moyenne plus longues que celles obtenues par la méthode de Yamamoto. Par contre, le nombre d'électrons non appariés est beaucoup plus important dans le 3P-KOVACIC que dans celui de YAMAMOTO (signal RPE plus important). La morphologie de ce matériau a été étudiée par des techniques de cristallographie (Rayons X) [27] et par microscopie électronique [28]. Les principales observations sont les suivantes :

- Les chaînes des polymères sont regroupées en fibrille de diamètre de l'ordre de 400 Å. Ces fibrilles sont entremêlées et désordonnées (figure V-11.a).

- Des cristallites sont formés à l'intérieur des fibrilles. Il y a donc un degré de cristallinité assez élevé mais pas d'ordre à grande distance.

- Le pastillage des poudres à froid augmente le degré de cristallinité [29].

Le dopage du polyparaphénylène que nous avons caractérisé s'est fait chimiquement. Plusieurs dopants ont été utilisés : AsF_5 , I_2 , Sb Cl_5 . Les conductivités maximales atteintes dépendent du dopant. Avec le pentafluorure d'Arsenic la conductivité peut atteindre $100 (\Omega\text{cm})^{-1}$ alors qu'elle reste très faible avec l'iode. La pénétration du dopant se fait à partir de la surface de la fibrille. Le dopage ainsi obtenu est inhomogène d'un point de vue microscopique. Les dimensions des fibrilles passent de 400 Å à 800 Å sous l'action du dopant (figure V-11.b). Le polyparaphénylène dopé est instable à l'air. Sa conductivité décroît brutalement dès la moindre exposition à

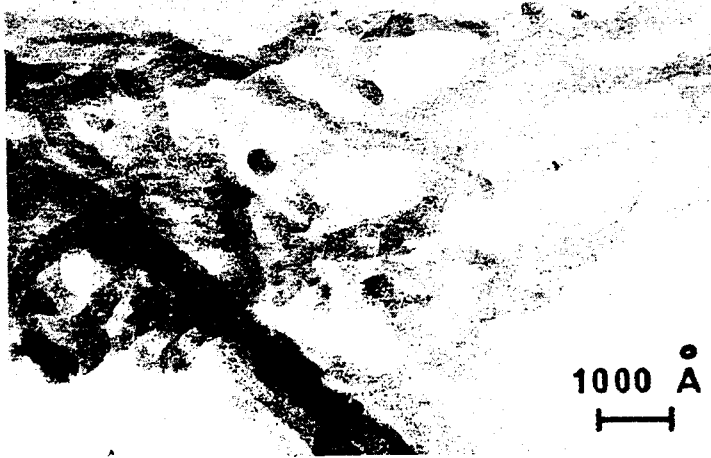


FIGURE V.11

a : 3 P non dopé Le diamètre des fibrilles
 passe de 200 Å à 800 Å
b : 3 P dopé après dopage



l'oxygène ou à l'eau. Nous l'avons toujours manipulé sous atmosphère inerte (N_2). Dans le tableau I, nous avons rassemblé quelques caractéristiques de ce matériau.

2) LE POLYTHIOPHENE ET SES DERIVES

Ce matériau peut être synthétisé par des méthodes chimiques ou électrochimiques, les méthodes chimiques sont basées sur la polymérisation par substitution d'un radical. Elles donnent des matériaux non dopés [29]. Les échantillons que nous avons étudiés ont été synthétisés par méthode électrochimique : un sel chargé de monomère constitue le solvant de la cellule électrochimique. Le passage du courant entraîne la polymérisation greffant ainsi le polymère sur l'électrode. Le polythiophène est ainsi obtenu dans son état conducteur puisque les potentiels d'oxydation des oligomères sont inférieurs à celui du monomère. Il peut être obtenu sous forme de poudre ou de film. Le dopage à un niveau donné, inférieur à celui de l'état conducteur, consiste à réduire le matériau. La couleur du polythiophène évolue du noir à l'état conducteur au marron pour l'état dédopé. Le polythiophène et ses dérivés sont stables à l'air ou dans une atmosphère humide jusqu'à des températures de l'ordre de $300^\circ C$. Cela s'explique par le fait que leur potentiel d'oxydo-réduction se situe entre celui de l'eau et celui de l'oxygène, ce qui n'est par exemple le cas du polyparaphénylène [30]. La diffusion du contre ion nécessaire pour assurer la neutralité électrique limite le degré de dopage. La substitution d'un hydrogène par un groupement CH_3 permet de linéariser la chaîne. Le méthylthiophène ainsi obtenu peut être dopé jusqu'à des taux de l'ordre de 50 % avec l'utilisation du contre ion $SO_3 CF_3$ [31].

La morphologie du polythiophène et de ses dérivés méthyliques ressemble beaucoup à celle de polyparaphénylène. Les observations au microscope électronique à balayage ont montré qu'à l'état non dopé (réduit) existent des fibrilles de dimensions avoisinant les 250 Å. A l'intérieur de ces fibrilles, des cristallites sont formés. On

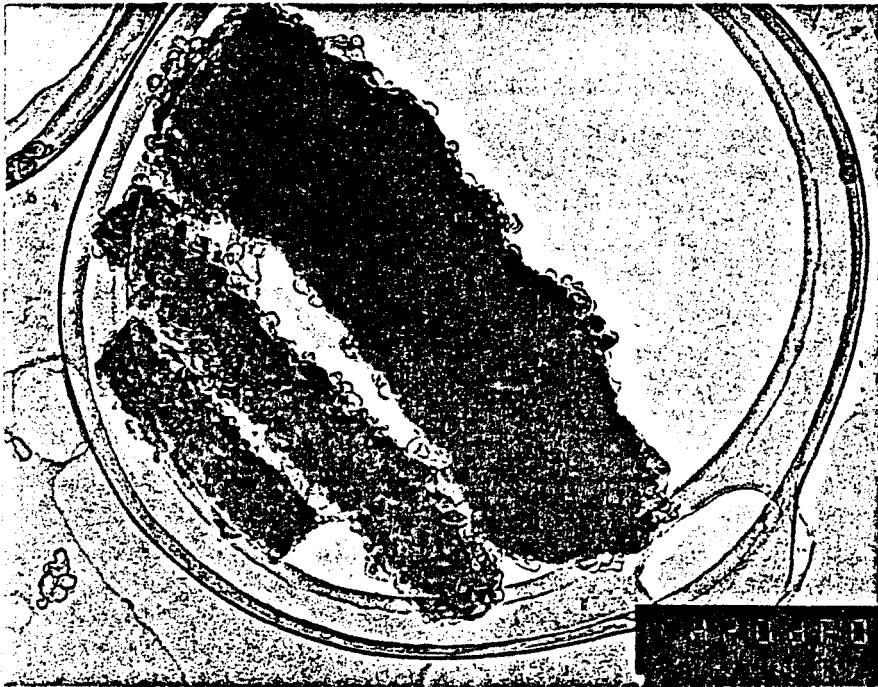


FIGURE V.12

- Fibrille dopée, couleur foncée,
diamètre 800 Å
- Fibrille non dopée, couleur claire
diamètre 250 Å

peut parler d'ordre local dans le cas du polyméthylthiophène. L'ordre à grande distance est bien entendu inexistant.

La figure (V.12) obtenue par microscopie électronique en transmission montre la différence entre une fibrille dopée (grosse et de couleur foncée) et une fibrille non dopée (plus fine et de couleur plus claire). Ces deux fibrilles coexistent dans le même échantillon montrant que le dopage n'est pas homogène. De plus cette figure montre que le dopage change les dimensions de la fibrille en la faisant passer de 250 Å à 850 Å environ.

Dans le tableau I, nous avons rassemblé quelques caractéristiques physico-chimiques du polythiophène.

3) LE POLYACÉTYLÈNE (CH)_x

Plusieurs techniques de synthèses ont été mises en oeuvre pour obtenir le polyacétylène. Dans l'ensemble des cas la polymérisation à partir du monomère nécessite la formation de complexes π . C'est en particulier le cas de la polymérisation de type Ziegler-Natta qui est, actuellement, la plus puissante méthode pour obtenir le (CH)_x sous forme de poudre de films ou de gels [32]. Parmi les deux configurations Cis et Trans du (CH)_x, la configuration Trans est la plus stable à la température ambiante.

Du point de vue morphologique, le polyacétylène a un caractère fibrillaire [33]. Son étude au microscope électronique à balayage montre que le diamètre moyen des fibrilles est de 200 Å [34]. Les distances interfibrillaires quant à elles dépendent de la morphologie macroscopique. Elles peuvent être évaluées en mesurant la densité. La cristallinité du (CH)_x a été évaluée par diffraction de rayons X et d'électrons à des valeurs généralement supérieures à 70 %. Les cristallites sont aléatoirement réparties quelle que soit la composition Cis-Trans.

Pur, le polyacétylène est un mauvais isolant ($\sigma \sim 10^{-8}$ (Ωcm)⁻¹). Pour le rendre conducteur, il est nécessaire de le doper. Ce dopage est le résultat d'un processus d'oxydo-réduction entre le $(\text{CH})_x$ et des composés chimiques électro-donneurs (type N) ou électro-accepteurs (type P).

Par voie chimique, les dopants P les plus utilisés sont l'Iode, l' AsF_5 , l'oxygène et certains acides protoniques. Les dopants N sont essentiellement les métaux alcalins et leurs composés organo-métalliques.

Ces deux types de dopage peuvent être obtenus par voie électrochimique.

Une autre manière de doper le polyacétylène est l'implantation ionique [35] permettant d'obtenir un matériau relativement plus stable qu'avec les précédentes techniques.



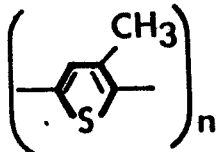
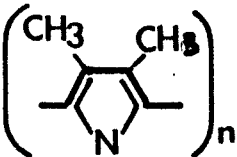
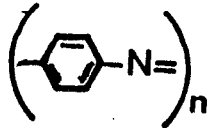
MATERIAU	FORMULE CHIMIQUE	GAP A L'ETAT ISOLANT	TECHNOLOGIE DE DOPAGE ET DOPANT	CONDITIONNEMENT	STABILITE A L'AIR
Polyacetylene		1,5 eV	Chimique Electro- chimique	Film Poudre	non
Polyparaphenylene		3,5 eV	Chimique AsF ₅ I ₂	Poudre	Instable à l'état dopé
Polymethythiophène		2-2,5 eV	Chimique Electro- chimique	Poudre Film	Oui dans tous les états
Polymethyl Pyrrole		4 eV	Electro- chimique	Film	Oui
Polyaniline PANI			chimique	Poudre	Oui

TABLEAU V-1

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] * J.Y. GOBLOT,
Thèse Docteur Ingénieur, INSA Rennes (1984)
- [2] R.H. BAUGHMAN, S.L. HSU, G.P. PREZ, A.J. SIGNORELLI,
J. Chem. Phys., 68, 5406 (1978)
- [3] J.P. POUGET,
Electronic Properties of Polymers and Related Compounds,
Springer Verlag Sins, Berlin 63, 26 (1985)
- [4] A. BOUDET, P. PRADERE,
Synthetic Metals 9, 491, (1984)
- [4 bis] F. DEVREUX, I. DORY, L. MIHALY, S. PEKKER, A. JANOSSY,
M. KERTESZ,
J. Polym. Sc. 19, 743 (1981)
- [5] H. ROMMELMANN, R. FERNQUIST, A.J. EPSTEIN, M. ALDISSI,
T. WOERNER, P. BERNIER,
Polymer, 24, 1575 (1983)
- [6] R.E. PIERLS,
Quatum Theory of Solids, Clarendon Press, London (1955)
- [7] A.J. MHEEGER, A.G. Mac Diarmid
- [8] * B.R. WEINBERGER, E. EHRENFREUND, A. PRON, A.H. HEEGER
A.G. MAC DIARMID,
J. Chem. Phys. 72, 4749 (1980)
- * K. KOLCZER, J.P. BOUCHER, F. DEVREUX, M. NICHTSCHEIN,
Phys. Rev. B 23, 1051 (1981)
- [9] KITTEL,
Physique de l'état solide, Dunod Université,
5ème Ed. (1983)

- [10] M. NECHTSCHHEIN,
Ecole d'Hiver, Font-Romeu, Ed. P. BERNIER, B. PAYET (1982)
- [11] H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. Mc. DIARMID, A.J. HEEGER,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 578 (1977)
- [12] L.W. SHAKLETTE, H. ECKHARDT, R.R. CHANCE, G.G. MILLER,
D.M. IVORY, R. BAUGHMAN,
J. Chem. Phys. 73, 4098 (1980)
- [13] J.L. BREDAS, R.R. CHANCE, R. SILBEY,
Phys. Rev. B, 26, 10, 5843 (1982)
- [14] B.R. WEINBERGER, J. KAUFER, A.J. HEEGER, A. PRON,
A.G. Mac DIARMID,
Phys. Rev. B, 20, 223 (1980)
- [15] J.L. BREDAS, B. THEMANS, J.G. FRIDIAT, J.M. ANDRE,
R.R. CHANCE,
Phys. Rev. B., 29, 12, 6761 (1984)
- [16] G. GRECELIUS, M. STAMM, J. FINK, J.J. RITSKO,
Phys. Rev. Lett. 50, 19, 1498 (1983)
- [17] K.EHINGER, S. ROTH,
dans "Electronic properties of polymers and related
compounds", Springer Verlag Series (Berlin), 63, 67 (1985)
- [18] N.F. MOTT, E.A. DAVIS :
Electronic processes in non crystalline materials,
Clarendon Press, Oxford, 2nd Ed. (1979)
- [19] M. POLLAK, T.H. GEBALLE,
Phys. Rev. 122, 6, 1742 (1961)
- [20] Voir par exemple :
* M. POLLAK,
Phil. Mag. 23, 519 (1971)

* A.R. LONG,
Adv. Phys. 31, 5, 553 (1982)

- [21] Voir par exemple :
* A. PRON, Ecole d'Hiver, Font-Romeu (France), (1982)
(Conférence présentée par D. BILLAUD).
- [22] J.L. DUROUX, A. MOLITOIN, G. FROYER, F. MAURICE,
Annales de Phys., Colloque n° 1, Suppt. 1, 11, 117 (1986)
- [23] J. DAVENAS, X.L. XU, M. MAITROT, M. GAMOUDI, G. GUILLAUD,
J.J. ANDRE, B. FRANCOIS, C. MATHIS,
J. Phys. C₃, Suppt. 6, 44, 183 (1983)
- [24] P. KOVACIC, A. KYRIAKIS,
J. Am. Chem. Soc. 85, 454 (1963)
- [25] F. MAURICE, G. FROYER, M. MINIER, M. GAUNEAU,
J. Phys. Lett. 42, L 425 (1981)
- [26] T. YAMAMOTO, A. YAMAMOTO,
Chem. Soc. Jap. ; Chem. Lett. 353, (1977)
- [27] P. KOVACIC, M. FELDMANN, J.P. KOVACIC, J.P. LANDO,
J. Appl. Poly Sci. 12, 1735 (1968)
- [28] * G. FROYER, F. MAURICE, J.P. MERCIER, D. RIVIERE,
M. LECUN, P. AUVRAY,
Polymer, 22, 992 (1981)

* A. BOUDET, P. PRADERE,
Synthetic Metals 9, 491 (1984)
- [29] T. YAMAMOTO, K. SANECHIKA, A. YAMAMOTO,
J. Poly. Sci. Poly. Lett. 18, 9 (1980)
- [30] G. TOURILLON, F. GARNIER,
J. Electroanal Chem. 135, 173 (1982)
- [31] G. TOURILLON,
Handbook of conducting polymers, T.S. KOTHEIM,
Ed. M. Decker, Vol. 1, chap. 9, 293 (1986)

- [32] H. SHIRAKAWA, S. IKEDA,
Polym. J. 2, 231 (1971)

- [33] H. SHIRAKAWA, S. IKEDA,
Synthetic Metals, 1, 175 (1979/80)

- [34] Y.W. PARK, M.A. DRUY, C.K. CHIANG, A.G. Mac DIARMID,
A.J. HEEGER,
J. Polym. Sc. Lett. 17, 195 (1979)

- [35] * L. ZUPPIROLI and R.H. FRIEND,
Philos. Mag. B 37-321 (1978)

- * W.N. ALLEN, P. BRANT, C.A. CAROSELLA, J.J. DE CORPO,
C.T. EWING, F.E. SAALFELD, D.C. WEBER,
Synth. Met. 1, 151 (1979-80)

CHAPITRE VI

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats de mesure de conductivité complexe obtenus sur des échantillons se présentant sous la forme de films ou poudres pastillées. Nous commençons par présenter les problèmes posés par la mesure de la conductivité complexe lorsque le matériau est semiconducteur et les précautions nécessaires à prendre avant toute interprétation des résultats.

I. PROBLEME POSE PAR LA MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES SOLIDES

I.1. CONDUCTIVITE STATIQUE

a) Méthode des 4 pointes

Cette méthode très utilisée pour la mesure de la conductivité statique des matériaux semiconducteurs [1] a souvent été utilisée pour la caractérisation des polymères électroactifs [2]. Quoique ne l'ayant pas souvent utilisée pour caractériser ces matériaux, nous pensons qu'il est important de la présenter succinctement afin de mieux la situer par rapport à notre méthode.

Son schéma de principe est représenté à la figure VI.1. La nature des électrodes avec le matériau n'influe pas la mesure de la résistance équivalente vue entre les points B et C tant que ces deux électrodes ne sont pas traversées par un courant. La conductivité du matériau est ensuite déduite de la résistance ainsi mesurée (V/I).

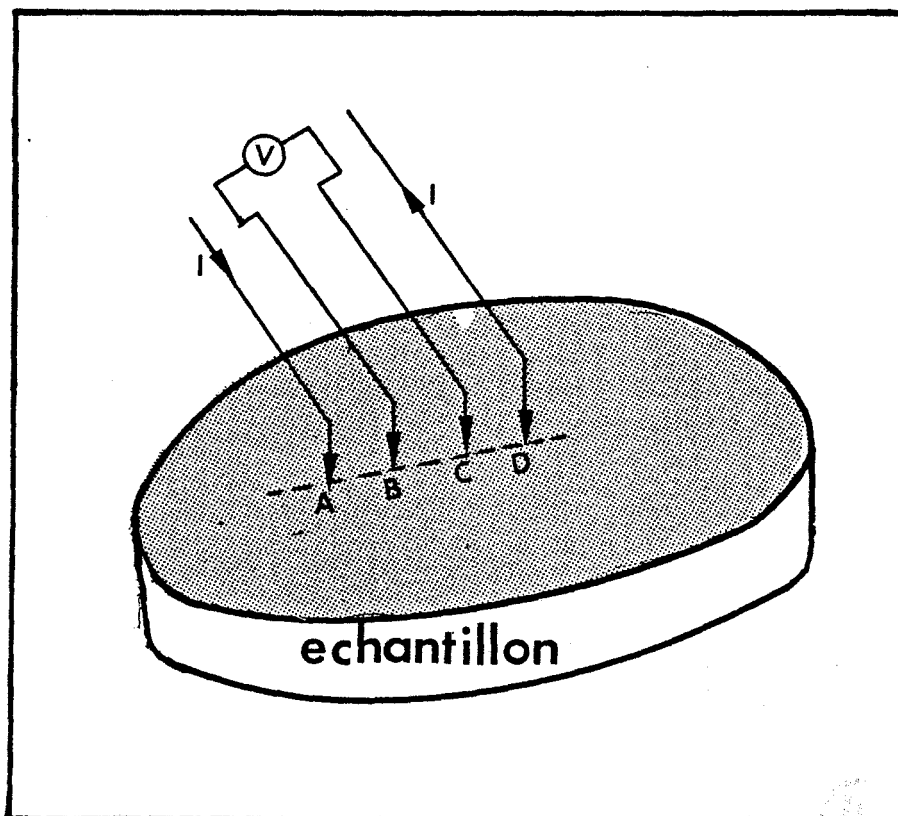


Figure VI.1

Les quatre électrodes sont positionnées sur la même surface du matériau. Deux conséquences peuvent être immédiatement déduites :

1) La mesure n'est valable que lorsque l'impédance , la mesure de la tension V est faite par une méthode de zéro. A défaut de cette méthode de zéro, l'impédance présentée par le voltmètre doit être très grande devant celle vue entre les points B et C.

2) Le calcul de la conductivité du matériau à partir de la résistance apparente suppose que les lignes de courant soient uniformes dans l'échantillon aussi bien en volume qu'en surface [3].

La conductivité mesurée est celle du matériau lorsque celui-ci est homogène. Par contre si le matériau est hétérogène, la conductivité mesurée est principalement celle de la surface. Enfin signalons que cette technique n'est pas opérationnelle pour les matériaux anisotropes (films-orientés).

De plus le dépouillement nécessite des contacts ponctuels. Il faut par exemple éviter un enfoncement des électrodes dans un matériau mou (film ou pastille).

b) Méthode à grande surface de contact

Dans cette technique de mesure les électrodes sont des surfaces métalliques placées sur chacune des faces de l'échantillon (figure VI.2).

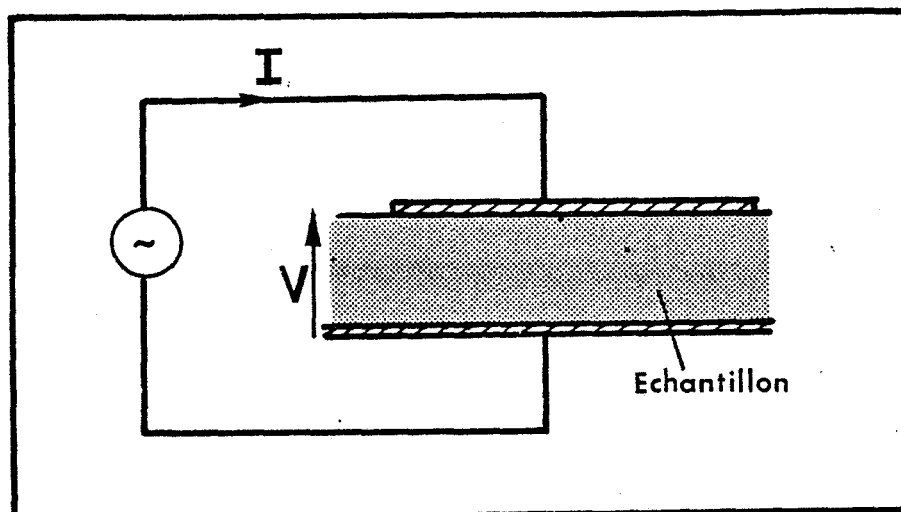


Figure VI.2

Le courant traverse l'échantillon de bout en bout. La tension est mesurée par les mêmes électrodes que le courant. La nature des contacts est alors capitale puisque la résistance mesurée est la somme de la résistance de contact et de celle du volume du matériau. Elle ne représente la résistance volumique que lorsque les résistances de contacts sont négligeables devant la résistance volumique. C'est le cas des contacts ohmiques. La conductivité apparente est alors celle du matériau. Elle est très aisément reliée à la résistance totale de l'échantillon.

La conductivité mesurée par cette méthode représente la

conductivité volumique équivalente à l'ensemble de l'échantillon. En particulier si la surface de l'échantillon est plus conductrice que le reste du volume, la conductivité apparente réduite de la mesure correspond plus à la conductivité volumique qu'à la conductivité de surface. Dans ce cas, la méthode des quatre pointes aurait été plus caractéristique de la surface et par conséquent donnerait une conductivité beaucoup plus grande.

L'utilisation de cette méthode nécessite donc un bon contrôle de la qualité ohmique des contacts. Son principal attrait réside dans le fait que, contrairement à la méthode des quatre pointes, elle permet d'effectuer des mesures à large gamme de fréquence.

I.2. CONDUCTIVITE COMPLEXE

La mesure de la conductivité complexe de film ou de pastilles dans des gammes de fréquences allant du continu à quelques gigahertz peut être effectuée en structure sandwich ou en structure coplanaire. Ces deux structures incluent les effets de contact. Nous avons préféré utiliser la structure pastille pour les raisons que nous allons exposer brièvement :

a) Structure coplanaire

Cette structure est représentée à la figure VI.3.

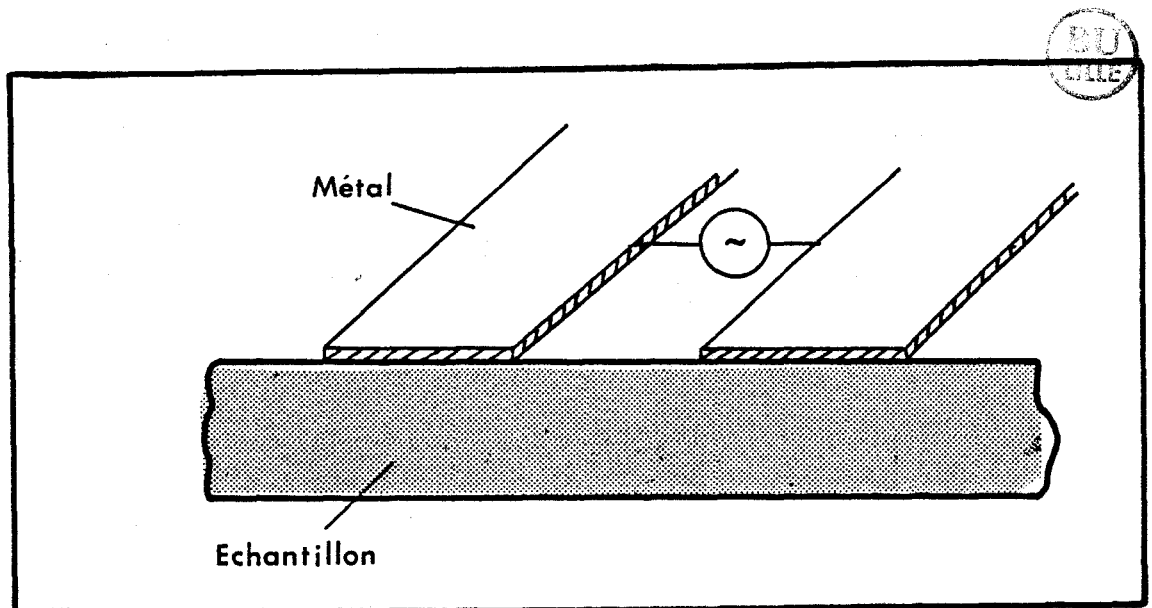


FIGURE VI.3

Les lignes de champ entre les électrodes ne traversent qu'en partie le matériau. La résistance équivalente à une telle structure est très grande ($> 1 \text{ M}\Omega$). Ceci peut être avantageux puisque cette grande résistance masque les effets de contacts mais en contrepartie nécessite l'utilisation de dispositifs capables de mesurer de très grandes impédances. De plus les incertitudes sur la mesure de la partie imaginaire de la conductivité complexe rendent peu fiable l'utilisation des relations de KRAMERS-KRONIG [4].

b) Structure pastille (figure VI.2)

Cette structure où l'échantillon est placé entre deux électrodes de grandes surfaces a une capacité active et par conséquent des conductances beaucoup plus grandes que celles de la structure coplanaire. Ceci rend la mesure des pertes beaucoup plus aisée et permet l'utilisation des dispositifs automatiques tels que ceux décrits dans le chapitre II.

Les effets de bords sont minimisés et la capacité de l'échantillon est dominée par la région active du matériau. La partie imaginaire de la conductivité peut donc être exploitée avec une plus grande certitude. Une comparaison quantitative entre la partie réelle et la partie imaginaire est dans ce cas possible (contrairement à la structure coplanaire). L'utilisation des relations de KRAMERS-KRONIG peuvent par conséquent être appliquées dans le cas de cette structure.

Il faut remarquer cependant que dans cette structure les effets de contacts sont importants [5]. Ils peuvent s'ils ne sont pas bien contrôlés entraîner des mesures et par conséquent des interprétations complètement erronées. L'importance de ce dernier point nous amène à le considérer avec un certain détail.

II. ETUDE QUANTITATIVE DES EFFETS DE CONTACTS DANS LA STRUCTURE PASTILLE

Pour mettre en évidence l'influence des effets de contact dans la structure utilisée, nous considérons le cas simple d'un matériau ne présentant pas de pertes par relaxation diélectrique. Nous traitons successivement deux types de contacts : le contact ohmique et le contact non ohmique.

II.1. CONTACT OHMIQUE [6]

Lorsque le contact est ohmique, la quasi totalité de la tension appliquée à l'échantillon est aux bornes du volume. L'effet de contact est alors représentée par une faible résistance. Le schéma équivalent de la structure pastille est alors celui de la figure VI.4.

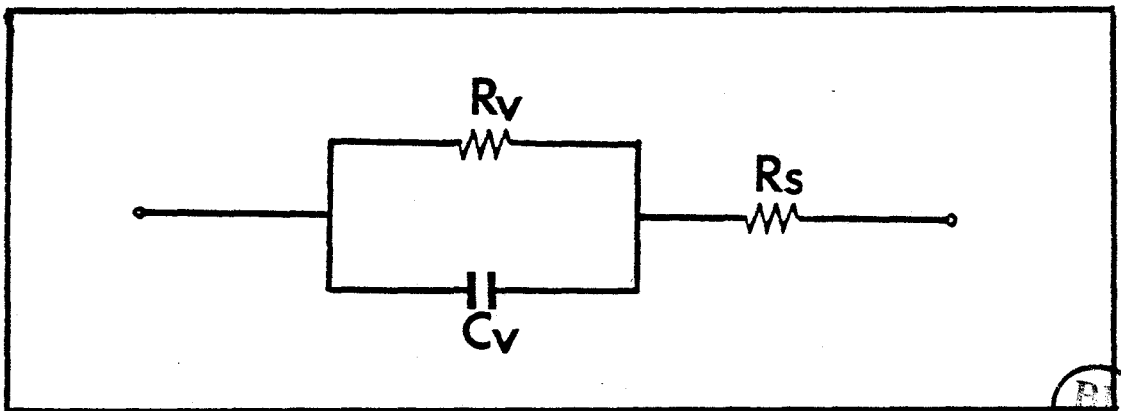


Figure VI.4

R_S représente la résistance de contact,
 R_V la résistance équivalente à la conductivité statique et
 C_V la capacité de l'échantillon.

a) En statique :

Le tracé de la caractéristique $I(V)$ est une droite passant par l'origine dont la pente représente la résistance $R_S + R_V \sim R_V$. Les

contacts ohmiques n'influent pas la mesure de la conductivité statique : la conductivité apparente est réellement celle du matériau.

b) En dynamique :

La conductivité complexe est déduite de l'admittance présentée par la cellule contenant l'échantillon. Pour le circuit équivalent de la figure VI.4, l'admittance apparente s'écrit :

$$Y_{app} = G_{app} + j B_{app}$$

$$\text{avec : } G_{app} = \frac{R_S + R_V + R_S R_V^2 C_V^2 \omega^2}{(R_S + R_V)^2 + R_S^2 R_V^2 C_V^2 \omega^2} \quad (6.1)$$

$$\text{et } B_{app} = \frac{\omega R_V^2 C_V}{(R_S + R_V)^2 + R_S^2 R_V^2 C_V^2 \omega^2} = \omega C_{app} \quad (6.2)$$

Trois comportements peuvent alors se produire selon la fréquence considérée dans le cas où $R_S < R_V$:

$$1) \omega^2 \ll \frac{R_S + R_V}{R_S R_V^2 C_V^2} < \frac{(R_S + R_V)^2}{R_S^2 R_V^2 C_V^2}$$

$$G_{app} = \frac{1}{R_S + R_V} \sim \frac{1}{R_V} = \text{Cte} \quad (6.3)$$

$$C_{app} = \frac{R_V^2 C_V}{(R_S + R_V)^2} \sim C_V = \text{Cte}$$

La conductance et la capacité apparentes sont constantes.

$$2) \frac{R_S + R_V}{R_S C_V^2 R_V^2} < \omega^2 < \frac{(R_S + R_V)^2}{R_S^2 C_V^2 R_V^2}$$

Dans ce cas, on a :

$$G_{app} = \frac{(R_S+R_V)+R_S R_V^2 C_V^2 \omega^2}{(R_S+R_V)^2} - \frac{1}{R_V} + R_S C_V^2 \omega^2 \quad (6.4)$$

La conductivité apparente évolue en ω^2 .

Comme dans le cas précédent, la capacité apparente reste constante :

$$C_{app} = \frac{R_V^2 C_V}{(R_S+R_V)^2} - C_V = Cte \quad (6.5)$$

3) Pour $\omega^2 \gg \frac{(R_S+R_V)^2}{R_S^2 R_V^2 C_V^2}$

$$\text{on a : } G_{app} = \frac{R_S R_V^2 C_V^2 \omega^2}{R_S^2 R_V^2 C_V^2 \omega^2} = \frac{1}{R_S} = cte \quad (6.6)$$

$$\text{et } C_{app} = \frac{1}{R_S^2 C_V} \omega^{-2} \quad (6.7)$$

La conductance apparente est constante alors que la capacité apparente évolue en ω^{-2} .

La figure VI.5 donne l'allure de la conductance (et par conséquent de la conductivité), et de la capacité apparentes pour le circuit de la figure VI.4.

La représentation de l'impédance du circuit de la figure VI.4 dans le plan de Nyquist (partie imaginaire de $Z(\omega)$ en fonction de sa partie réelle) est un demi cercle (figure VI.6). La résistance série R_S peut en être aisément déduite :

$$R_S = R (\omega \rightarrow \infty)$$

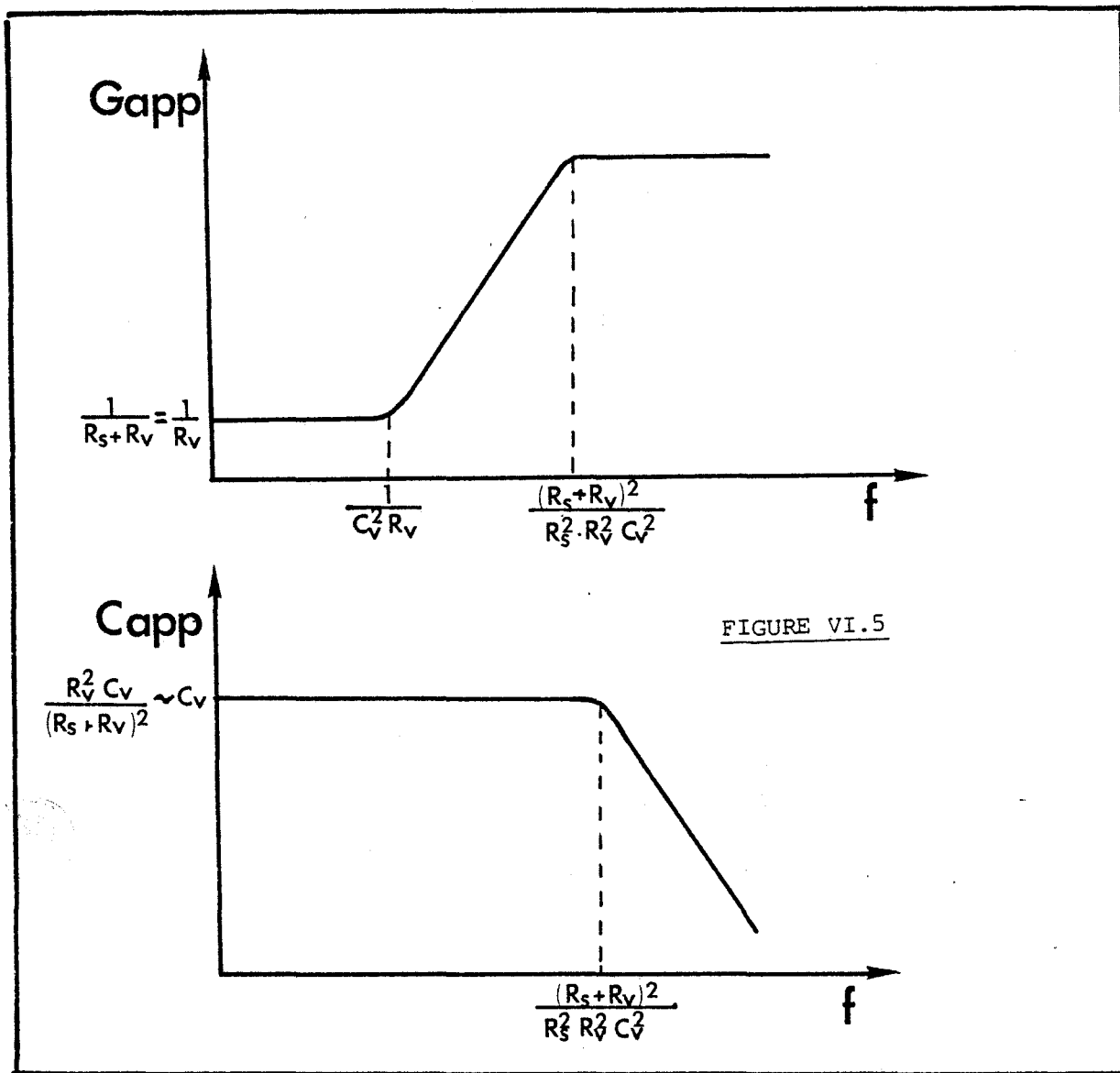


FIGURE VI.5

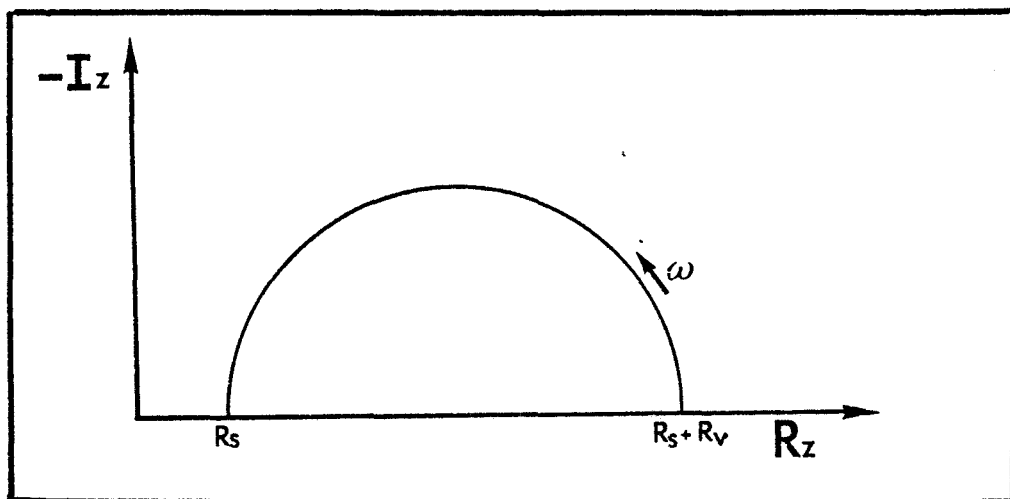


FIGURE VI.6

II.2. CONTACTS NON OHMIQUES

Nous considérons les cas de contacts non ohmiques du type lame d'air ou bon contact Schottky à des tensions inférieures à la tension de seuil. Un schéma équivalent simplifié à ces types de contact est celui de la figure VI.7.

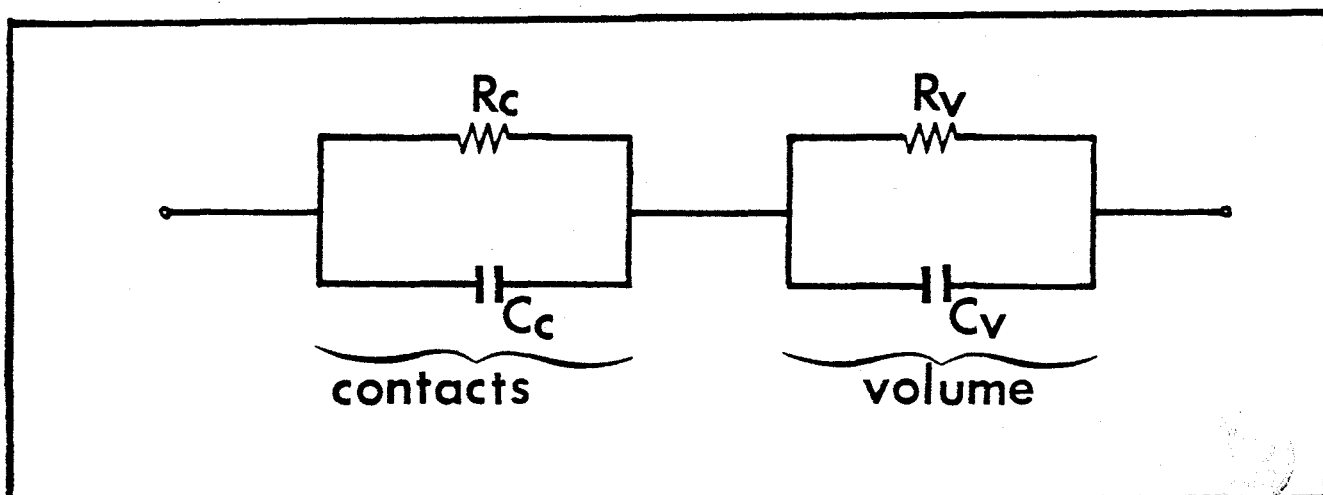


Figure VI.7

Sur cette figure, R_V et C_V représentent les caractéristiques du même matériau que le cas précédent (R_V : pertes par conductivité statique ; C_V : capacité de l'échantillon).

R_C et C_C sont respectivement la résistance et la capacité représentant l'effet de contact non ohmique. Dans le cas présent, on les suppose constants. Le comportement d'un tel type de contact est le suivant :

a - En statique :

La résistance mesurée est $R_C + R_V$. Comme la résistance R_C est en général beaucoup plus importante que R_V , la conductance apparente $G_{app} = 1 / (R_C + R_V)$ est très inférieure à la conductance réelle G_V de l'échantillon.

b - En dynamique :

L'admittance apparente présentée par la cellule s'écrit :

$$G_{app} = \frac{R_C + R_V + \omega^2 R_C R_V (R_C C_C^2 + R_V C_V^2)}{(R_C + R_V)^2 + \omega^2 R_C^2 R_V^2 (C_C + C_V)^2} \quad (6.8)$$

$$\text{et } G_{\text{app}} = \frac{R_C^2 C_C + R_V^2 C_V + (R_C R_V \omega)^2 C_C C_V (C_C + C_V)}{(R_C + R_V)^2 + \omega^2 R_C^2 R_V^2 (C_C + C_V)^2} \quad (6.9)$$

où R_C et C_C sont les résistance et capacité du contact et R_V et C_V les résistance et capacité du volume. En fonction de la fréquence, on peut distinguer quatre types d'évolution de G_{app} et C_{app} :

1 - En basse fréquence (zone I) ($\omega^2 < \frac{R_C + R_V}{R_C R_V (R_C C_C^2 + R_V C_V^2)}$)

$$G_{\text{app}} = \frac{1}{R_C + R_V} \quad (6.10)$$

$$C_{\text{app}} = \frac{R_C^2 C_C + R_V^2 C_V}{(R_C + R_V)^2} \quad (6.11)$$

lorsque $R_C \gg R_V$ et $C_C \gg C_V$ la conductance et la capacité basse fréquences sont caractéristiques du seul contact. Le contact masque l'effet du volume.

2) En fréquences moyennes (Zone II), c'est à dire lorsque :

$$\frac{R_C + R_V}{R_C R_V (R_C C_C^2 + R_V C_V^2)} < \omega^2 < \frac{(R_C + R_V)^2}{R_C^2 R_V^2 (C_C + C_V)^2}$$

$$\text{alors, } G_{\text{app}} = \frac{1}{R_C + R_V} + \frac{R_C R_V (R_C C_C^2 + R_V C_V^2)}{(R_C + R_V)^2} \omega^2 \quad (6.12)$$

$$\text{et : } G_{\text{app}} = \frac{R_C^2 C_C + R_C^2 C_V}{(R_C + R_V)} \quad (6.13)$$

La conductance apparente varie en ω^2 alors que la capacité apparente reste constante.

3) En hautes fréquences (zone III), telles que :

$$\frac{(R_C + R_V)^2}{R_C^2 R_V^2 (C_C + C_V)^2} < \omega^2 < \frac{R^2 C_C + R_V^2 C_V}{R_C^2 R_V^2 C_C C_V (C_C + C_V)}$$

$$G_{app} = \frac{R_C C_C^2 + R_V C_V^2}{R_C R_V (C_C + C_V)^2} \quad (6.14)$$

$$C_{app} = \frac{R_C^2 C_C + R_V^2 C_V}{\omega^2 R_C^2 R_V^2 (C_C + C_V)^2} \quad (6.15)$$

La conductance apparente devient à nouveau constante alors que la capacité apparente décroît en ω^2 .

4) Aux très hautes fréquences (Zone IV)

$$\omega^2 > \frac{R^2 C_C + R_V^2 C_V}{R_C^2 R_V^2 C_C C_V (C_C + C_V)}$$

G_{app} est identique à la relation (6.14),
alors que C_{app} s'écrit :

$$C_{app} = \frac{C_C C_V}{C_C + C_V} \quad (6.16)$$

C_{app} est équivalent aux deux capacités en série. Les évolutions de la conductance et de la capacité apparentes sont tracées à la figure VI.8. Le diagramme dans le plan Z correspondant est donné à figure VI.9.

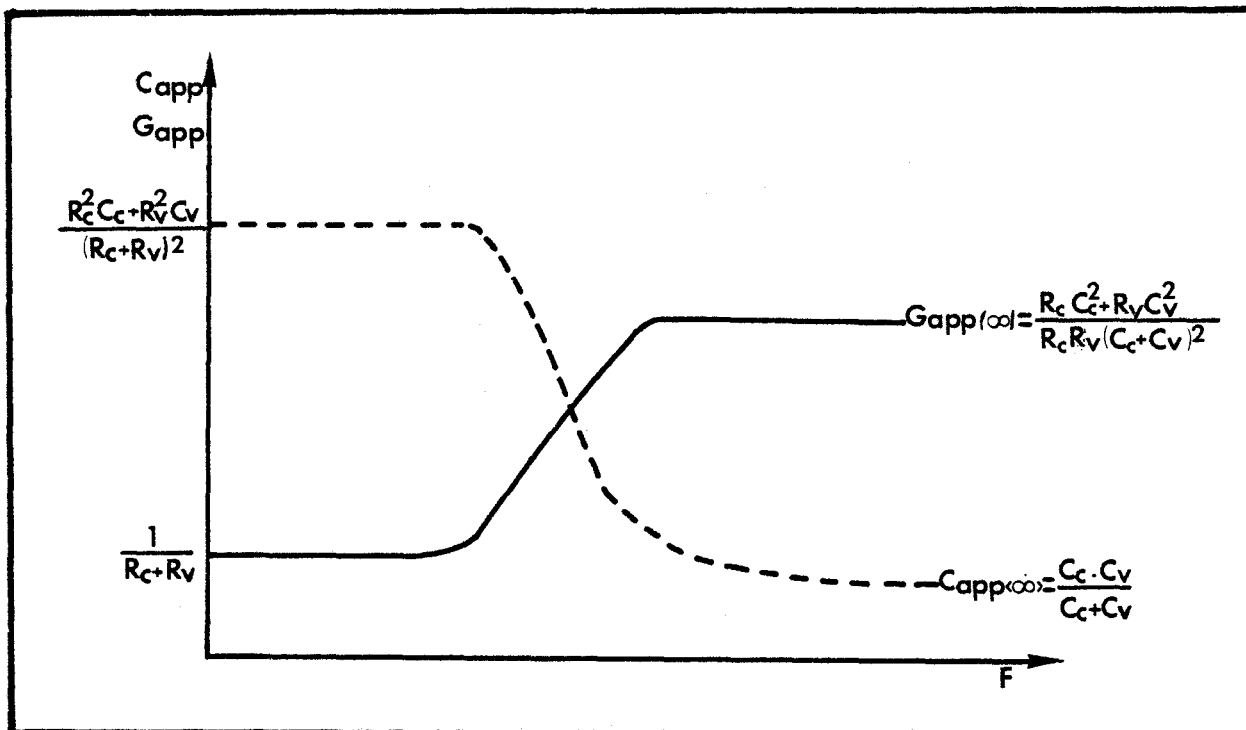


FIGURE VI.8

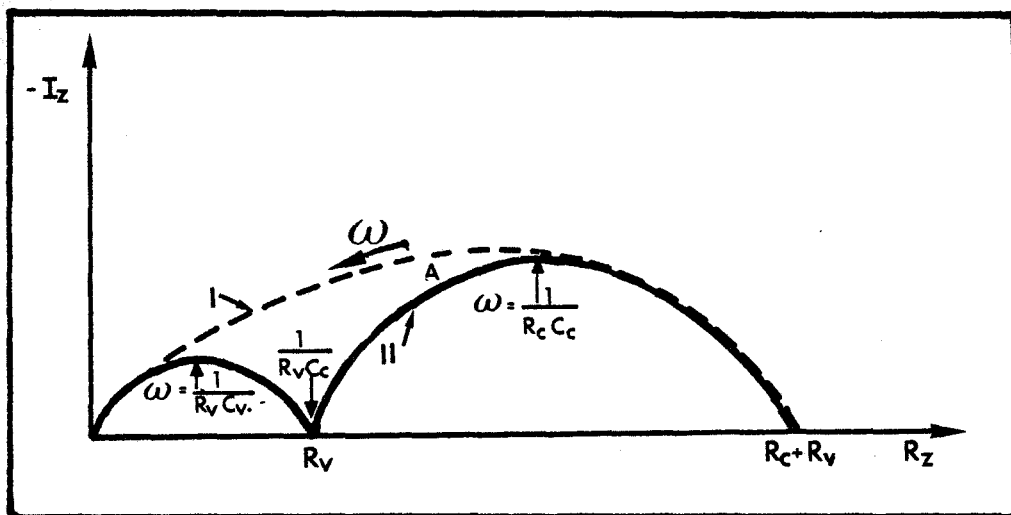


FIGURE VI.9

Dans le cas où $R_c \gg R_v$ et $C_c \gg C_v$ et par conséquent $R_c C_c \gg R_v C_v$, la courbe I dans le plan Z devient courbe II. La juxtaposition des demi-cercles montre que les effets des contacts et du volume peuvent être séparés. En particulier au-dessus de la fréquence $f > 1 / 2\pi R_v C_c$, les paramètres apparents sont ceux du matériau.

Remarque :

Lorsque les éléments des schémas équivalents des figures VI.4 et VI.7 évoluent en fonction de la fréquence (R_C , C_V) ou en fonction de la fréquence et de la tension (R_C , C_C), les allures des courbes dans le plan Z (figure VI.6 et figure VI.9) sont modifiées. En particulier, les demi-cercles peuvent être décentrés.

II.3. CONCLUSION

Cette présentation succincte et schématique des effets de contacts dans la structure pastille montre leur importance dans la mesure de la conductivité complexe. Les paramètres apparents peuvent être de très loin différents de ceux du matériau si le contact n'est pas ohmique. Il est donc capital de contrôler la qualité des contacts de l'échantillon à caractériser. Pour cela il faudra effectuer de façon systématique les manipulations suivantes :

- tracer la caractéristique I (V)
- tracer la caractéristique C (V) à différentes fréquences
- représenter l'impédance complexe de l'échantillon dans le plan complexe. Cette représentation permet en effet de détecter l'existence, le cas échéant, de couches différentes dans l'échantillon, ou l'existence de lame d'air [7].

Remarque : Plus un matériau est conducteur, plus il est sensible aux effets de contacts. L'influence de ceux-ci diminuent lorsque la température décroît, faisant ainsi augmenter la résistance du matériau par rapport à celle des contacts.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. ALLURE GENERALE DES SPECTRES

La conductivité complexe $\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' = j\omega\epsilon^*\epsilon_0$ est obtenue à partir de l'admittance présentée par l'échantillon à l'aide de la relation :

$$\sigma^*_\omega = Y(\omega) \frac{\epsilon_0}{Ca}$$

où $Y(\omega) = G(\omega) + j\beta(\omega)$ est l'admittance de la cellule

ϵ_0 = permittivité du vide : $10^{-9}/36\pi$ F/m

Ca = capacité active de la cellule porte échantillon.

Les résultats peuvent être présentés de plusieurs manières

$$\sigma'(\omega) = R(\sigma^*(\omega)) = \frac{\epsilon_0}{Ca} G(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega) \quad \rightarrow \quad \frac{G(\omega)}{Ca} = \omega \epsilon''(\omega)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\epsilon_0}{Ca} B(\omega) = J(\sigma^*(\omega)) = \omega \epsilon_0 \epsilon'(\omega)$$

$$\epsilon'(\omega) = \frac{B(\omega)}{\omega Ca} = \frac{\sigma''(\omega)}{\omega \epsilon_0}$$

La partie constante de la partie réelle de la conductivité complexe est notée σ_{dc} (conductivité statique) alors que sa partie variable est notée $\sigma_{ac}(\omega)$. La conductivité apparente s'écrit :

$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega)$. Les allures générales des courbes représentant

les différents paramètres caractéristiques d'un matériau dépendent de son niveau de dopage et donc de sa conductivité statique.

a - Matériaux non dopés (courbes A des figures VI.10,11,12

La conductivité statique n'est pas mesurable par nos dispositifs. La conductivité dynamique $\sigma_{ac}(\omega)$ reste en dehors des gammes des ponts de mesures pour des fréquences inférieures à 10 MHz. Au-dessus de cette fréquence la conductivité dynamique apparente évolue selon une loi du type ω^s avec $s \approx 2$. La représentation de $\sigma=f(\omega)$ en échelle log-log est alors une droite de pente voisine de 2 (figure VI.10).

La partie imaginaire de la conductivité en fonction de la fréquence est représentée par une droite en échelle log-log (figure VII.11).

La permittivité est constante dans toute la gamme de fréquences considérée (figure VI.12).

b - Matériaux faiblement dopés (courbes B des figures VI.10,11,12)

La conductivité reste très faible donc difficilement mesurable alors qu'apparaît une zone II où la conductivité évolue en fonction de la fréquence. Elle évolue selon une loi du type ω^s avec $s < 1$. L'étendue de la zone I de l'évolution en ω^2 diminue pour ne subsister qu'en hautes fréquences (figure VI.10).

La partie imaginaire de la conductivité s'écarte très peu d'une droite dans la région des basses fréquences (figure VI.11).

La permittivité croît vers les basses fréquences (figure VI.12).

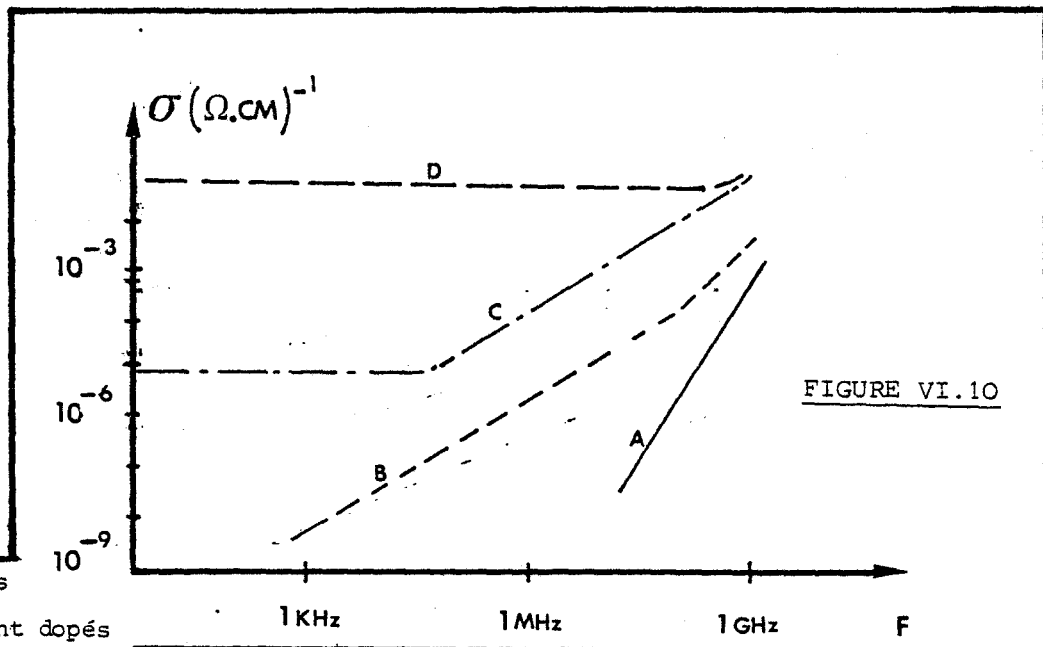


FIGURE VI.10

- A : échantillons non dopés
- B : " faiblement dopés
- C : " moyennement dopés
- D : " fortement dopés

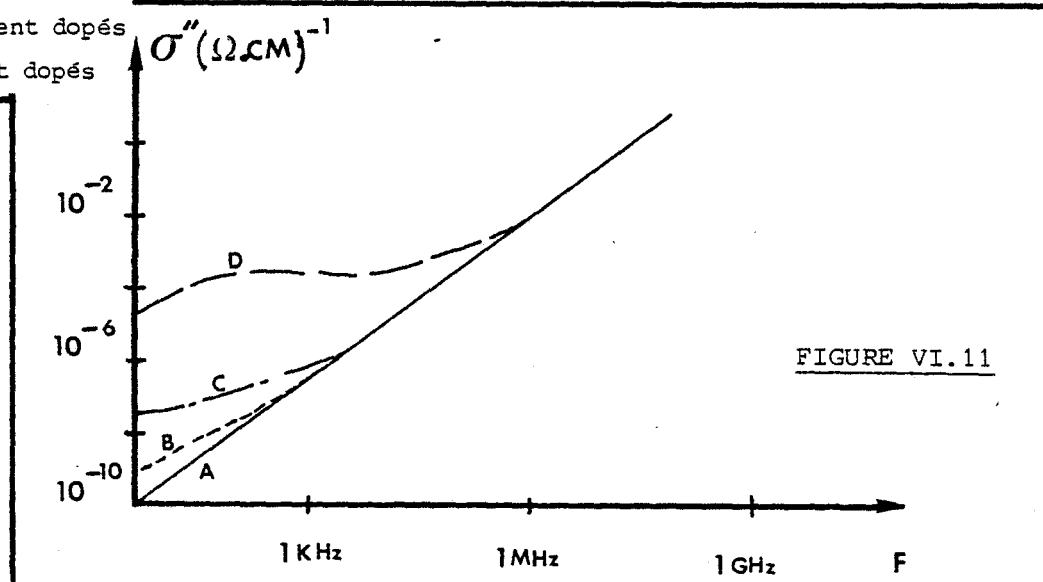


FIGURE VI.11

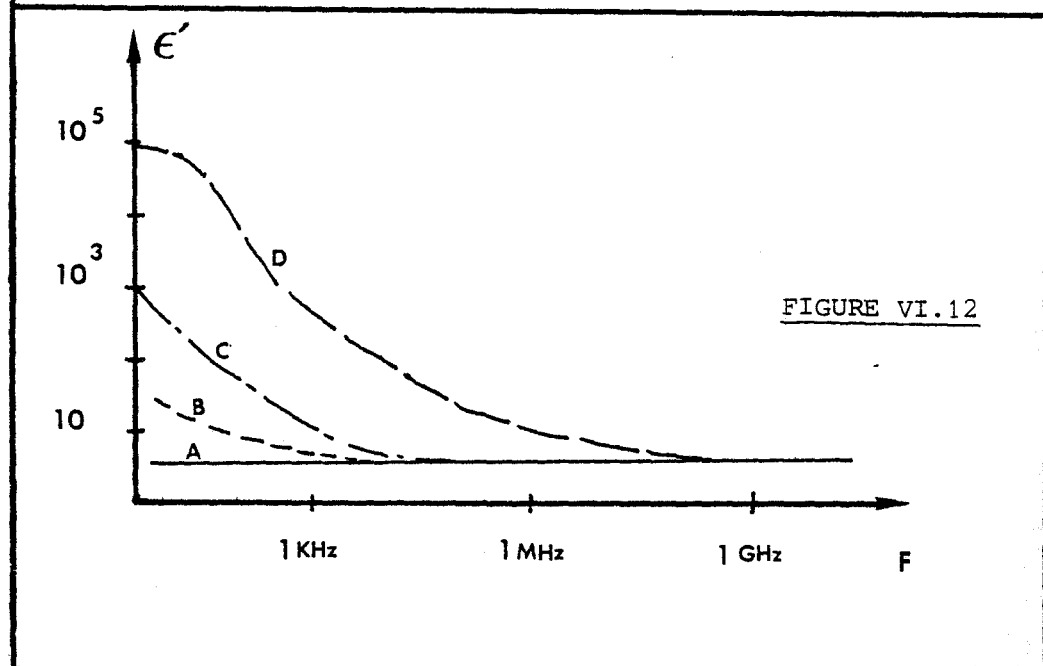


FIGURE VI.12

c - Matériaux moyennement dopés (courbes C des figures VI.10,11,12).

L'étendue de la zone III où la conductivité statique est constante s'agrandit. La zone II où la conductivité évolue en ω^s ($s < 1$) subsiste toujours alors que disparaît complètement la zone III où la conductivité évolue en ω^2 (cette zone est certainement masquée par les deux autres et particulièrement la zone II) (figure VI.10).

La partie imaginaire de la conductivité s'écarte encore plus d'une droite (figure VI.11). La permittivité prend de grandes valeurs en basse fréquence (figure VI.12)

d - Matériaux fortement dopés (courbes D des figures VI.10.11.12).

La zone III de la conductivité statique devient tellement importante qu'elle masque les évolutions de la conductivité en fonction de la fréquence. Les zones III et II n'existent plus (figure VI.10).

La partie imaginaire s'écarte nettement d'une droite alors que la permittivité prend des valeurs anormalement grandes (figures VI.11 et 12).

Remarque :

La variation de la conductivité en fonction de fréquence peut passer d'un type d'évolution à l'autre lorsque la température varie (lorsque la température décroît, on a souvent observé le passage du type de courbe C à ceux du type B ou même A).

III.2. MISE EN EVIDENCE DES EFFETS DE CONTACT

Les allures des courbes présentées aux figures VI.10,11,12 sont celles des paramètres apparents. Des corrections peuvent devenir nécessaires pour accéder aux paramètres propres du matériau en éliminant l'influence des éléments parasites.

3.2.1. EFFET DE LA RESISTANCE SERIE

Pour illustrer l'effet de la résistance série sur la conductivité apparente, examinons le cas de matériaux non dopés (où la conductivité statique est tellement faible que les contacts bloquants sont exclus) et celui d'un matériau faiblement dopé avec un contact ohmique.

a - Polymère non dopé

Considérons l'exemple d'un échantillon de polyparaphénylène non dopé, très pur (3PAA). Sa conductivité dynamique et sa permittivité électrique en fonction de la fréquence sont représentés à la figure VI.13. Nous retrouvons l'allure générale des spectres $\sigma(\omega)$, $\epsilon'(\omega)$, (courbes A ; figure VI.10 et 12) :

- la permittivité est constante et prend une faible valeur dans toute la gamme de fréquences considérée.
- la conductivité a de très faibles valeurs : elle reste de l'ordre de $10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 1 GHz.
- la conductivité apparente de l'échantillon évolue en fonction de la fréquence selon une loi du type ω^s avec $s \approx 2$.
- la conductivité et la permittivité de ce matériau ne varient pas en fonction de la température. [Les courbes expérimentales sont confondues pour $T = 20^\circ\text{C}$, 60°C et 100°C].

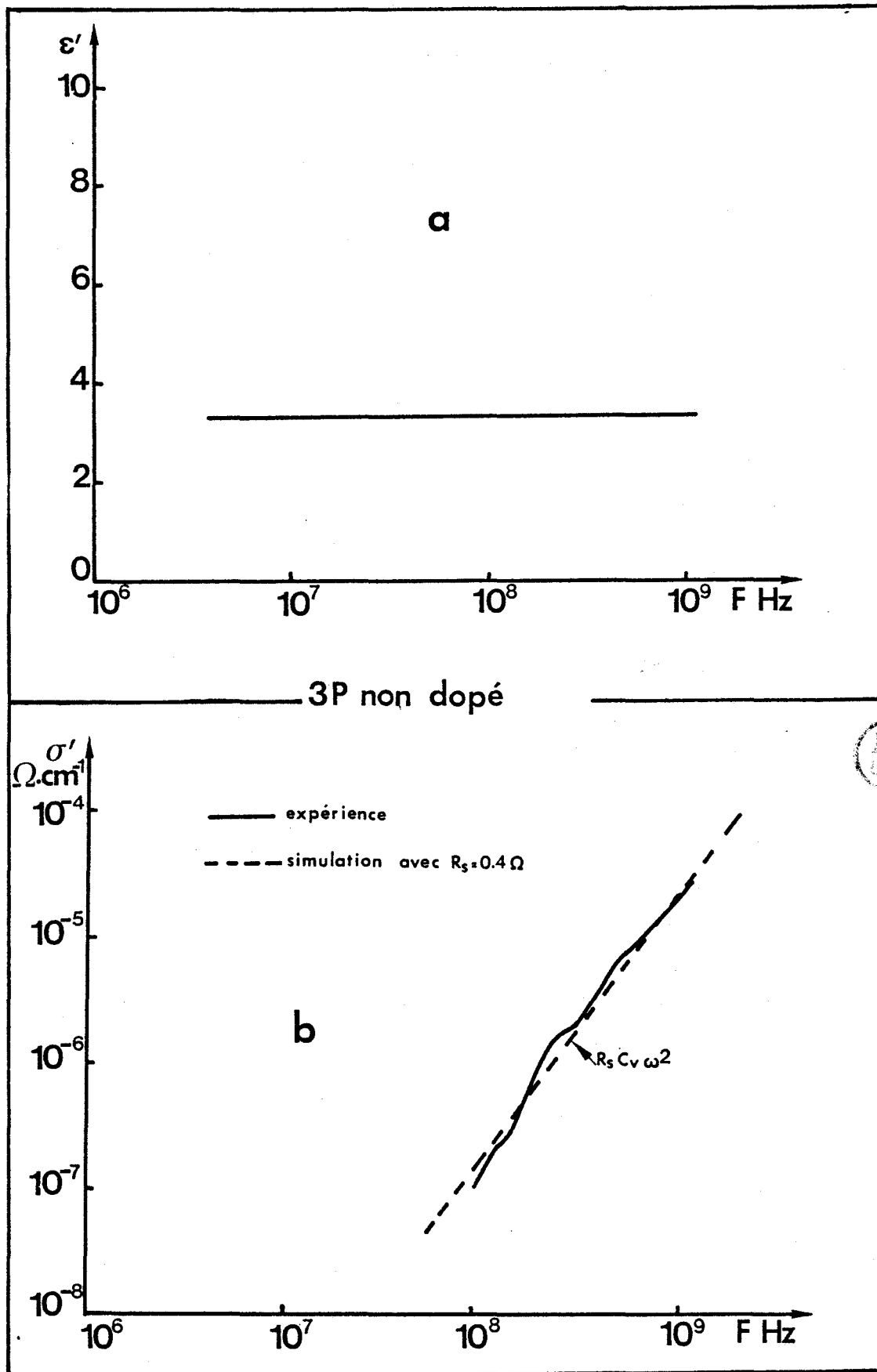


FIGURE VI.13

L'ensemble de ces constatations et en particulier le fait que la permittivité soit constante et que la conductivité ne varie pas en fonction de la température nous amènent à interpréter l'évolution de la conductivité apparente comme étant liée à l'existence d'une résistance série.

En effet, l'existence d'une résistance R_S en série avec la capacité de l'échantillon entraînerait une évolution semblable à celle de la figure VI.13.b. La relation (6.4) où R_V est infinie (matériau isolant) et R_S de l'ordre de $0,4 \Omega$ permet de tracer la courbe en traits discontinus sur la figure VI.13.b. Cette faible résistance série pourrait raisonnablement représenter les imperfections du circuit électrique.

L'augmentation apparente de la conductivité ne serait pas due aux pertes dans le matériau mais à des éléments parasites extérieures et qu'il faut soustraire pour accéder à la conductivité propre du matériau. Dans le cas du polyparaphénylène pur, la conductivité intrinsèque n'est pas mesurable par nos dispositifs.

Ce comportement est observé pour tous les matériaux non dopés que nous avons caractérisés.

b - Polymère faiblement dopé

La conductivité dynamique apparente de matériaux faiblement dopés présente une évolution du type de la courbe C de la figure VI.10. Dans la région des hautes fréquences, il apparaît une rupture de pente dans l'évolution en ω^S . La pente S passe de valeurs inférieures à 1 à des valeurs voisines de 2. (Voir l'exemple d'un échantillon de polyparaphénylène faiblement dopé à l'iode à la figure VI.14).

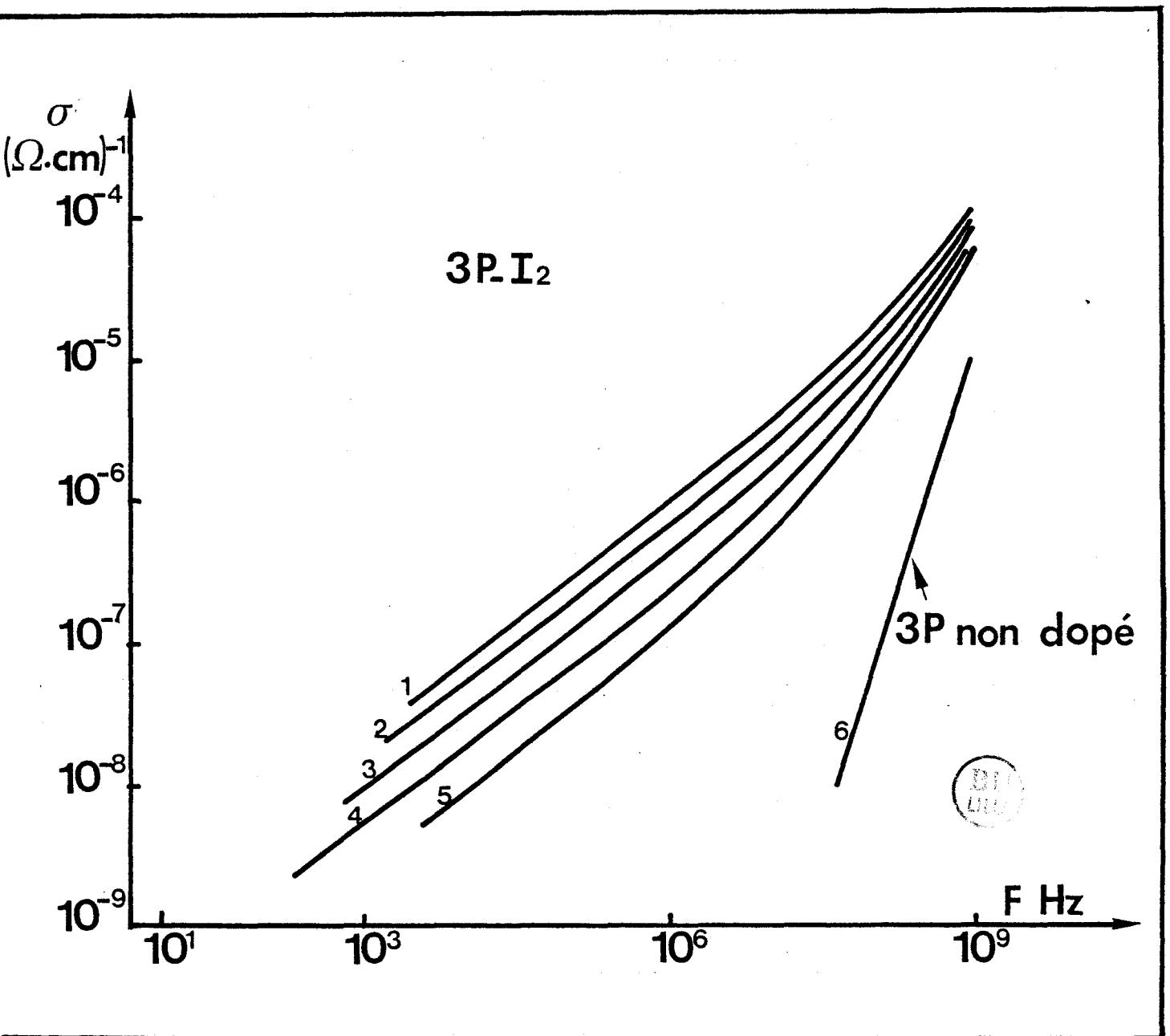


FIGURE V.14

Conductivité dynamique d'un échantillon
de Polyparaphénylène dopé à l'iode à
différentes températures :

- | | |
|---------------|---------------|
| 1. T = 20°C | 4. T = - 60°C |
| 2. T = 0°C | 5. T = - 80°C |
| 3. T = - 20°C | |

De nombreuses données expérimentales obtenues sur divers échantillons et différents matériaux montrent que ce changement de pente :

- se produit en hautes fréquences
- n'est perceptible que lorsque la conductivité apparente est faible (de valeurs typiquement inférieures à $10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 1 GHz)
- ne s'accompagne pas de variations de permittivité
- se produit dans les mêmes conditions citées ci-dessus pour de nombreux échantillons de caractéristiques physico-chimiques tout à fait différents.

Nous interprétons ce changement de pente comme la manifestation de l'effet de la résistance série de la même nature que celle décrite au paragraphe précédent.

III.2.2. CONTACT NON OHMIQUE

Dans le cas de certains échantillons synthétisés chimiquement, nous avons obtenu des allures de conductivité, de permittivité et de représentation dans le plan Z nettement différents de ceux observés dans les échantillons où les contacts sont parfaitement ohmiques. C'est par exemple le cas de la polyaniline.

La partie réelle et la partie imaginaire de la conductivité complexe d'un échantillon de polyaniline sont représentés aux figures VI.15 et VI.16. La partie réelle $\sigma'(\omega)$ présente deux plateaux alors que la partie imaginaire présente deux extremums. Ces effets sont mis en évidence de façon encore plus nette dans la représentation dans le plan complexe (figure VI.17). Le diagramme est alors séparé en deux demi-cercles.

Le premier demi-cercle correspond au comportement basse fréquence. Il représente l'effet d'une capacité et d'une résistance

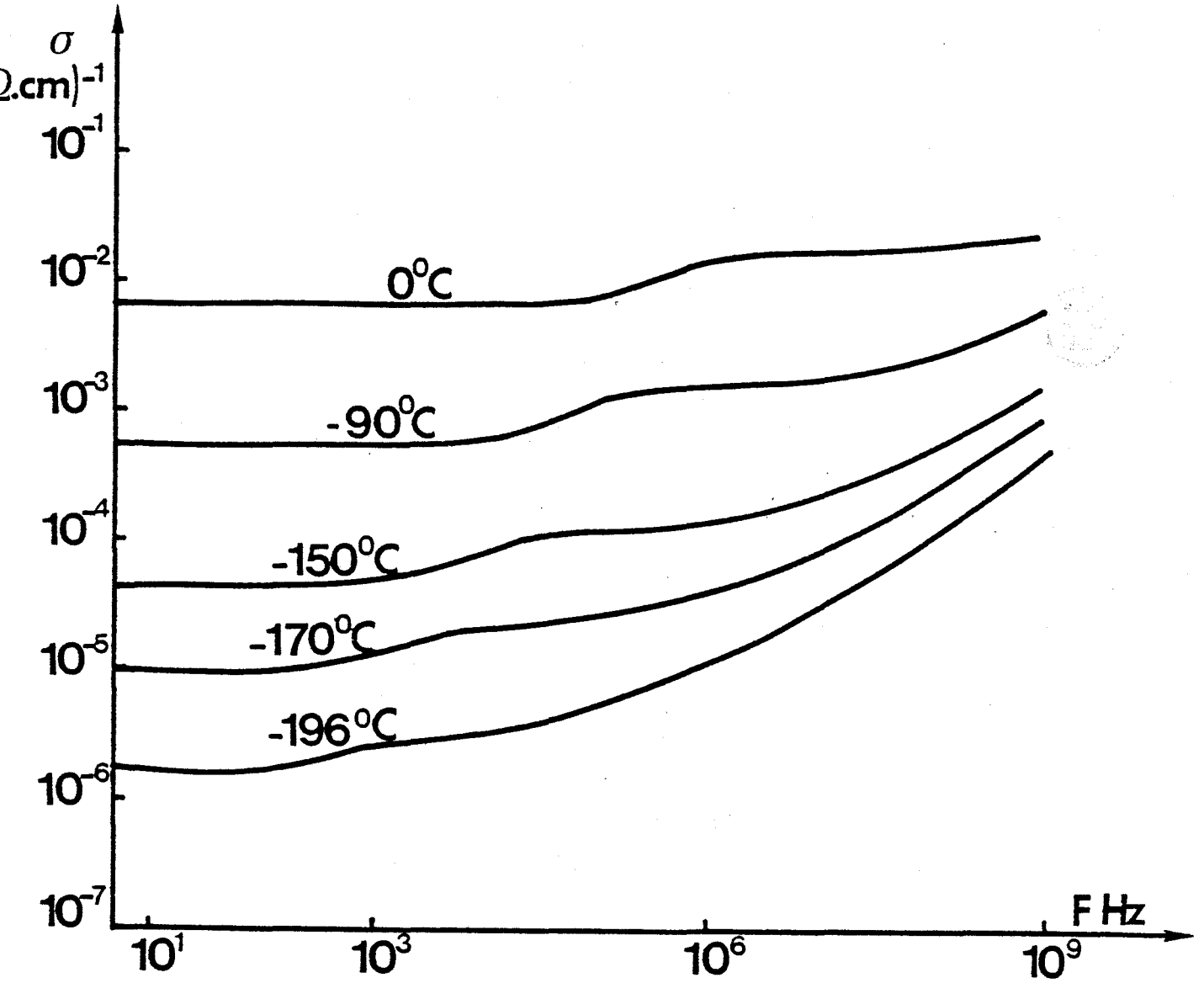


FIGURE VI.15

Partie réelle de la conductivité complexe d'un échantillon de polyaniline en fonction de la fréquence pour différentes températures

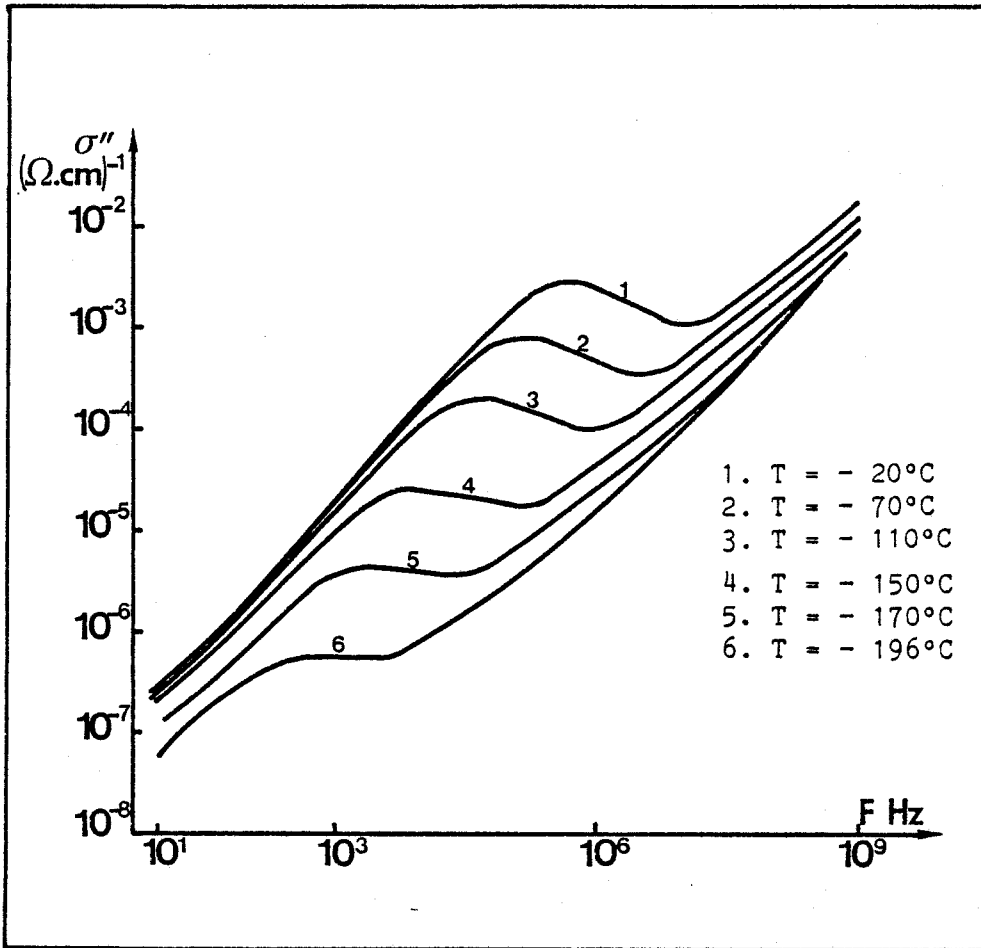


FIGURE VI.16

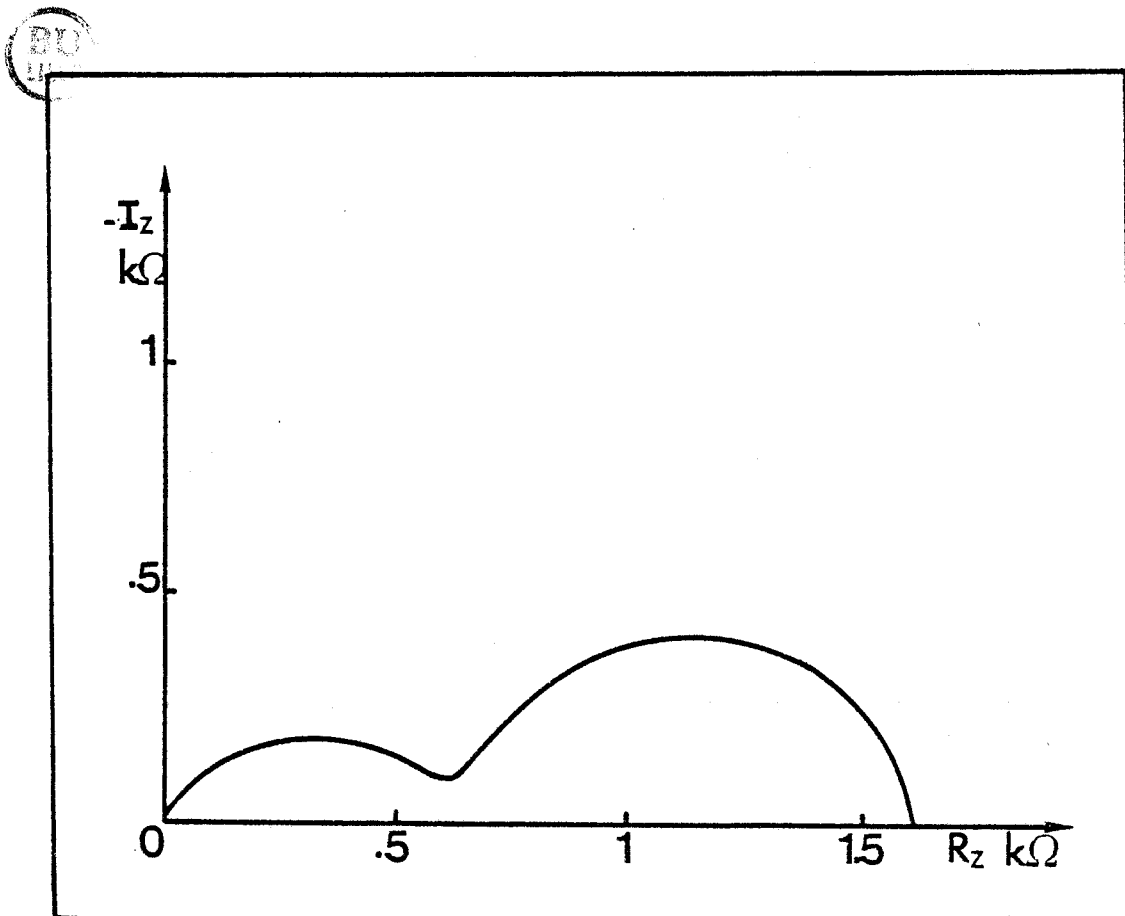


FIGURE VI.17

constantes en fonction de la fréquence. On peut l'attribuer aux effets de contacts.

La seconde zone située à de plus hautes fréquences est un arc de cercle. Elle correspond à l'effet d'une résistance et d'une capacité variable en fonction de la fréquence. Elle représente l'effet du volume.

III.3. DETERMINATION D'UN SCHEMA EQUIVALENT ET DES PARAMETRES INTRINSEQUES PAR SIMULATION NUMERIQUE.

Comme précisé au début de ce chapitre (paragraphe I), l'utilisation des relations de Kramers-Kronig est possible dans la structure pastille contrairement à d'autres structures telles que la structure coplanaire.

L'utilisation de ces relations basées sur le principe de causalité est particulièrement aisée lorsque la partie réelle de la conductivité complexe suit une loi du type ω^3 . Dans ce cas les relations de Kramers Kronig s'écrivent [8] :

$$\frac{\omega \epsilon_0 (\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty)}{\sigma'_{ac}(\omega)} = \frac{\sigma''_{ac}(\omega)}{\sigma'_{ac}(\omega)} = \text{tg} \frac{s\pi}{2} \quad (6.17)$$

La permittivité infinie ϵ_∞ est déduite de la permittivité du matériau pour tenir compte des effets de polarisation intramoléculaire inaccessibles à la mesure dans les gammes de fréquences considérées. $\sigma'_{ac}(\omega)$ correspond aux pertes par relaxation de charges à la fréquence considérée. Soit $\sigma'_{ac}(\omega) = \sigma'_{total} - \sigma_{dc}$.

Nous avons utilisé la relation (6.17) pour trouver des schémas équivalents aux cellules remplies d'échantillons et donc pour

apprécier l'importance des effets de contacts et de volume. En effet à une conductivité variable en ω^s correspond une permittivité variable en ω^{1-s} . On peut donc représenter l'effet de pertes variables selon une loi du type ω^s par une capacité complexe telle que :

$$C^*(\omega) = K.(j\omega)^{s-1} = K \left(\sin \frac{s\pi}{2} - j \cos \frac{s\pi}{2} \right) \omega^{s-1} \quad (6.18)$$

Dans ce cas, la conductivité complexe équivalent s'écrit :

$$\sigma^*(\omega) = \frac{Y \epsilon_0}{C_a} = \frac{j\omega\epsilon_0 C^*(\omega)}{C_a} = \frac{K\epsilon_0}{C_a} \omega^s \cos \frac{s\pi}{2} + j \frac{K\epsilon_0}{C_a} \omega^s \sin \frac{s\pi}{2} \quad (6.19)$$

dont les composantes réelle et imaginaire sont reliées par les relations de Kramers-Kronig (6.17).

III.3.1. Contact ohmique

Considérons l'exemple d'un échantillon de polymethylthiophène. Sur cet échantillon nous avons pu réaliser de bons contacts ohmiques comme le montrent la figure VI.18 pour la caractéristique I(V) et la figure VI.19 pour la caractéristique C(V).

La conductivité dynamique présentée par un échantillon montre une allure du type de celle de la figure VI.10, courbe B et C, selon la température. La permittivité en fonction de la fréquence montre une forte augmentation vers les basses fréquences.

Pour effectuer une simulation du comportement de la cellule en fonction de la fréquence, nous avons utilisé un circuit qui s'apparente au circuit du schéma équivalent dans le cas d'un contact ohmique. Ce circuit est représenté à la figure VI.20.

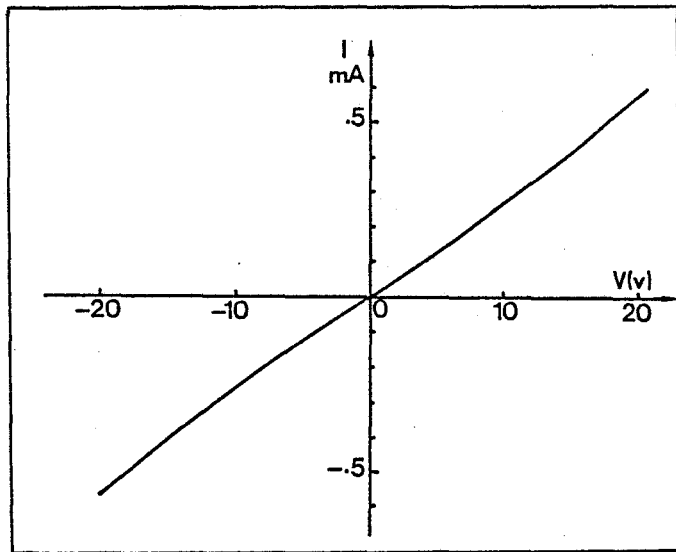


FIGURE VI.18

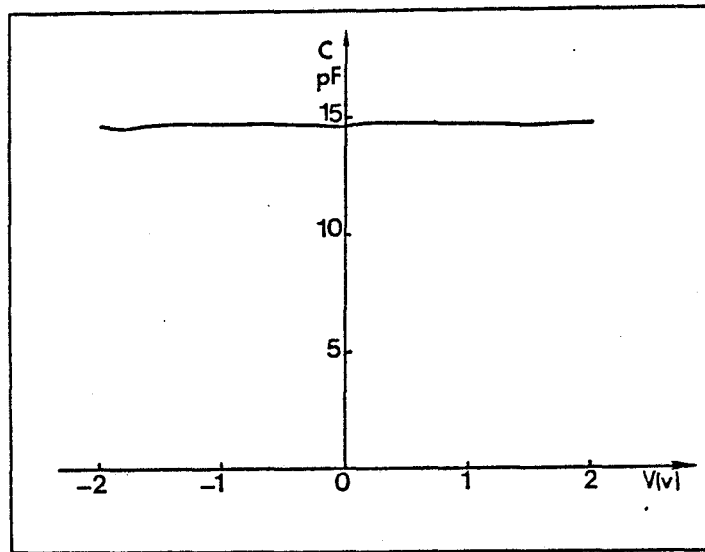


FIGURE VI.19

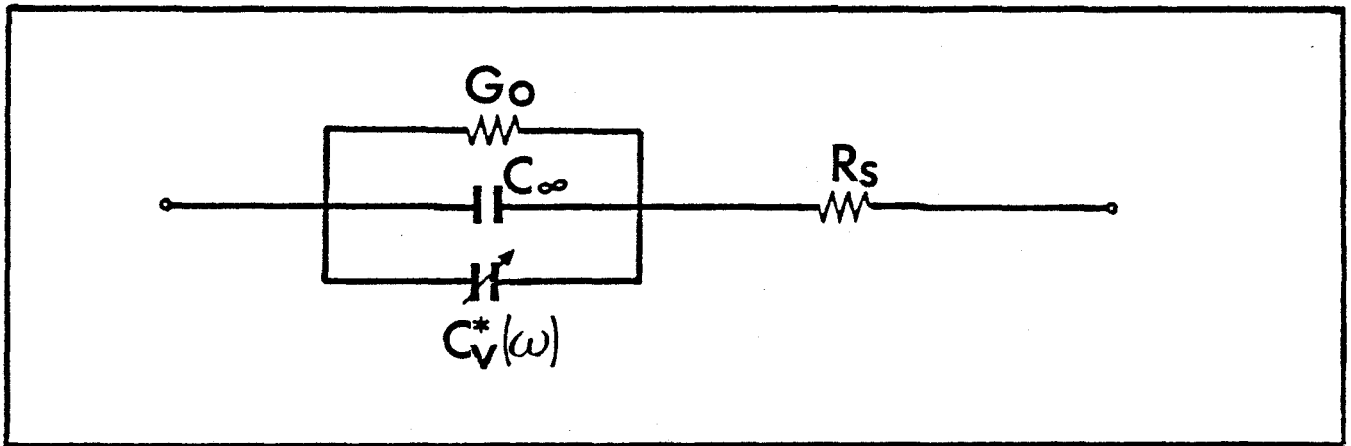


Figure VI.20

G_0 correspond à la conductivité statique

C_∞ correspond à la capacité résiduelle en hautes fréquences
(avant les relaxations intramoléculaires)

$C^*_v(\omega)$ est une capacité complexe traduisant l'évolution des pertes en fonction de la fréquence (relation 6.18)

La conductance et la capacité apparentes présentées par un tel circuit s'écrivent :

$$G_{app} = \frac{1}{D} (R_0 + R_S + K R_0 (R_0 + 2R_S) \cos \frac{s\pi}{2} + R_S R_0^2 K^2 \omega^{2s} + 2R_S R_0^2 K C_\infty \omega^{s+1} \dots$$

$$\dots \sin \frac{s\pi}{2} + R_S R_0^2 C_\infty^2 \omega^{2s})$$

$$C_{app} = \frac{R_0^2}{D} (C_\infty + K \omega^{s-1} \sin \frac{s\pi}{2})$$

avec $D = (R_S + R_0 + R_S R_0 K \omega^s \cos s\pi/2)^2 + R_S^2 R_0^2 (C_\infty \omega + K \omega^s \sin s\pi/2)^2$

Les paramètres utilisés dans la simulation sont directement déduits de l'expérience :

$$R_0 = \frac{1}{G_0} = \frac{C_a}{\epsilon_0 \sigma_{dc}}$$

$C_\infty = \epsilon_\infty C_a$ avec $\epsilon_\infty =$ permittivité aux fréquences très élevées.

R_S obtenue par extrapolation dans la représentation de l'impédance dans le plan Z.

S pente de $\sigma_{ac}(\omega) = f(\omega)$ en échelle log-log.

K est obtenue expérimentalement par la relation :

$$K = \frac{G_0}{\omega_c^s \cos s\pi/2} \text{ où } \omega_c \text{ est telle que } \sigma_{totale}(\omega_c) = 2\sigma_{dc}$$

(c'est à dire $\sigma_{dc} = \sigma_{ac}(\omega_c)$)

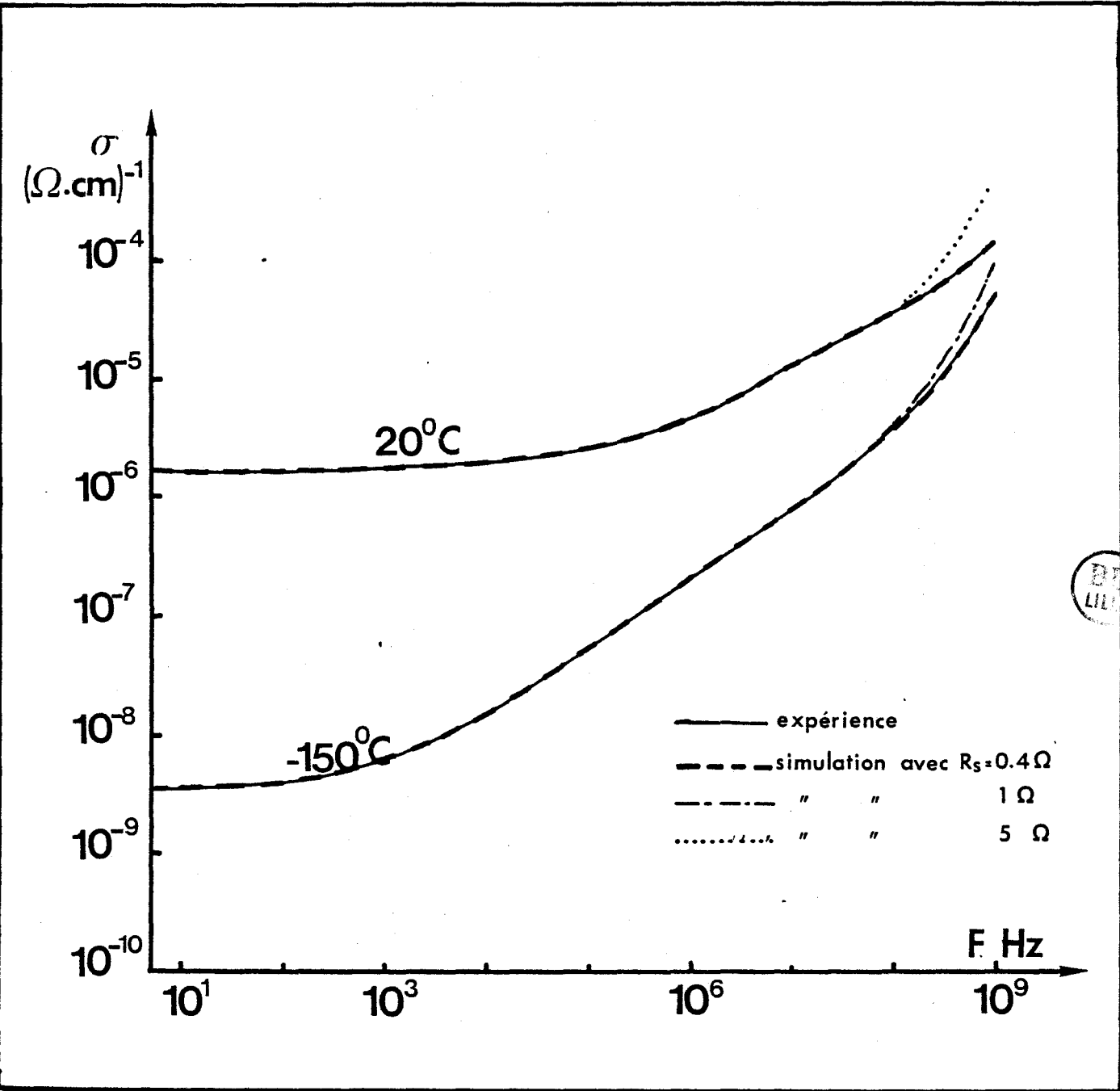


FIGURE VI.21

Simulation de la conductivité d'un échanti
échantillon de Polymethylthiophène à l'aide
du circuit de la figure VI.20.

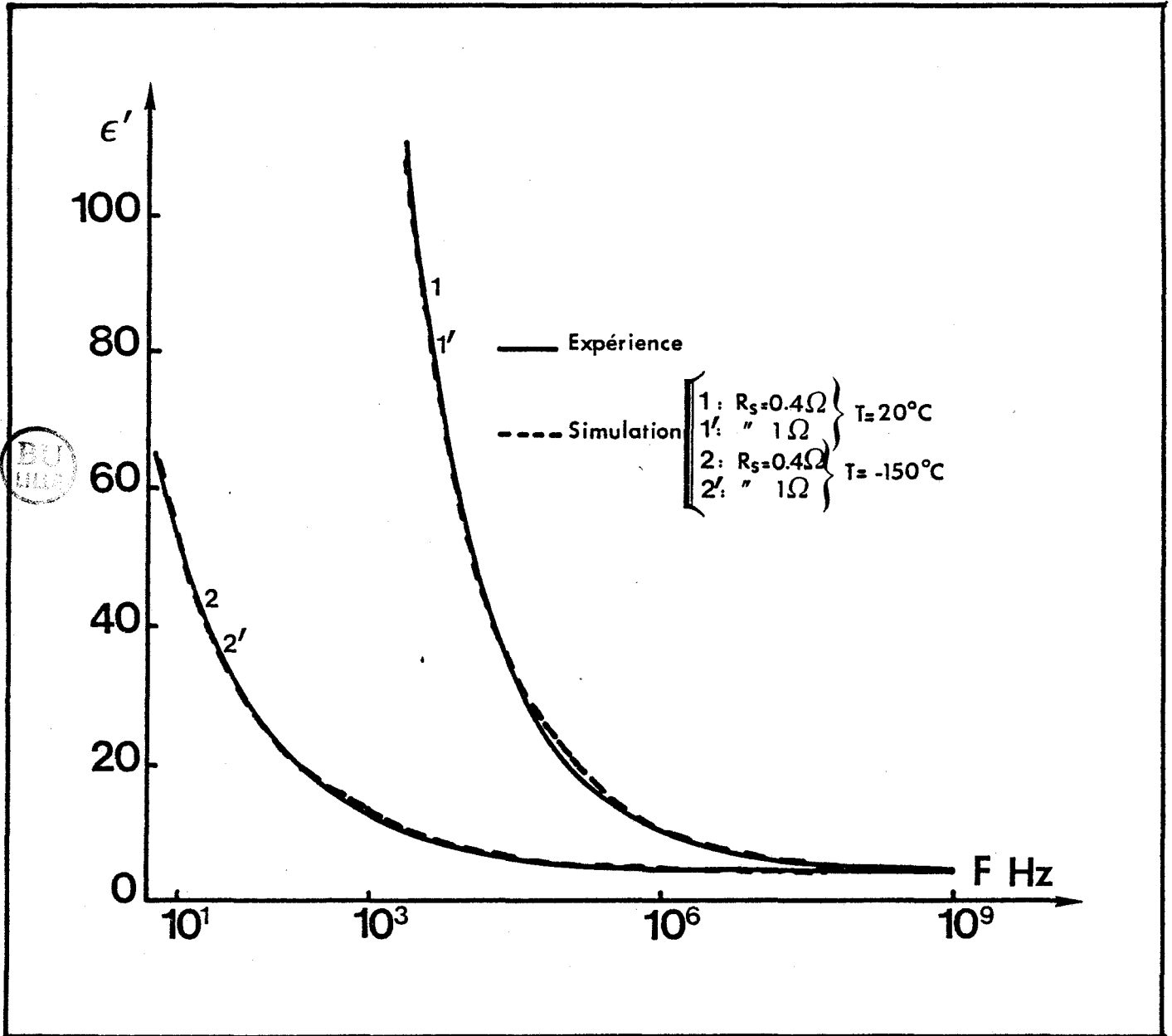


FIGURE VI.22

Simulation de la permittivité d'un échantillon de Polymethylthiophène à l'aide du circuit de la figure VI.20.

Les résultats de la simulation utilisant les éléments ainsi calculés sont donnés à la figure VI.21 pour la conductivité et VI.22 pour la permittivité. L'accord entre les résultats de la simulation et ceux expérimentaux est excellent. Quelques remarques peuvent être faites à propos de cette simulation :

- les valeurs anormalement grandes de la permittivité s'expliquent bien par les relations de Kramers-Kronig.

- la rupture de pente de σ' se produisant en hautes fréquences est correctement simulée par une résistance série $R_s = 0,4 \Omega$. Un changement de la valeur de cette résistance montre, qu'en effet seule cette région est influencée par cette modification (voir figure VI.21).

- la conductivité totale apparente peut être considérée comme la somme de la conductivité statique σ_{dc} et dynamique.

- une variation en ω^s de la conductivité dynamique du volume dans toute la gamme de fréquence semble correspondre aux mesures effectuées.

III.2. CONTACT NON OHMIQUE

En utilisant la même démarche que dans le cas précédent, nous avons effectué une simulation des résultats obtenus sur un échantillon de polyaniline. Cet échantillon présente des contacts non ohmiques.

Le schéma électrique permettant d'effectuer une telle simulation est donné à la figure VI.23. Les valeurs des éléments de ce circuits sont obtenus à partir de l'expérience de manière similaire à

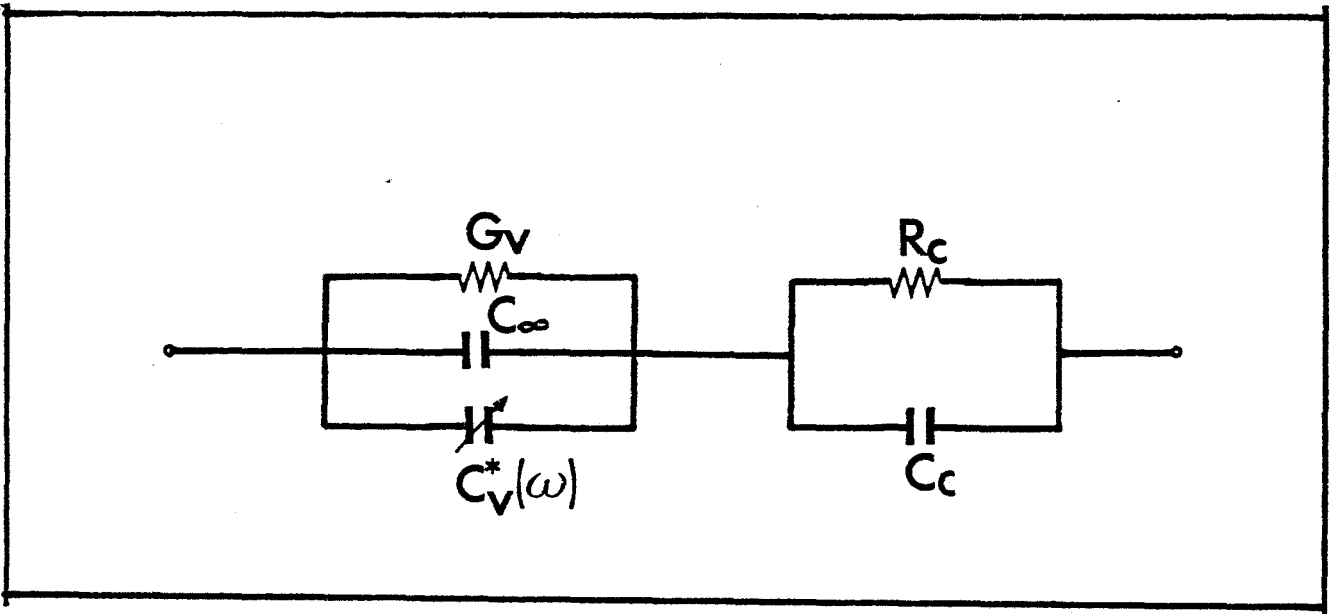


FIGURE VI.23

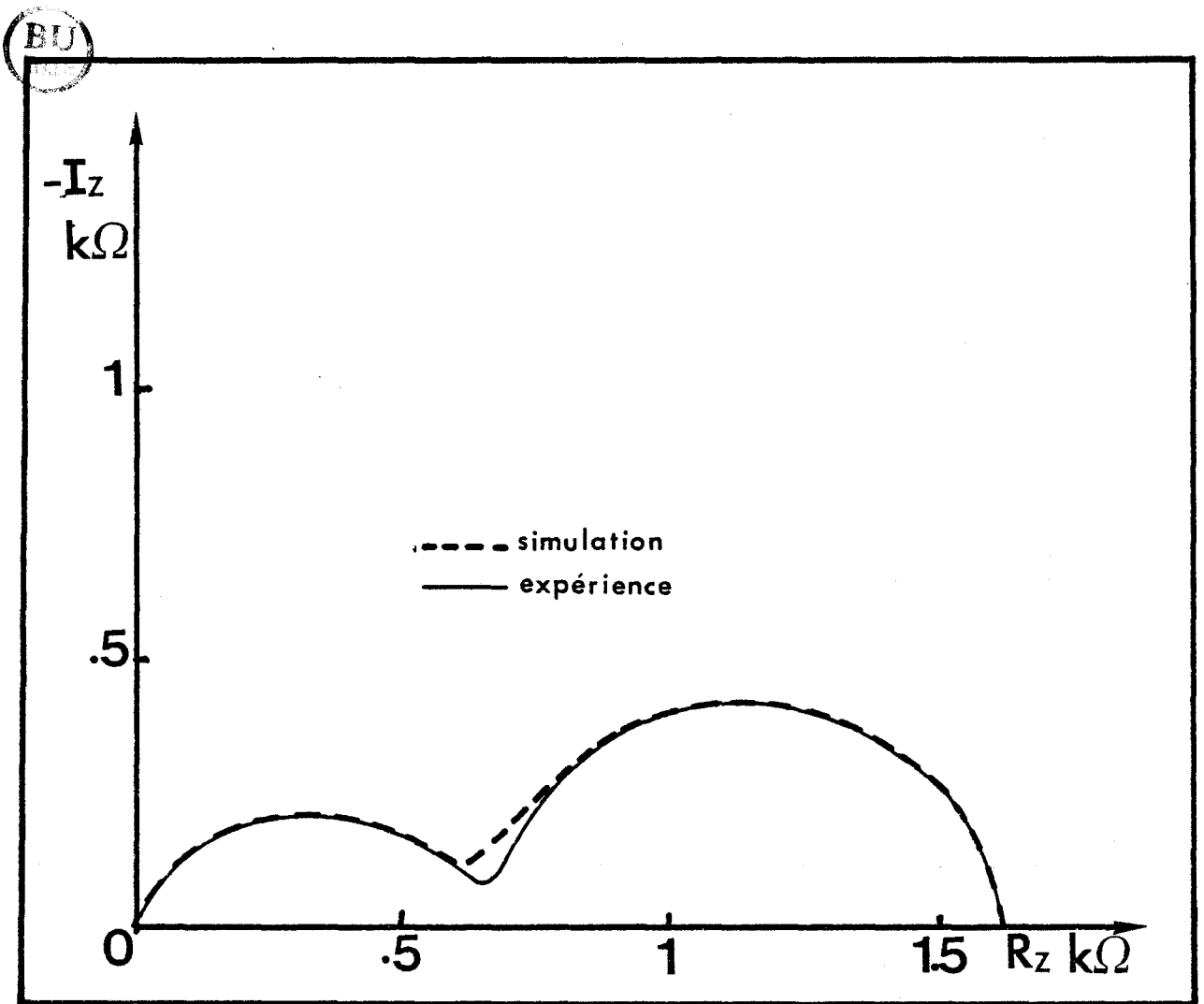


FIGURE VI.24

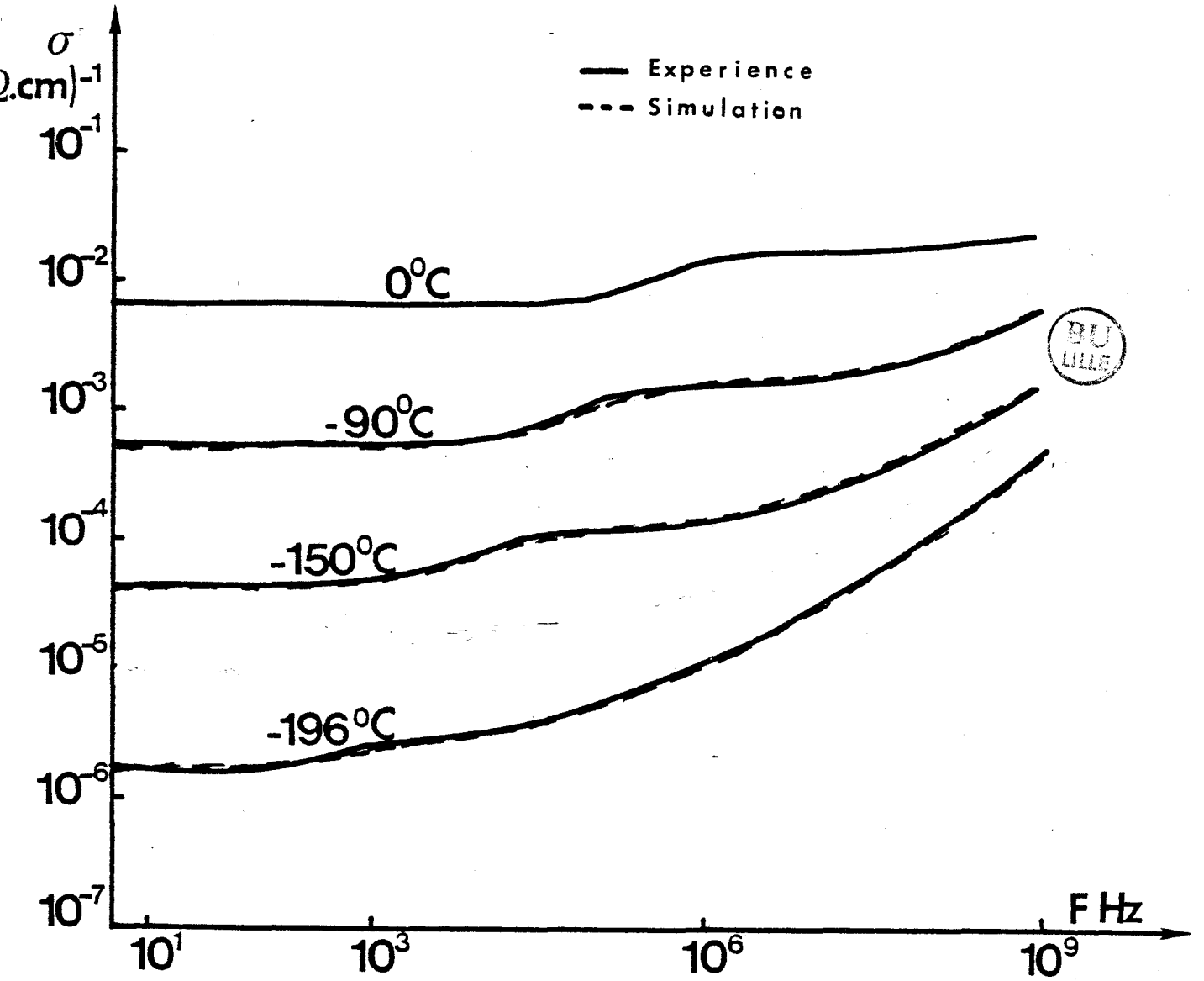


FIGURE VI.25
SIMULATION DE LA CONDUCTIVITE
D'UN ECHANTILLON DE POLYANILINE A L'AIDE
DU CIRCUIT DE LA FIGURE VI.23

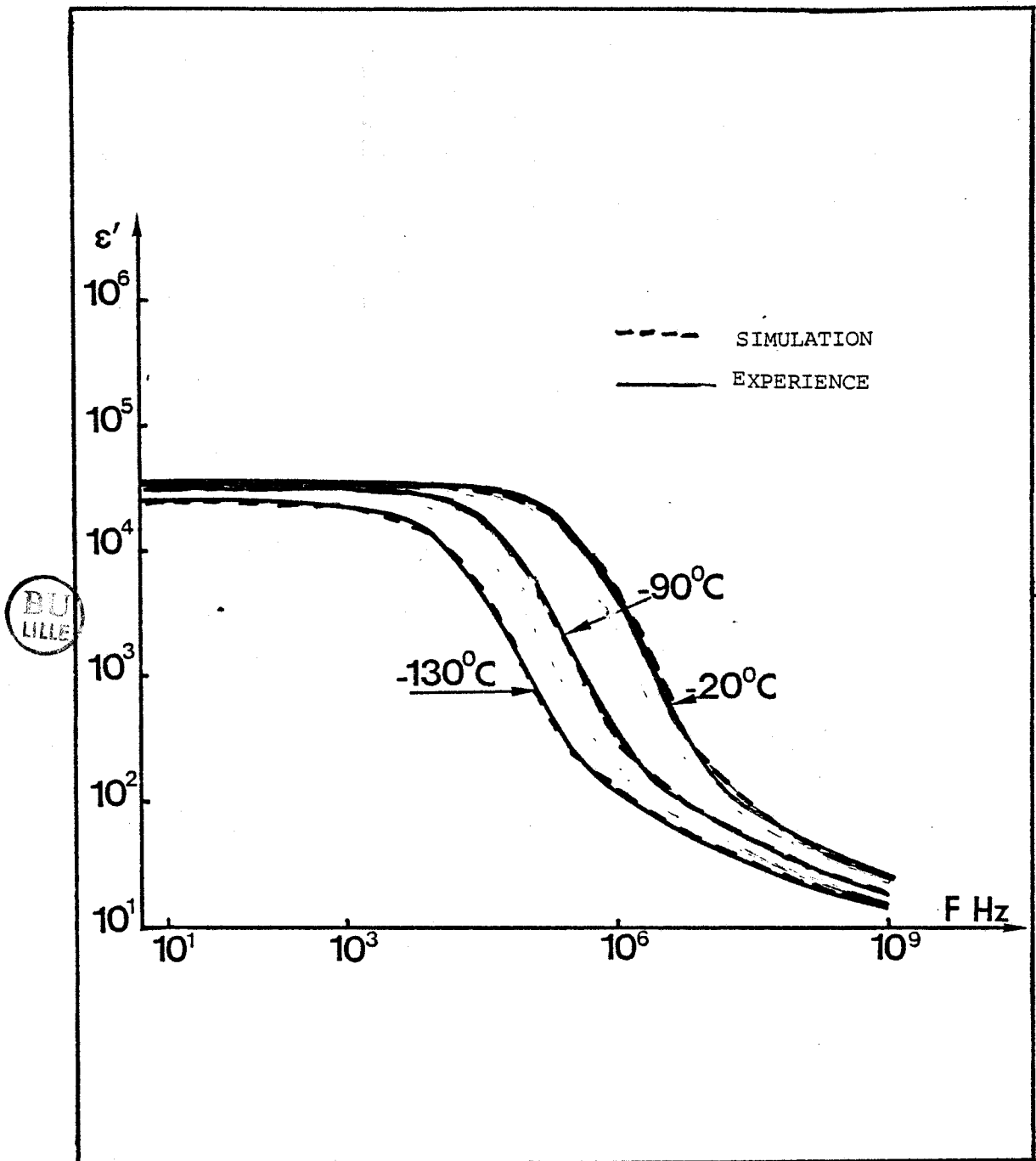


FIGURE VI.26

SIMULATION DE LA PERMITTIVITE
D'UN ECHANTILLON DE POLYANILINE A L'AIDE
DU CIRCUIT DE LA FIGURE VI.23

celle du cas précédent.

Les résultats de cette simulation sont donnés à la figure VI.24 pour l'impédance de la cellule dans le plan, à la figure VI.25 pour la conductivité et à la figure VI.26 pour la permittivité.

On remarque le bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation. Des conclusions similaires à celles du cas précédent peuvent être tirées.

III.4. PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux obtenus sur divers polymères électroactifs avec différents dopages et dopants sont rassemblés dans une brochure accompagnant le présent mémoire.

Un classement par matériau a été fait. Pour chaque matériau nous précisons en tête de fiche et chaque fois que cela est possible les principales informations concernant :

- la formule chimique
- la méthode de synthèses et le laboratoire d'origine
- le dopage et le type de dopant
- la technique de dopage
- le conditionnement
- la stabilité à l'air libre et la reproductibilité des manipulations
- une liste des résultats obtenus sur l'échantillon en question

Pour certains échantillons, nous effectuons :

- quelques dépouillements des résultats expérimentaux.
- des commentaires de certains comportements électriques (vieillessement, effet de contacts, etc...)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- [1] E. KARMAZSIN,
Techniques de l'ingénieur, P 1300
- [2] M. AUDENAERT,
Phys. Rev. B, 30, 8, 4609 (1984)
- [3] L.B. VALDES,
Proc. IRE (U.S.A.) 42, 420 (1954)
- [4] L.D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ,
Electrodynamique des milieux continus, Pergamon,
Oxford (1962)
- [5] J.R. Mac DONALD,
J. Chem. Phys. 58, 11, 4982 (1973)
- [6] A. PIOTROWSKA, A. GUIVARC'H, C. PELOUS,
Solid States Electronics, 26, 3, 179 (1983)
- [7] H.Y. WAY,
Phys. Rev. B 13, 3495 (1976)
- [8] * G.E. PIKE,
Phys. Rev. B 6, 4, 1572 (1972)
- * R. LOVELL,
J. Phys. C : Solid State Phys. 7, 4378 (1974)
- * A.K. JONSCHER,
Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectrics
Press, London, 1983

CHAPITRE VII

Dans ce chapitre nous proposons une confrontation théorie-expérience. En première approche et vu l'analogie entre les résultats expérimentaux obtenus sur les divers polymères électroactifs que nous avons étudiés, nous prenons l'exemple du polyméthylthiophène. Cet échantillon est parfaitement stable à l'air libre. Les contacts faits par dépôt d'or sur cet échantillon sont parfaitement ohmiques. La caractérisation de cet échantillon est complète et les résultats sont parfaitement reproductibles.

Nous discutons les diverses interprétations possibles et éliminons les modèles théoriques au fur et à mesure qu'ils n'expliquent pas les évolutions obtenues à la fois pour la conductivité statique et dynamique.

Nous envisageons successivement trois principaux modèles :

- le modèle des mélanges ou des milieux équivalents
- le modèle de Kivelson
- les modèles de sauts de charges

I. MODELE DES MELANGES OU MILIEU APPARENT

La nature désordonnée et amorphe des matériaux tels que les polymères et l'importance des taux de dopages atteints dans ces matériaux nous amènent à poser la question de l'existence de zones métalliques séparées par des zones isolantes [1]. En d'autres termes, peut-on expliquer les résultats obtenus sur ces matériaux par des modèles de mélanges métal-isolant ?

Considérons un milieu constitué de deux composés a et b dont les caractéristiques électriques sont respectivement :

$$\epsilon^*a = \frac{\sigma^*a}{j\omega\epsilon_0} = \epsilon'a - \frac{j\sigma_a}{\omega\epsilon_0} \quad \text{et} \quad \epsilon^*b = \frac{\sigma^*b}{j\omega\epsilon_0} = \epsilon'b - j \frac{\sigma_b}{\omega\epsilon_0}$$

Dans l'hypothèse de matériaux constitués de grains sphériques ayant un comportement linéaire, la relation entre les caractéristiques apparentes du milieu composite :

$$\epsilon^*_{app} = \frac{\sigma^*_{app}}{j\omega\epsilon_0} = \epsilon_{app} - j \frac{\sigma_{app}}{\omega\epsilon_0}$$

et celles des milieux a et b est donnée par [2] :

$$\theta \frac{\epsilon^*a - \epsilon^*_{app}}{\epsilon^*a + 2\epsilon^*_{app}} + (1-\theta) \frac{\epsilon^*b - \epsilon^*_{app}}{\epsilon^*b + 2\epsilon^*_{app}} = 0 \quad \text{(VII.1)}$$

où θ est la concentration volumique du composé a par rapport au volume total de l'échantillon.

La conductivité apparente σ_{app} et la permittivité apparente ϵ_{app} sont alors données par les relations :

$$(\sigma_{app} - \sigma)^2 = \sigma_a^2 \left[(A^2+B^2)^{1/2} + A \right] \quad \text{(VII.2)}$$

$$(\epsilon_{app} - \epsilon)^2 = \epsilon_a^2 [(A^2+B^2)^{1/2} - A] \operatorname{tg}^2 \delta_a \quad (\text{VII.3})$$

$$\text{avec } \sigma = \frac{1}{4} [(3\theta-1)\sigma_a + (2-3\theta)\sigma_b]$$

$$\epsilon = \frac{1}{4} [(3\theta-1)\epsilon_a + (2-3\theta)\epsilon_b]$$

$$\operatorname{tg} \delta_a = \frac{\sigma_a}{\omega \epsilon_0 \epsilon_a}$$

$$2A = \left(\frac{\sigma}{\sigma_a}\right)^2 + \frac{\sigma_b}{2\sigma_a} - \left[\left(\frac{\epsilon^2}{\epsilon_a}\right) + \frac{\epsilon_b}{2\epsilon_a} \right] (\operatorname{tg} \delta_a)^{-2}$$

$$B = \left[\frac{1}{4} \frac{\sigma_b}{\sigma_a} + \frac{\epsilon \sigma}{\epsilon_a \sigma_a} + \frac{1}{4} \frac{\epsilon_b}{\epsilon_a} \right] (\operatorname{tg} \delta_a)^{-1}$$

Sur la figure VII.1 nous avons représenté l'allure de la conductivité apparente en fonction de la fréquence (1 Hz - 1 GHz) pour différentes concentrations θ du milieu conducteur ($0,001 < \theta < 0,75$).

Pour l'ensemble des courbes, à l'exception de la courbe correspondant à $\theta_c = 1/3$, on distingue deux régions, l'une indépendante de la fréquence et l'autre variant avec la fréquence. La variation en fréquence de la conductivité suit une loi de type ω^s . Pour des concentrations $\theta > \theta_c$, s est égal à 0,5. Pour $\theta < \theta_c$, s prend deux valeurs très distinctes : $s = 0,5$ pour les hautes fréquences (région I), et $s = 2$ pour des fréquences plus basses (région II). Les étendues respectives de ces deux régions dépendent principalement de la concentration. L'étendue de la région en ω^2 augmente au fur et à mesure que θ diminue. Pour $\theta < \theta_1$, seule persiste la région en ω^2 .

Avec les échantillons étudiés qui ont un comportement semi-conducteur, les dopages restent faibles correspondant à des concentrations certainement inférieures à θ_1 . On ne devrait observer avec le modèle des mélanges dans la gamme de fréquence étudiée, qu'un compor-

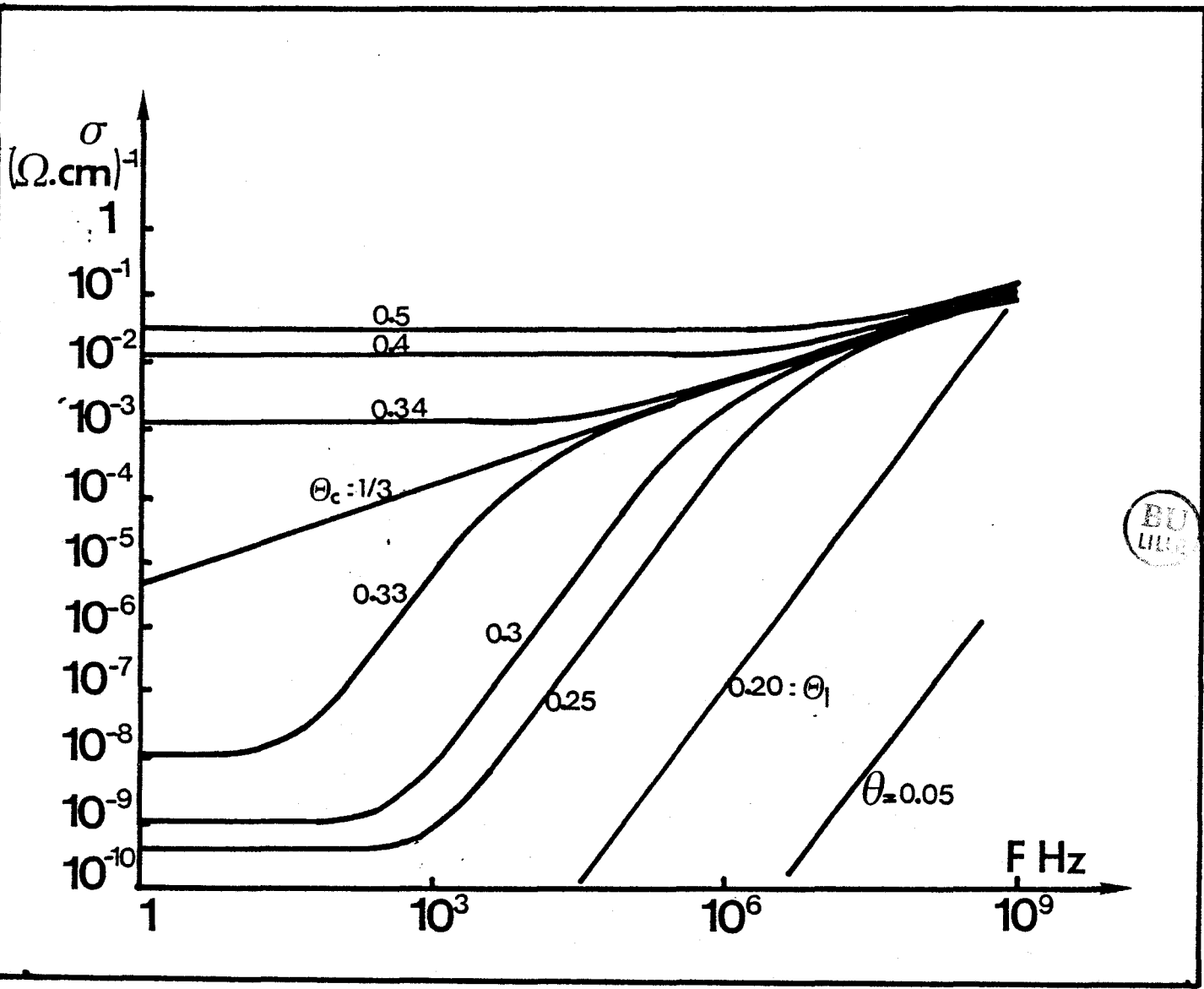


FIGURE VII.1

tement en ω^2 . Ceci n'a jamais été vérifié expérimentalement et nous amène à ne pas retenir ce modèle pour l'interprétation des résultats.

Remarquons que même en supposant une concentration $\theta = 1/3$, EPSTEIN et coauteurs [3] ont rejeté ce modèle qui ne leur a pas permis d'expliquer les variations en température.

II. MODELE DE KIVELSON

Le deuxième modèle envisagé est celui de KIVELSON. Ce modèle semble intéressant parce qu'il a été développé pour le polyacétyle [4] et qu'il peut être étendu à d'autres polymères et en particulier ceux étudiés dans ce travail. De plus, il a l'avantage de traiter aussi bien la conductivité statique que dynamique.

II.1. PRESENTATION DU MODELE

La conductivité observée dans le polyacétyle à de faibles niveaux de dopage ne peut être expliquée par la seule existence de solitons chargés qui sont généralement piégés par des impuretés de charges opposées. KIVELSON propose un modèle de conduction reposant sur le saut de charges entre soliton chargé et soliton neutre. C'est un processus de saut entre défauts mobiles. Le modèle utilisé est celui de sauts assistés par phonons entre les états électroniques localisés associés aux solitons.

Ce modèle a été développé en faisant un certain nombre d'hypothèses que nous rappelons brièvement. Nous donnons également les principales expressions analytiques de la conductivité électrique statique et dynamique, en précisant les évolutions de ces deux paramètres en fonction de la température et de la fréquence.

Dans son modèle, KIVELSON considère que :

1 - Le désordre dû à la morphologie du matériau se traduit par une distribution aléatoire des impuretés. Il est introduit dans l'expression sous forme d'un potentiel d'impureté.

2 - Les solitons chargés ont des interactions coulombiennes avec les impuretés.

3 - Le porteur de charge du soliton chargé peut effectuer un saut assisté par phonon vers un soliton neutre situé sur une autre chaîne (conduction de caractère essentiellement tridimensionnel pour de faibles taux de dopages).

4 - Tous les sites sont considérés équivalents (matériaux homogènes).

5 - La probabilité de saut d'un site à l'autre dépend de deux paramètres : la distance entre sites et la température (énergie). KIVELSON a considéré que ces paramètres sont décorrelés :

- * la fonction d'onde électronique est supposée avoir une décroissance exponentielle.
- * pour calculer la variation de la probabilité de transition d'un site à l'autre, en fonction de la température, KIVELSON a estimé que l'énergie nécessaire au saut d'un soliton chargé à un soliton neutre est beaucoup plus faible lorsque ce soliton neutre est au voisinage d'une impureté chargée que lorsqu'il est éloigné de toute impureté. Dans ce dernier cas, l'énergie nécessaire est celle correspondant au potentiel d'impureté estimé à 0,3eV dans le cas du polyacétyle [5]. La variation en température de la conductivité est alors déterminée par la probabilité d'avoir un soliton neutre au voisinage d'une impureté chargée.

Dans ces conditions, KIVELSON a calculé la conductivité statique présentée par le matériau et a obtenu l'expression :

$$\sigma_{dc} = A e^2 \left(\frac{\gamma(T)}{kTN} \right) \left(\frac{\xi}{R_0^2} \right) n(0) (1-n(0)) e^{-2BR_0/\xi} \quad (\text{VII.4})$$

où A et B sont des constantes évaluées par KIVELSON.

A = 0,45

B = 1,39

k = constante de Boltzmann

T = température en °K

e = charge de l'électron

n(0) = taux de solitons chargés

1-n(0) = taux de solitons neutres

R₀ = distance moyenne entre impuretés donnée par la relation :

$$R_0 = \left(\frac{4\pi}{3} C_{impdc} \right)^{-1/3} \quad \text{où } C_{impdc} \text{ est le nombre d'impuretés par unité de volume.}$$

$\xi = (\xi_{//} \xi_{\perp}^2)^{1/3}$ = constante spatiale de décroissance de la fonction d'onde des solitons.

$\xi_{//}$ = constante de décroissance le long de la chaîne

ξ_{\perp} = constante de décroissance entre les chaînes.

N = nombre de carbones par chaîne de polyacétyle

$\gamma(T)/N$ = fréquence caractéristique liée à l'existence de paires de solitons tels que l'état initial et l'état final soient séparés d'une énergie inférieure à kT. Dans ce cas, KIVELSON a donné l'expression suivante pour $\gamma(T)$:

$$\gamma(T) = \gamma_0 \left(\frac{T}{300} \right)^{n+1} \quad (\text{VII.5})$$

La conductivité statique peut alors s'écrire :

$$\sigma_{dc} = K T^n \text{ avec } n \text{ de l'ordre de } 10 \quad (\text{VII.6})$$

En régime dynamique, en se basant sur les résultats expérimentaux, l'augmentation de la conductivité avec la fréquence s'expliquerait par la présence de paires ou même de zones où les sites sont tellement rapprochés que l'électron puisse sauter avec plus de facilité que s'il devait suivre le chemin de percolation d'une extrémité à l'autre de l'échantillon. L'approximation par paire [6] rend bien compte du processus physique tant que l'énergie des photons est négligeable devant kT (ce qui est largement vérifié dans les gammes de fréquence et de température utilisées). Cette approximation permet d'obtenir une expression analytique de la conductivité en régime variable :

$$\sigma_{ac} = e^2 \frac{(C_{impac})^2}{k T} \frac{n_0 (1-n_0)}{12} \frac{\xi//3 \xi \downarrow^2}{2^5} \omega [\ln (2\omega/\Gamma_0)]^4 \quad (VII.7)$$

où ω est la pulsation du champ électrique

C_{impac} le nombre d'impuretés par unité de volume
 n_0 et $(1 - n_0)$ taux de solutons respectivement chargés et neutres participant à la conduction dynamique.

$$\Gamma_0 = \frac{n_0(1-n_0)}{N} \gamma (T) \quad (VII.8)$$

et les autres paramètres sont identiques à ceux définis par la relation VII.4. La conductivité dynamique dépend donc à la fois de la fréquence et de la température. La variation en fonction de la fréquence de la conductivité dynamique peut être rapprochée d'une évolution en ω^s avec :

$$s = \frac{d(\ln \sigma_{ac})}{d(\ln \omega)} = 1 + \frac{4}{\ln (2\omega/\Gamma_0)} \quad (VII.9)$$

Ce paramètre est en effet inférieur à 1 puisque $\Gamma_0 > 2 \omega$ dans la gamme de fréquence et de température considérées.

Par ailleurs, la pente s (de $\sigma = f(\omega)$ en échelle log-log)

dépend de la température par Γ_0 . Sa variation en fonction de la température est donnée par la relation :

$$\frac{ds}{dT} = \frac{(n+1)}{T(\ln 2\omega/\Gamma_0)^2} \quad (\text{VII.10})$$

lorsque $\Gamma_0 = n_0 (1-n_0) \gamma_0 (T/300)^{n+1}$

La relation (VII.10) montre que la pente s varie dans le même sens que la température T . En effet, le signe de ds/dT dépend de n et T qui sont toujours positifs et de $(\ln 2\omega/\Gamma_0)^2$ qui est lui-même un carré positif à toute fréquence et quel que soit Γ_0 (dépendant du matériau).

Ce résultat est très important puisqu'il est indépendant des paramètres ajustables propres du matériau. Il constitue un bon test du modèle.

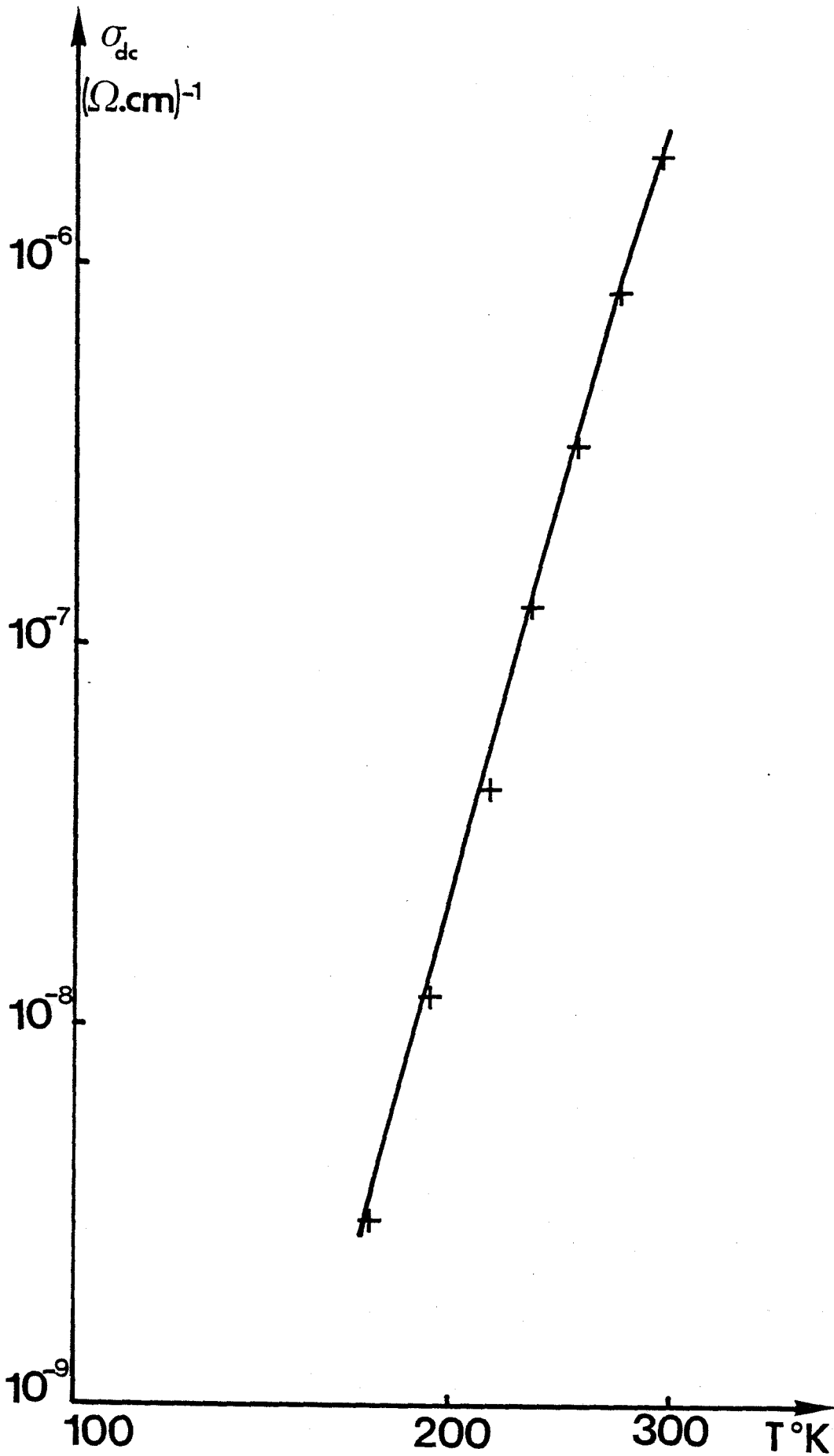
II.2. MISE EN OEUVRE DU MODELE

La mise en oeuvre du modèle de KIVELSON pour l'exploitation des mesures obtenues sur les polymères nécessite la connaissance de nombreux paramètres.


Qualitativement la représentation de la conductivité σ_{dc} en fonction de la température faite sur la figure VII.2 montre qu'elle suit parfaitement une loi du type T^n avec $n = 12,5$ dans le cas du Polymethylthiophène (PMeT). Ce résultat semble indiquer que le modèle de KIVELSON permettrait d'interpréter le phénomène de la conduction électrique dans ce matériau (relation VII.6).

Pour faire une comparaison plus quantitative, il est nécessaire de connaître un certain nombre de paramètres physiques propres

FIGURE VII.2



au matériau, indispensables à la mise en oeuvre des relations (VII.4) et (VII.7), à savoir :

- $\xi_{//}$ est la distance sur laquelle le soliton chargé (dans le cas du $(CH)_x$ ou le polaron (pour les autres matériaux) sont localisés. Elle est de l'ordre de 7 motifs (CH) dans le polyacétyle soit $7 \times 1,22 \text{ \AA}$ [5]. Pour le polyparaphénylène $\xi_{//}$ est voisine de 4 noyaux phényles [7], soit approximativement $4 \times 4,25 \text{ \AA}$. Dans le polyméthylthiophène elle est de même voisine de 4 motifs (), soit approximativement 16 \AA .

- ξ_{\perp} est une distance liée à la décroissance de la fonction d'onde interchaîne. Elle est par conséquent plus difficile à évaluer. Dans le polyacétyle KIVELSON l'a estimée à $2,3 \text{ \AA}$, soit approximativement la moitié de la distance interchaîne [4]. On procède de façon similaire dans les autres matériaux [8].

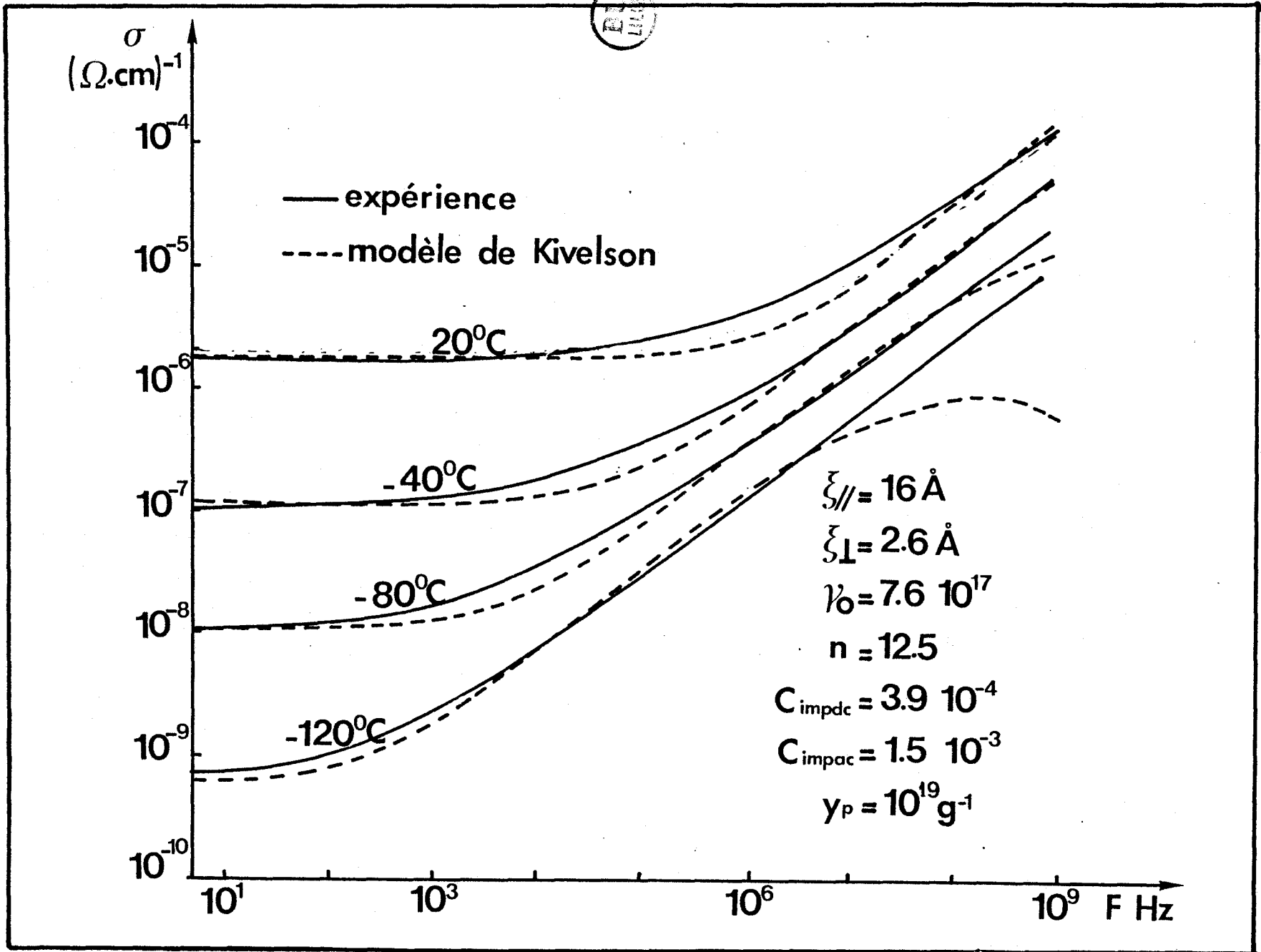
- n est directement obtenu à partir de l'évolution de $\sigma_{dc} = f(T)$

- γ_0 peut être estimé par ajustement de l'évolution de σ_{ac} en fonction de la température, à une fréquence donnée. Il vaut approximativement $7,6 \cdot 10^{17}$.

- La concentration en impuretés C_{impdc} liée à la conductivité statique est obtenue par ajustement de l'amplitude de celle-ci.

- de même pour retrouver les valeurs de la conductivité alternative σ_{ac} à une température donnée, nous avons cherché une concentration d'impureté C_{impac} adéquate. Cette valeur est généralement supérieure à celle obtenue pour la conductivité statique [9].

Sur la figure VII.3 nous présentons l'évolution de la conductivité totale du PMeT en utilisant les paramètres indiqués sur



cette même figure et en faisant varier la température. On remarque que d'après cette courbe l'accord entre la conductivité obtenue par le modèle de KIVELSON et celle mesurée semble être satisfaisant si on se limite à des fréquences inférieures à 1MHz.

En réalité ce sont les mesures effectuées au-delà de 1MHz qui permettent de trancher. Dans cette région la pente s varie nettement avec la température comme le montre la figure VII.4.

Sur la figure VII.5 nous avons représenté la variation de la pente s en fonction de la température pour le modèle de KIVELSON. Ce paramètre augmente lorsque la température augmente et ses variations sont d'autant plus sensibles que la fréquence est élevée. Nous pensons que c'est là un critère déterminant pour tester la validité du modèle de KIVELSON. En effet, les variations de s sont tellement importantes qu'elles traduisent des évolutions de la conductivité en hautes fréquences qui ne peuvent être masquées par des erreurs sur les mesures expérimentales.

De plus, et c'est le deuxième critère de validité du modèle de KIVELSON, la pente s devrait diminuer en même temps que la température (relation VII.10). Or, pour tous les matériaux que nous avons étudiés, jamais une telle évolution n'a été observée.

L'ensemble de ces résultats nous amène à conclure que le modèle de KIVELSON ne permet pas d'expliquer de façon satisfaisante l'évolution de la conductivité observée avec les matériaux considérés dans ce travail. Il nous semble par conséquent qu'il n'y a aucune évidence expérimentale justifiant le modèle de saut entre défauts mobiles. Cette conclusion est en accord avec l'interprétation faite par EHINGER et ROTH [22] de leurs mesures sur le polyacétyle.

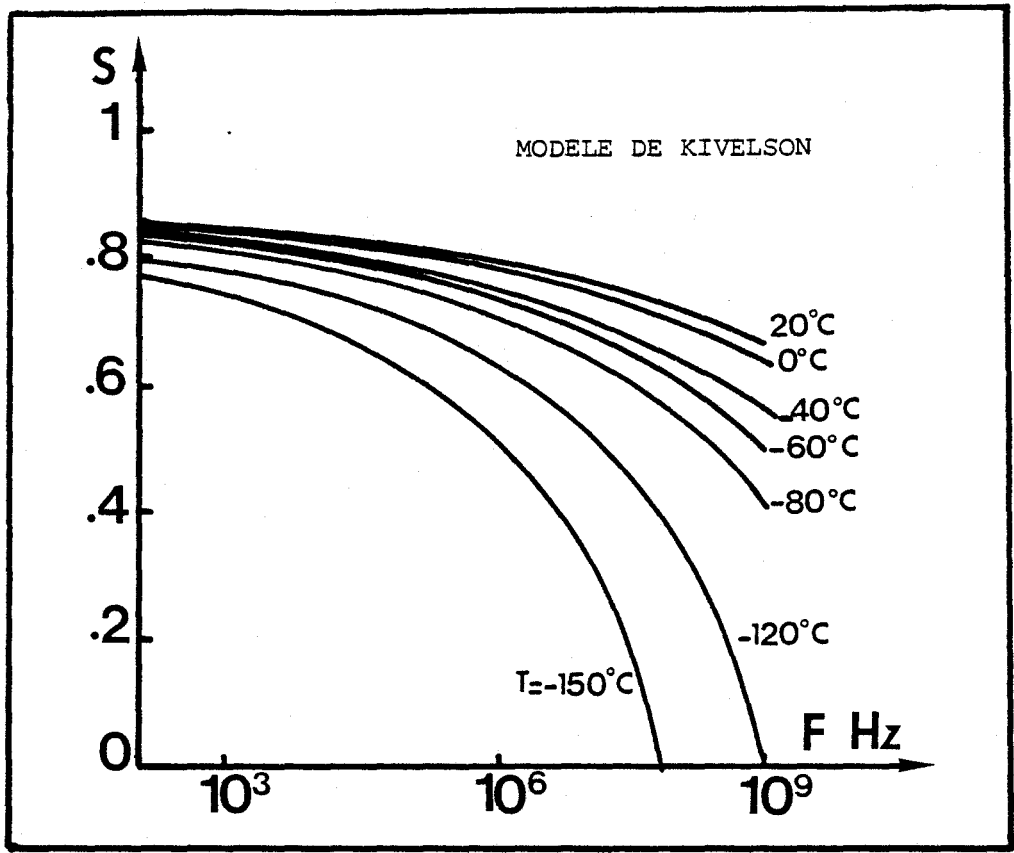


FIGURE VII.4

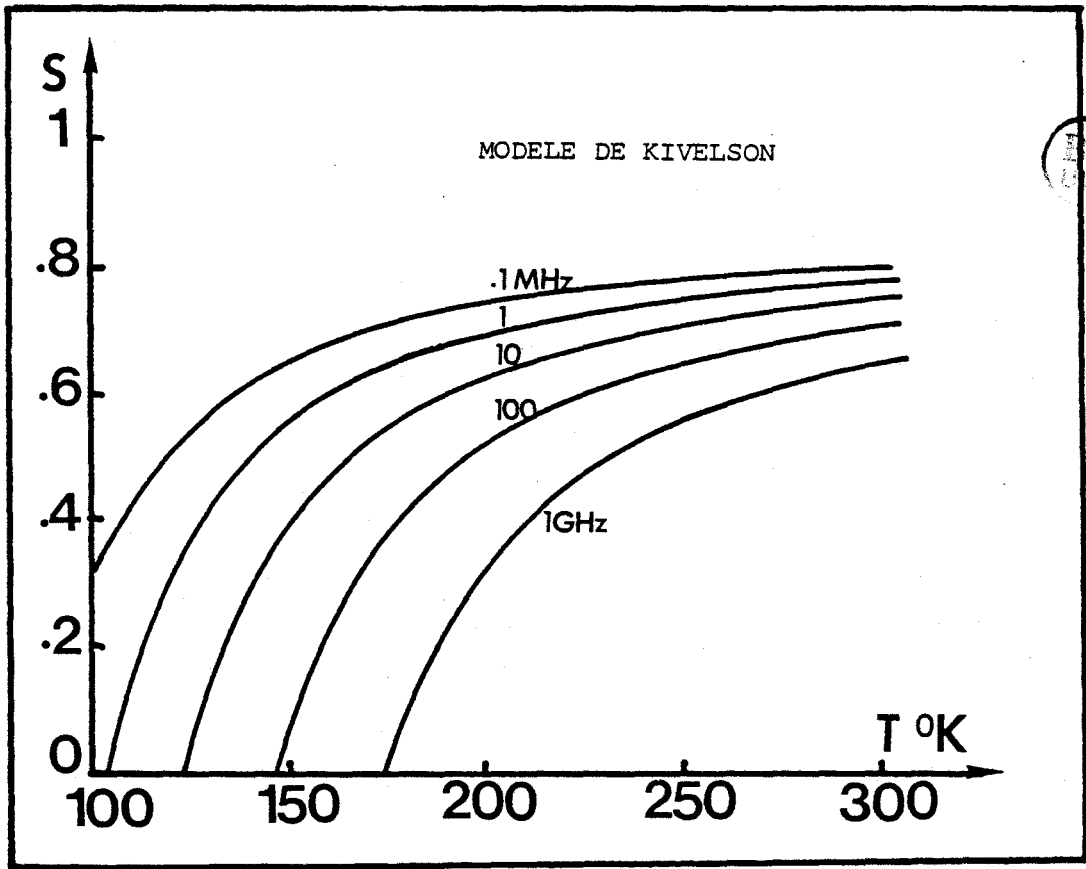


FIGURE VII.5

III. LES MODELES DE SAUTS DE CHARGES

Nous passons en revue les nombreux modèles de sauts ("Hopping") qui ont été développés pour expliquer les évolutions de la conductivité en régime continu et alternatif dans les matériaux désordonnés [10].

L'ensemble de ces modèles est basé sur une représentation du désordre selon le modèle d'ANDERSON [11]. Celui-ci considéra que le désordre peut être représenté par une fluctuation aléatoire des puits de potentiels auxquels est soumis l'électron. Du point de vue énergétique, cela correspond à la création d'états localisés dans la bande interdite, autour du niveau de Fermi.

Par la suite de nombreux modèles des états de défauts ont été proposés. A chacun de ces états correspond un type de conduction.

III.1. REGIME STATIQUE

III.1.1. Les différents modèles

- a - Sauts dans les états délocalisés

Cette conduction se fait par excitation des électrons ayant une énergie inférieure à l'énergie de Fermi E_F vers les états étendus de la bande de conduction ou en queue de bande. Ce phénomène est alors thermiquement activé et la conductivité correspondante s'écrit :

$$\sigma_{dc} = \sigma \min e^{-W/kT} \quad (\text{VII.11})$$

où W représente l'énergie d'activation moyenne des sauts. Sa valeur est plus petite pour un processus de conduction dans les queues de bande [12] que lorsque la conduction se fait dans les états délocalisés.

- b - Saut au plus proche voisin au niveau Fermi

L'importance des défauts dans un matériau se traduit par une densité d'états élevée dans le gap. Le transport des porteurs peut s'effectuer dans ces états. En ce cas, les électrons se déplacent d'un état localisé à un autre par effet tunnel assisté par phonons. MOTT a donné la dépendance en température de ce mécanisme de saut [12]. Il a considéré deux états localisés, l'un occupé en dessous de E_F et l'autre vide au-dessus de E_F avec une différence d'énergie W , et a montré que la conductivité statique s'exprime par :

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 e^{-W/kT}$$

où σ_0 est une quantité liée aux autres paramètres déterminant la probabilité du saut (longueur de localisation des fonctions d'ondes, distance de saut, fréquence de phonon...)

- c - Saut à distance variable

C'est le seul mode de conduction par saut donnant une évolution de la conductivité en $\exp(-A/T^{1/4})$.

Lorsque le nombre et l'énergie des phonons diminuent (par diminution de la température, par exemple), les modes de conduction décrits plus haut ne peuvent se poursuivre puisque la différence d'énergie entre deux sites contigus devient relativement importante. Les porteurs vont avoir alors tendance à sauter vers des sites énergétiquement plus favorable même s'ils sont à des distances plus éloignées que ne l'est le plus proche voisin. Cette situation est représentée schématiquement sur la figure VII.6. Ce mode de conduction est appelé saut à distance variable (Variable Range Hopping) [13]

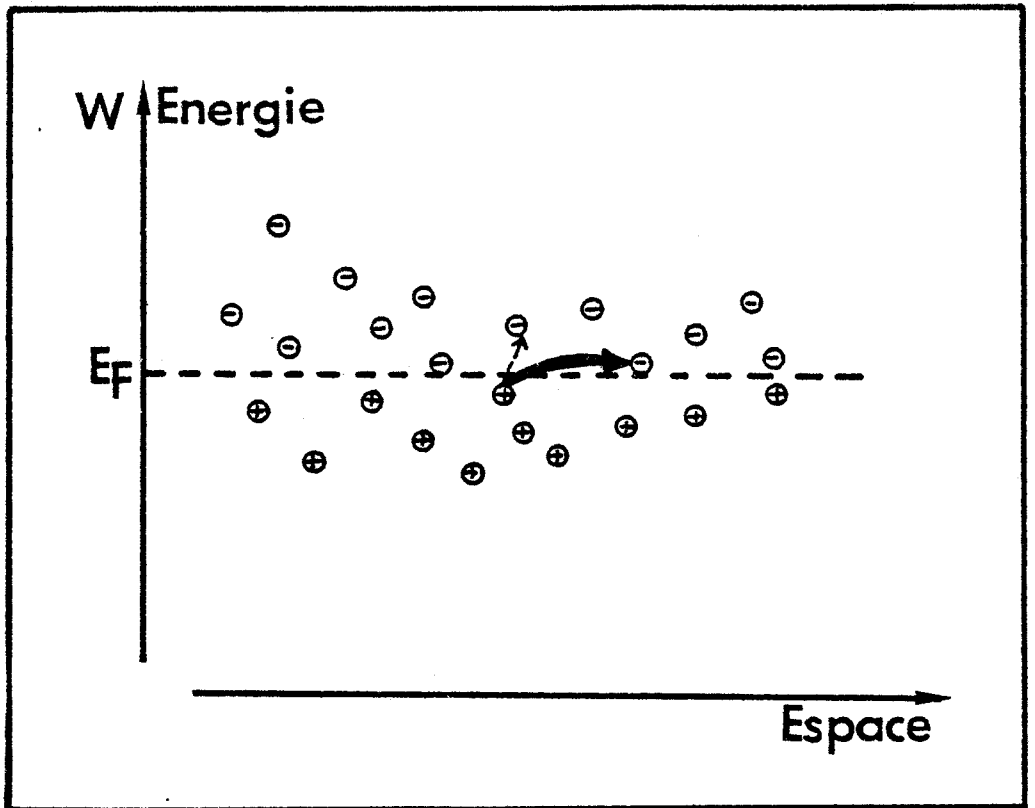


Figure VII.6

MOTT a donné la loi d'évolution pour un tel mode [16]. Pour cela il a calculé la distance la plus probable pour le saut en optimisant la probabilité de saut.

L'électron ne quitte son site que si le nombre d'états qui lui sont accessibles est égal à un. Or le nombre d'états accessibles dans un rayon R et avec une différence d'énergie W s'écrit :

$$\frac{4}{3} \pi R^3 W \cdot N(W) \quad (\text{VII.12})$$

avec $N(W)$ est la densité d'états par unité de volume et d'énergie.

L'énergie moyenne séparant les état près du niveau de Fermi s'écrit alors :

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (\text{VII.13})$$

Dans ce cas, la probabilité de saut s'exprime par :

$$p = v_{ph} \exp(-2 R - W/kT) = v_{ph} \exp\left(-2 R - \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F) kT}\right) \quad (\text{VII.14})$$

où v_{ph} est une fréquence de phonons et -1 est le paramètre délimitant l'extension spatiale des fonctions d'ondes associées à chaque état localisé.

Elle sera maximale lorsque l'exposant est minimum, soit pour :

$$R = \left(\frac{9}{8\pi N(E_F) kT} \right)^{1/4} \quad (\text{VII.15})$$

en utilisant la relation d'EINSTEIN :

$$\mu = e \frac{D}{kT} \quad \text{avec } D = p \frac{R^2}{6} = \text{constante de diffusion}$$

et e charge de l'électron

On peut écrire :

$$\sigma = 1/6 e^2 p R^2 N(E_F) \quad (\text{VII.16})$$

soit encore $\sigma = \sigma_0(T) \exp(-A/T^{1/4})$

$$\text{avec } \sigma_0(T) = \frac{e^2}{2(8\pi)^{1/2} v_{ph}} \frac{N(E_F)^{1/2}}{(kT)^{1/2}} \quad (\text{VII.17})$$

$$\text{et } A = 2.1 \left(\frac{3}{kN(E_F)} \right)^{1/4} \quad (\text{VII.18})$$

Il faut remarquer cependant que d'autres valeurs des facteurs A et $\sigma_0(T)$ ont été obtenues par différents auteurs [14].

- d - Conclusions et remarques

1) L'existence des divers modèles de conduction dépend de la température. La figure VII.7 donne une représentation schématique de l'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température et permet de déterminer les zones de prédominance de chacun des modes de conduction. La pente représente l'énergie d'activation du mécanisme considéré.

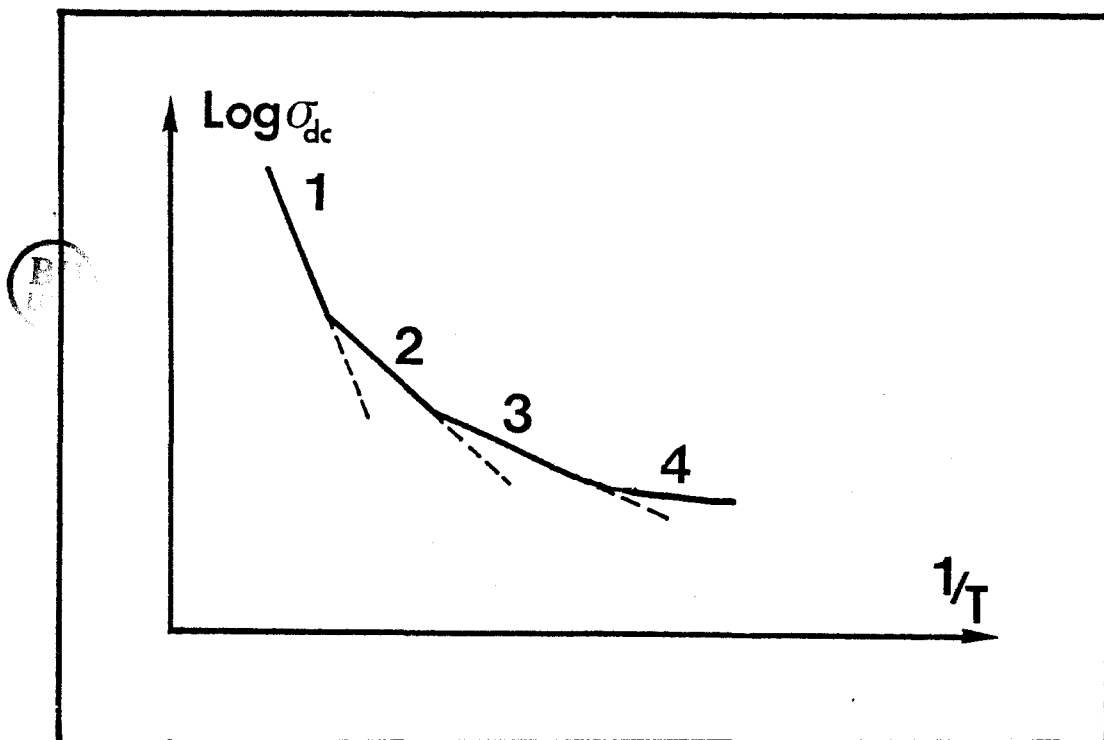


Figure VII.7

- (1) : conduction dans les états délocalisés
- (2) : conduction dans les queues de bande
- (3) : saut au plus proche voisin au niveau de Fermi
- (4) : saut à distance variable.

2) En utilisant des simulations numériques basées sur l'extension de l'approximation par paire, SUMMERFIELD et BUTTCHER [15] ont donné une estimation du domaine d'applicabilité du module du saut à distance variable. Ils donnent la condition suivante :

$$\frac{A}{T^{1/4}} (T_0/T)^{1/4} > 10 \quad (\text{VII.19})$$

L'utilisation d'un tel modèle à la température ambiante nécessite donc $T_0 > 10^7$ [16].

3) La théorie de la percolation [17] appliquée à ces matériaux donne des évolutions de la conductivité statique en $\exp - (T_0/T)^{1/4}$. Mais le facteur pré-exponentiel est plus difficile à déterminer du fait même que les échantillons macroscopiques ont plusieurs chemins et conductances critiques [18].

III.1.2. Interprétation des résultats expérimentaux

a - régime activé

Nous avons tracé sur la figure VII.8. Les variations de σ_{dc} en échelle logarithmique en fonction de $1/T$. Cette représentation permet de définir une énergie d'activation au moins dans la région des hautes températures, où $\log \sigma = f(1/T)$ est linéaire. En basses températures, la courbe s'écarte d'une droite et on n'a plus un régime activé.

L'énergie d'activation du régime haute température peut être évaluée à 0,25 eV.

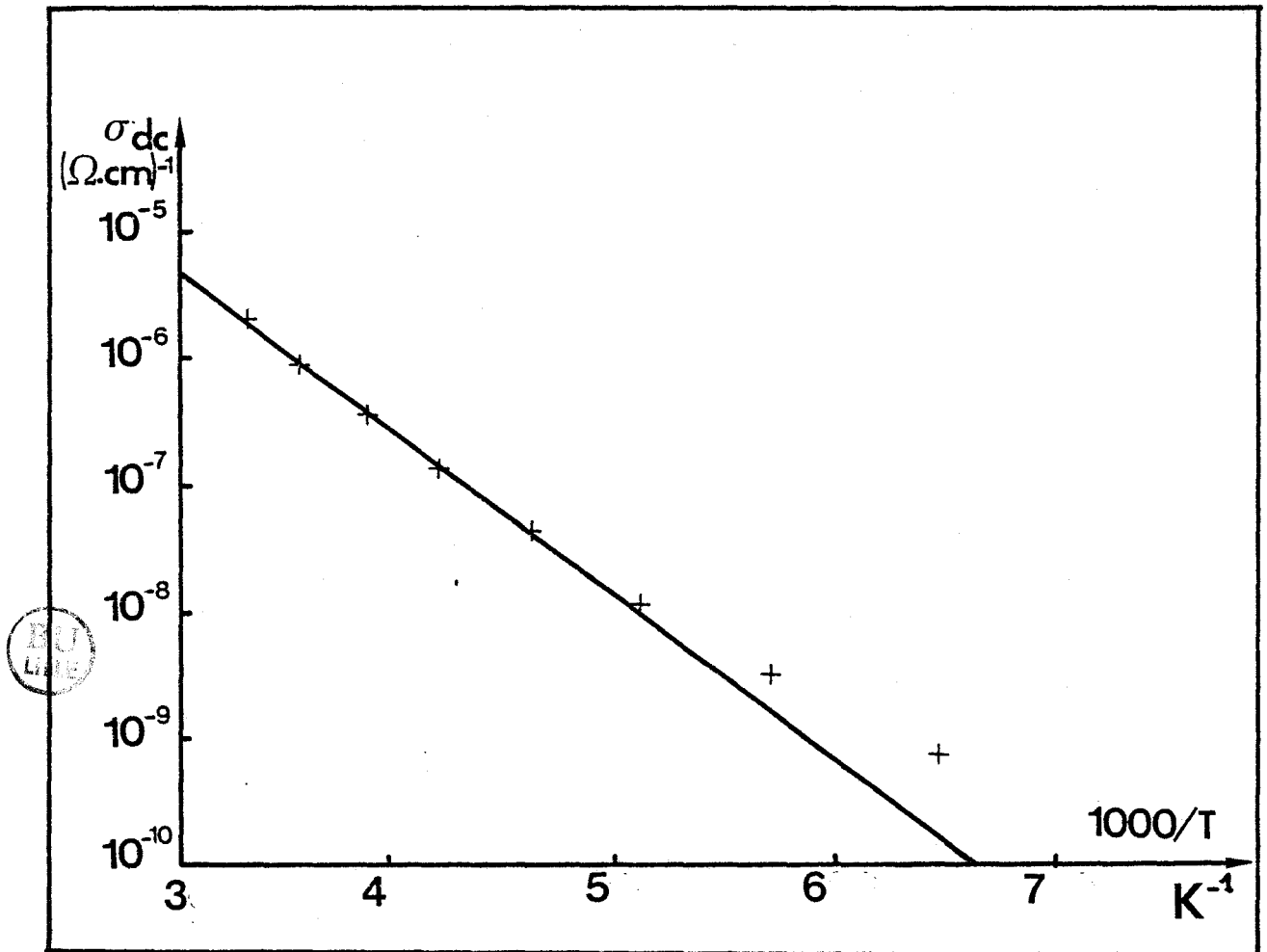


FIGURE VII.8

Conductivité statique du Polymethylthiophène
en fonction de l'inverse de la température

- + Points expérimentaux
- Droite donnant l'énergie d'activation

Elle serait caractéristique du processus de conduction par saut au plus proche voisin et donnerait la hauteur de barrière moyenne entre sites voisins.

Un tel comportement a été observé dans la quasi-totalité des échantillons étudiés. Dans le tableau VII.1. nous donnons les résultats se rapportant à certains échantillons. La valeur de l'énergie d'activation est d'autant plus faible que la conductivité (c'est à dire le dopage) est importante.

Matériau	PMeT	3 P I ₂	P T	3P-AsF ₅	PPy
$\sigma_{dc}(20^{\circ}\text{C})$ (Ωcm) ⁻¹	$1,9 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	10^{-4}	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$
Energie d'activation (eV)	0,26	0,3	0,21	0,15	0,12

Tableau VII.1

b - Régime de saut à distance variable

Pour préciser le type de loi régissant la partie non linéaire de la figure VII.8, nous avons tracé l'évolution de σ en fonction de $1/T^{1/4}$. La courbe ainsi obtenue est représentée sur la figure VII.9. Elle montre un bon accord avec la loi $\log \sigma = K T^{-1/4}$ dans toute la gamme de température.

L'utilisation du modèle de saut à distance variable semble convenir. Le calcul de certains paramètres peut être entrepris.

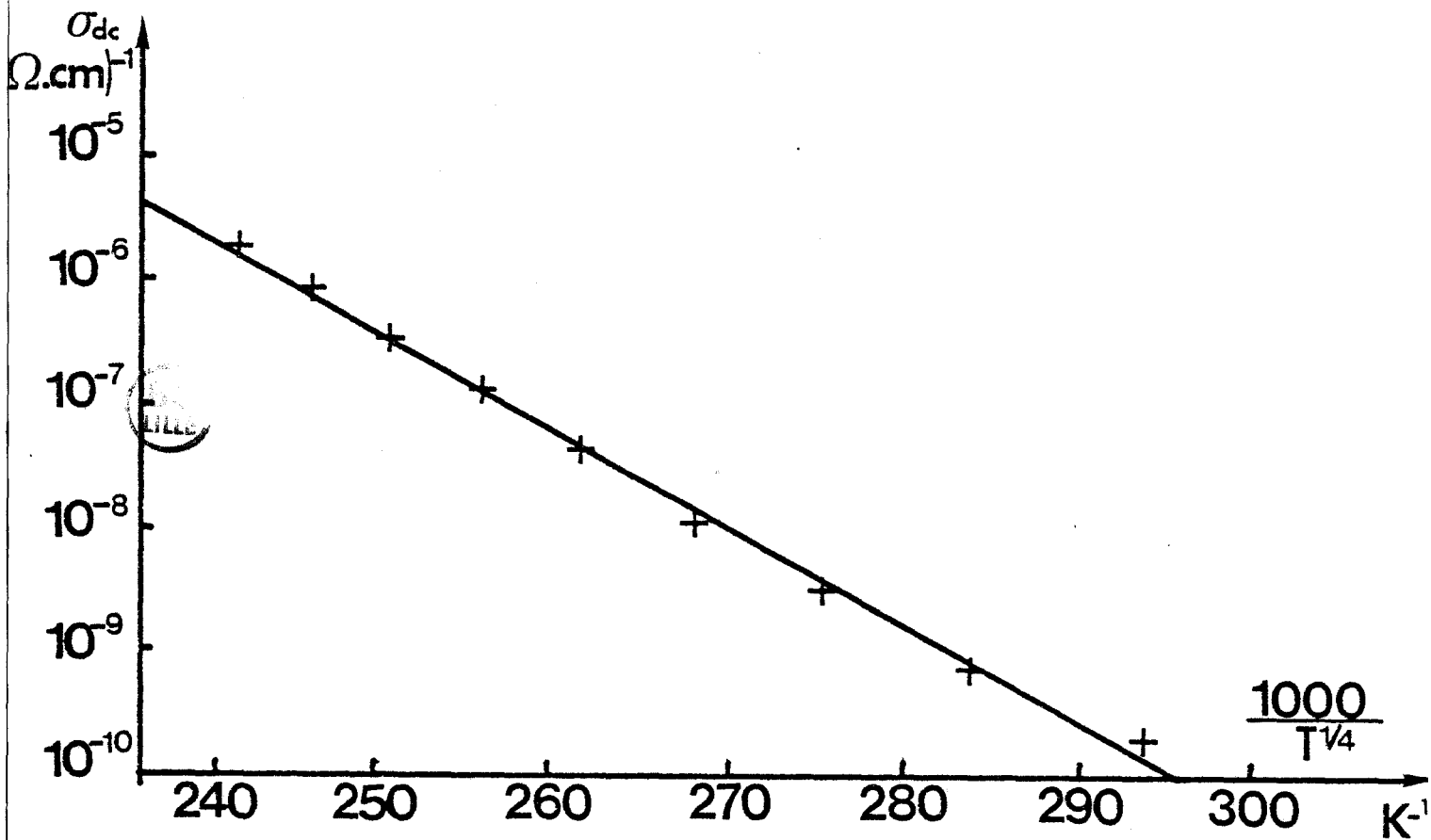


FIGURE VII.9

Conductivité statique du Polymethylthiophene
en fonction de $T^{-1/4}$

+ Points expérimentaux

— Droite en $T^{-1/4}$

La pente de $\log \sigma = f(T^{-1/4})$ vaut selon la loi de MOTT :

$$A = 19,4 \cdot \left[\frac{\alpha^3}{K N_{EF}} \right]^{1/4} \quad (\text{VII.20})$$

où α est la décroissance de la fonction d'onde et N_{EF} la densité d'états au niveau de Fermi. Une application numérique peut être faite en prenant $\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$ comme valeur moyenne de la longueur de localisation de la fonction d'onde. On obtient alors une valeur acceptable pour la densité d'états au niveau de Fermi.

Signalons cependant que l'utilisation du coefficient pré-exponentiel $\sigma_0(T)$ de la conductivité (relation VII.17) comme deuxième équation permet en principe de calculer la valeur de l'extension spatiale α^{-1} [19]. Son utilisation donne pour la plupart des échantillons peu dopés des valeurs inacceptables. D'autres auteurs [20] sont arrivés aux mêmes conclusions concernant des échantillons de polyparaphénylène et en utilisant la technique des quatre pointes. Plusieurs raisons pourraient être à l'origine de cette incompatibilité des résultats :

- la valeur du facteur préexponentiel est obtenue par extrapolation vers les températures infinies ($T^{-1/4} \rightarrow 0$). La gamme de température que nous sommes capables d'explorer est à cet égard trop étroite. L'erreur introduite par l'extrapolation est, de ce fait, certainement importante.

- malgré la grande valeur de T_0 autorisant l'utilisation du modèle de saut à distance variable $(T_0/T)^{1/4} > 10$ dans toute la gamme de température [16], ce modèle ne donne en fait des résultats corrects que lorsque les températures sont basses.

- la densité d'états est supposée constante autour du niveau de Fermi. Cette hypothèse a d'ailleurs donné souvent des valeurs invraisemblables pour N_{EF} et α dans le cas des semiconducteurs amorphes.



Le saut de l'électron l'entraîne généralement vers un état d'énergie différent du niveau de Fermi. Pour tenir compte de cet effet, certains auteurs ont supposé la densité d'état non constante au niveau de Fermi. POLLAK et ORTUNO [21] ont pris une variation exponentielle de $N(E_F)$ autour du niveau de Fermi et ont pu retrouver des valeurs plus réalistes pour la constante décroissance spatiale et la densité d'états au niveau de Fermi. Il ne serait, par conséquent, pas impossible que la forme de la densité d'états au niveau de Fermi soit suffisamment différente de celle, supposée constante dans notre cas. Cette hypothèse a d'ailleurs été utilisée par EHINGER et SUMMERFIELD [16] dans le cas du polyacétyle. Elle leur a permis, à l'aide de méthode numérique, d'expliquer la variation de la conductivité statique en fonction de la température [22].

III.2. REGIME DYNAMIQUE

III.2.1. Présentation des modèles

- a - Généralités

Dans les modèles de saut, les sites entre lesquels les électrons peuvent se déplacer sont associés par paires [6]. Chacune des paires est caractérisée par un temps de relaxation τ . Le désordre dans les polymères électroactifs entraîne une large distribution des temps de relaxation des paires de sites (variations de plusieurs ordres de grandeur).

A une pulsation donnée ω du champ électrique, les pertes (partie réelle de la conductivité complexe) sont liées principalement aux paires dont le temps de relaxation est tel que $\omega\tau = 1$. Ceci se traduit par une variation de la conductivité en fonction de la fréquence.

Considérons une paire d'états i et j distants de R_{ij} , ayant une énergie moyenne E_{ij} et séparés d'une énergie Δ_{ij} (Figure VII.10).

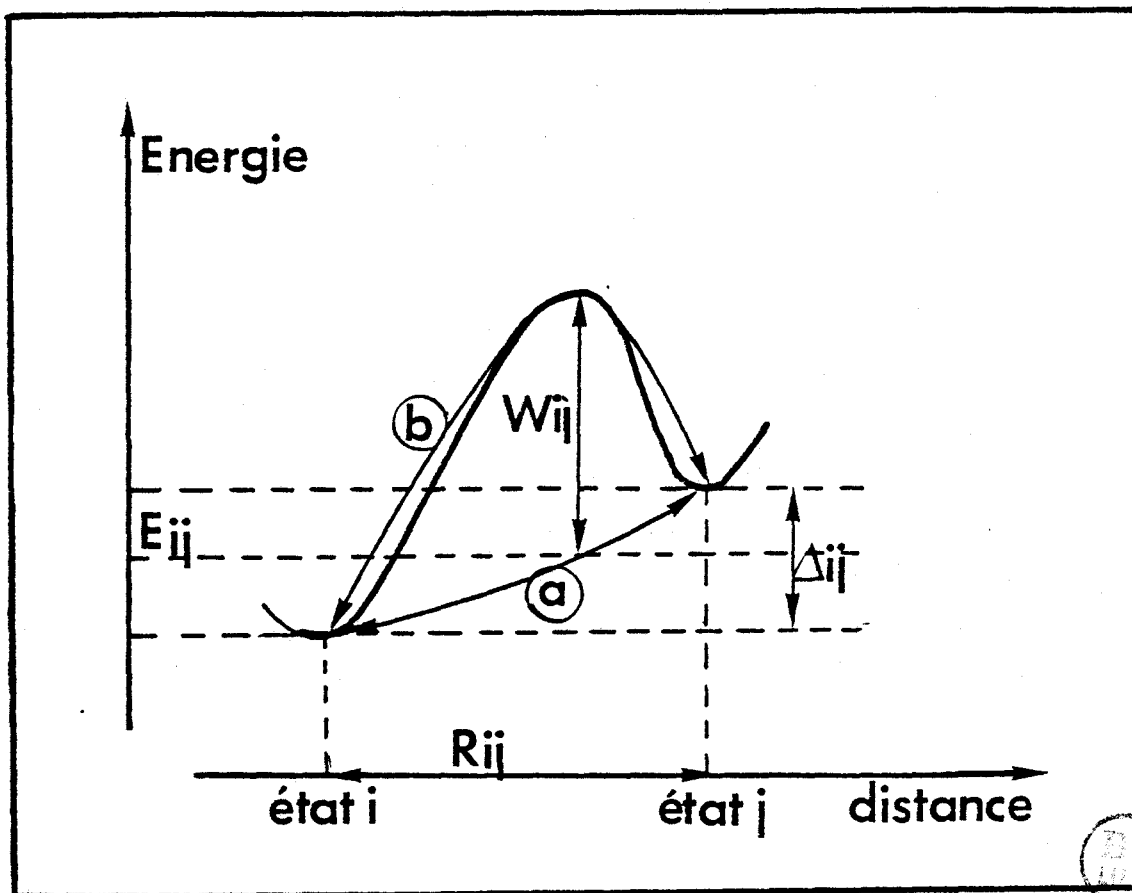


Figure VII.10

Pour aller de l'état i à l'état j, un électron peut sauter soit par effet tunnel (chemin (a)) soit en passant par-dessus la barrière de potentiel séparant les deux états (chemin (b)), le saut pouvant être accompagné d'une déformation du réseau et la formation d'un polaron.

Au repos, la probabilité d'occupation du site i et celle du site j de la paire ij est gouvernée par la différence d'énergie Δ_{ij} . L'application d'un champ électrique \mathcal{E} modifie la valeur de Δ_{ij} d'une quantité $e \mathcal{E} R_{ij}$ où R_{ij} représente la distance entre les deux sites et e la charge d'électron. La probabilité d'occupation de chacun des sites se trouve ainsi modifiée et il y a déplacement de charges et donc courant électrique.

Quand un champ électrique est appliqué, la paire ij contribue à la conductivité dynamique de façon simple [6] :

$$\sigma(\omega) \text{ paire } ij \sim R^2_{ij} \omega \frac{\omega \tau_{ij}}{1 + (\omega \tau_{ij})^2} \quad (*) \quad (\text{VII.21})$$

où ω est la pulsation

R_{ij} distance intersite de la paire ij

τ_{ij} temps de relaxation de la paire ij

Si N est le nombre de paires par unité de volume, régulièrement distribué dans l'espace, le nombre de site d'accueil pour un électron à une distance R est donné par :

$$N \cdot 4\pi R^2 dR$$

La conductivité s'écrit alors :

$$\sigma(\omega) \sim N \omega \int_0^{\infty} R^4 \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} dR \quad (\text{VII.22})$$

La dépendance en fréquence de la conductivité est essentiellement gouvernée par le terme en R^4 et le choix du temps de relaxation.

Plusieurs modèles ont été développés pour expliquer des résultats expérimentaux obtenus sur des matériaux désordonnés. Nous en développons les deux les plus couramment utilisés.

b - Saut par effet Tunnel

Dans ce cas, seule la distance intersite intervient dans le temps de relaxation [23] :

(*) le signe \sim indique "proportionnel à"

$$\frac{1}{\tau} = \nu_{ph} \cdot e^{-2\alpha R} \quad (\text{VII.23})$$

où ν_{ph} est une fréquence de phonons, α^{-1} paramètre délimitant l'extension spatiale des fonctions d'ondes associées à chaque état localisé.

A une fréquence donnée, seules les paires formées de centres séparés par une distance R_{ω} telle que $\omega \tau = 1$ contribuent efficacement à la conductivité.

AUSTIN et MOTT ont calculé cette valeur [24] :

$$R_{\omega} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right) \quad (\text{VII.24})$$

La conductivité dynamique s'écrit dans ce cas :

$$\sigma(\omega) = C e^2 k T (N(E_F))^2 \alpha^{-5} \omega \left(\ln \frac{\nu_{ph}}{\omega} \right)^4 \quad (\text{VII.25})$$

où C est une constante prenant la valeur $\pi/3$ chez AUSTIN et MOTT [24] et $\pi^2/96$ chez POLLAK [25].

Dans ce cas, la conductivité varie selon une loi du type ω^s avec :

$$s = 1 - \frac{4}{\ln \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right)} \quad (\text{VII.26})$$

Deux remarques importantes peuvent être faites à propos de ce modèle :

- la pente s de $\log \sigma = f(\log \omega)$ est indépendante de la température, les variations de ν_{ph} en fonction la température pouvant être négligées.

- A une fréquence donnée, l'amplitude de la conductivité dynamique est proportionnelle à la température. $\sigma_{ac} \sim k T$ lorsque l'on ne tient compte que des états localisés au niveau de Fermi. Ce choix est d'ailleurs justifié par le fait qu'il donne une évolution en $T^{-1/4}$ de la conductivité continue [10].

c - Saut au-dessus d'une barrière de potentiel

Pour expliquer les variations de s en fonction de la température, observées dans plusieurs matériaux et en particulier les verres chalcogenures, ELIOTT [26] a utilisé un modèle de saut à distance variable où l'électron ne passe plus d'un site à l'autre par effet Tunnel mais par-dessus une barrière de potentiel (chemin (b) de la figure VII.10). Ce modèle a été introduit par PIKE [27].

Dans ce modèle, l'énergie séparant les deux sites i et j est corrélée à la distance les séparant (si les sites sont assez rapprochés) selon l'expression (voir figure VII.11) :

$$W = W_m - \frac{e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon R_{ij}} \quad (\text{VII.27})$$

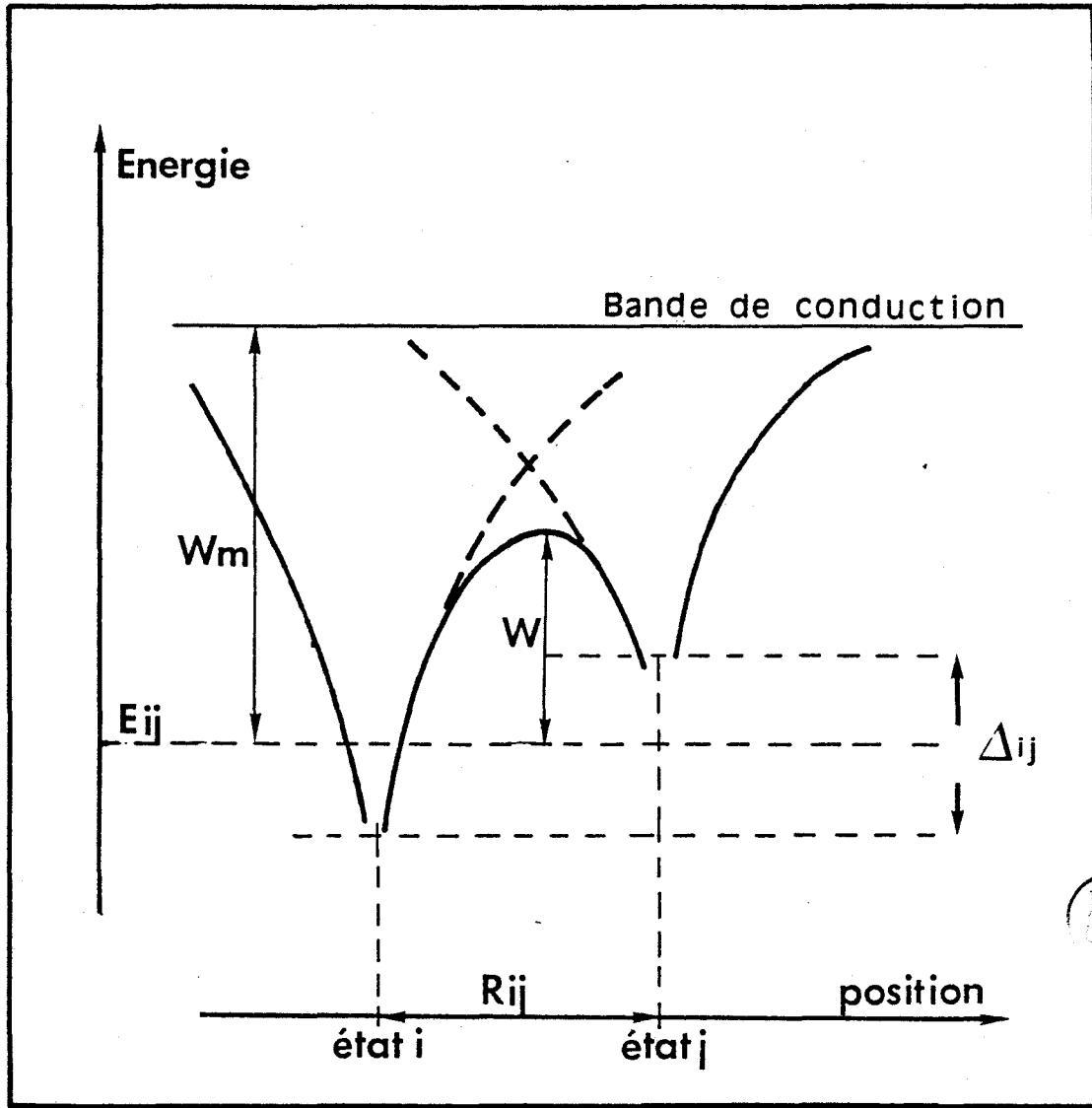


Figure VII.11

Δ_{ij} : différence d'énergie
entre les sites i et j

W_m : énergie nécessaire pour
exciter l'électron de
l'état i à la bande de
conduction (énergie néces-
saire pour arracher
l'électron de son site)

W : hauteur de barrière que
l'électron doit vaincre
pour passer de l'état i
à l'état j.

Le temps de relaxation de la paire ne dépend plus de la distance mais uniquement de la hauteur de barrière. Il peut s'écrire :

$$\tau = \tau_0 e^{W/k T} \quad (\text{VII.28})$$

où τ_0 est de l'ordre d'une période de vibration atomique. La polarisation d'une telle paire a été calculée par POLLAK et GEBALLE [6] :

$$\alpha = \frac{e^2 R_{ij}^2}{6 k T \cosh^2 \left(\frac{\Delta_{ij}}{2 k T} \right)} \quad (\text{VII.29})$$

ce qui donne pour la conductivité dynamique l'expression :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^3}{24} N^2 \epsilon \cdot \epsilon_0 \omega R_{\omega}^6 \quad (\text{VII.30})$$

où R_{ω} est la distance moyenne entre sites participant effectivement à la conductivité, c'est à dire ayant un temps de relaxation tel que $\omega \tau = 1$. R_{ω} est aisément obtenue à partir de la relation (VII.27) :

$$R_{\omega} = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 (W_M - W)} = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 (W_M + kT \ln \omega \tau_0)} \quad (\text{VII.31})$$

en remplaçant R_{ω} par sa valeur dans (VII.30) on obtient :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^3}{24} N^2 \epsilon \epsilon_0 \left(\frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0} \right)^6 \frac{\omega}{(W_M + kT \ln \omega \tau_0)^6} \quad (\text{VII.32})$$

La relation (VII.32) peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma(\omega) = \omega^S \text{ avec :}$$

$$s = 1 - \frac{6 kT}{W_M + kT \ln \omega \tau_0} \quad (\text{VII.33})$$

Le paramètre s prend donc des valeurs inférieures à l'unité et est variable avec la température. Le sens de cette variation est donné par la relation :

$$\frac{ds}{dT} = - \frac{6 k W_M}{(W_M + kT \ln \omega \tau_0)^2} < 0 \quad (\text{VII.34})$$

La relation (VII.34) montre que la pente s varie en sens opposé de la température. En particulier s croît lorsque la température décroît.

Par ailleurs, l'amplitude de la conductivité dynamique varie avec la température. Pour préciser le sens de cette évolution, on peut écrire selon la relation (VII.32)

$$\log \sigma = A - 6 \log (W_M + kT \ln \omega \tau_0) \quad (\text{VII.35})$$

Soit en dérivant (VII.35) par rapport à la température :

$$\frac{d \log \sigma}{dT} = - \frac{6 k \ln \omega \tau_0}{(W_M + kT \ln \omega \tau_0)} \quad (\text{VII.36})$$

Comme $\omega \ll 1/\tau_0$ dans le domaine de fréquences considéré, on peut conclure que :

$$\frac{d \log \sigma}{dT} > 0$$

Pour de faibles barrières de potentiel ($W \ll W_M$), la relation (VII.32) s'écrit après linéarisation de $R^{\delta\omega}$:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^3}{24} N^2 (\epsilon \epsilon_0) \left(\frac{e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon W_M} \right)^6 \frac{\omega^s}{\tau_0^\beta} \quad (\text{VII.37})$$

avec $\beta = \frac{6 kT}{W_M}$

et $s = 1 - \beta = 1 - \frac{6 kT}{W_M}$ (VII.38)

La valeur de W_M peut être déduite aisément de la relation (VII.38) en considérant la variation de s en fonction de la température :

$$\frac{ds}{dT} = - \frac{6k}{W_M} \quad (\text{VII.39})$$

De même, lorsque $W \ll W_M$, la relation (VII.36) s'écrit :

$$\frac{d \log \sigma}{dT} = - \frac{6k}{W_M} \ln \omega \tau_0 = p \quad (\text{VII.40})$$

A une fréquence donnée $\log \sigma = f(T)$ est une droite dont la pente p permet de calculer W_M .

III.2.2. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La conductivité dynamique est obtenue par soustraction de la conductivité statique à partir de la conductivité totale :

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = \sigma_{total}(\omega, T) - \sigma_{dc}(T)$$

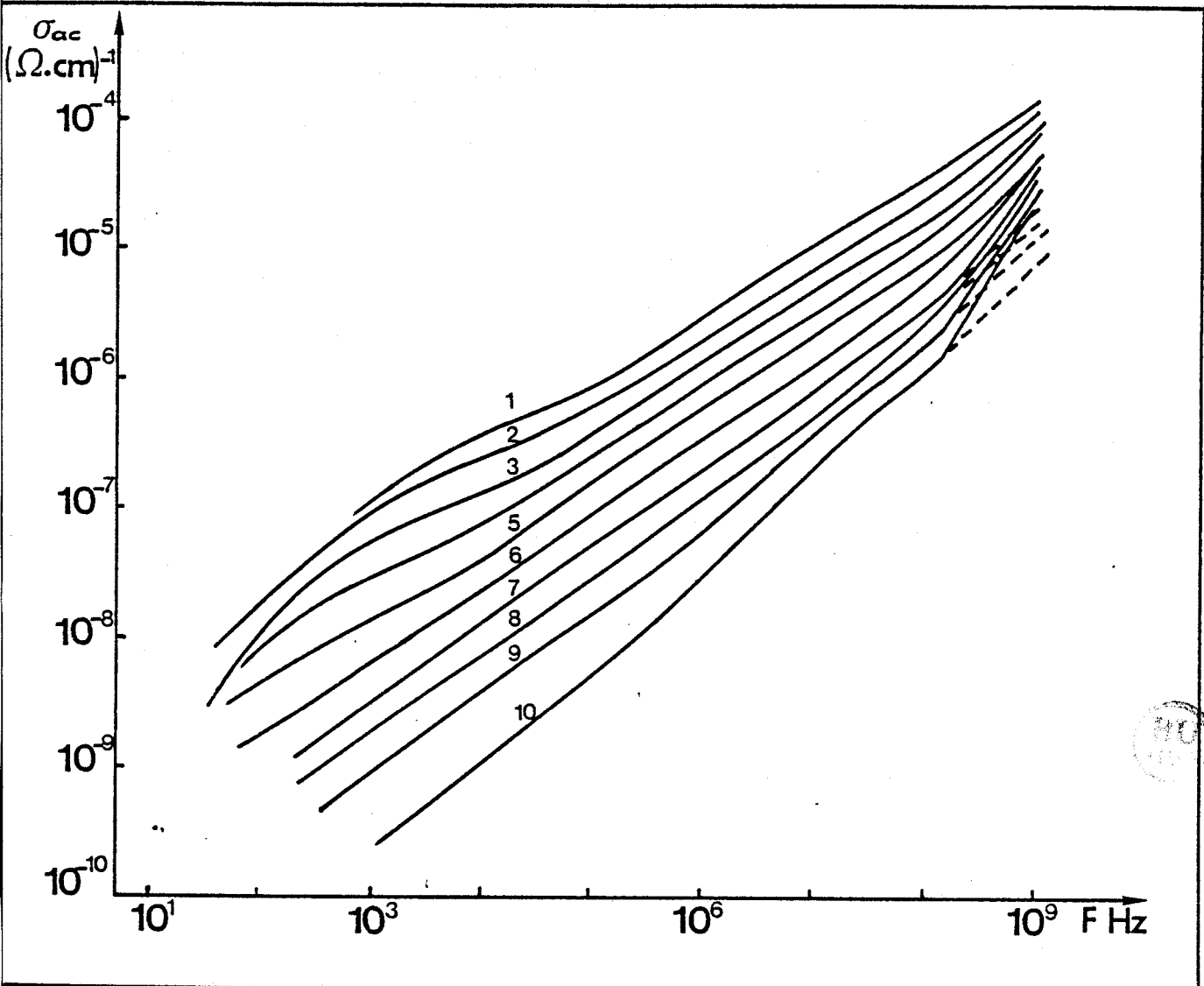


FIGURE VII.12

Conductivité dynamique d'un échantillon de polyméthylthiophène (PMet B1) en fonction de la fréquence à différentes températures :

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. $T = 20^\circ\text{C}$ | 6. $T = - 80^\circ\text{C}$ |
| 2. $T = 0^\circ\text{C}$ | 7. $T = - 100^\circ\text{C}$ |
| 3. $T = - 20^\circ\text{C}$ | 8. $T = - 140^\circ\text{C}$ |
| 4. $T = - 40^\circ\text{C}$ | 9. $T = - 170^\circ\text{C}$ |
| 5. $T = - 60^\circ\text{C}$ | 10. $T = - 196^\circ\text{C}$ |

——— RESULTATS BRUTS
- - - - APRES SOUSTRACTION DE L'EFFET D'UNE
RESISTANCE SERIE ($R_s = 0,4 \Omega$)

Sur la figure (VII.12), nous présentons l'allure de la conductivité dynamique présentée par l'échantillon PMeT en fonction de la fréquence pour des températures allant de l'ambiante à l'azote liquide.

Pour toutes les températures, on observe une variation en ω^s de la conductivité dynamique. A une température donnée la pente s est constante sur une large gamme de fréquences ($10 \text{ KHz} < f < 1 \text{ GHz}$). Sa valeur varie avec la température entre 0,5 et 0,7. L'interprétation la plus complète possible de la conductivité dynamique est à notre avis très importante : pour deux raisons principales :

- elle est moins sensible aux effets de contact

- elle est originale, la plupart des auteurs ne l'ont faite que sur peu de points de mesures et de façon très qualitative. De plus, elle a rarement été étendue à la région des microondes.

a - Modèle de saut par effet Tunnel

Pour confronter nos résultats avec ce modèle, nous allons considérer séparément la pente s et l'amplitude de la conductivité.

* Pente s

D'après la relation (VII.24), la pente s dépend de la pulsation du champ électrique et de la fréquence de phonons. Un calcul de la fréquence de phonons qui permet d'obtenir une pente s de 0,5 à la fréquence moyenne de 1 MHz donne $\nu_{\text{ph}} \sim 2 \cdot 10^{10}$. Nous avons tracé (figure VII.13) l'évolution de s en fonction de la fréquence pour une telle valeur de la fréquence de phonons. Cette courbe montre que, dans ce cas, le modèle de sauts par phonons prévoit une forte variation de la pente s avec la fréquence. Cette variation est d'autant plus brutale que la fréquence est élevée. Sur la même figure, nous avons

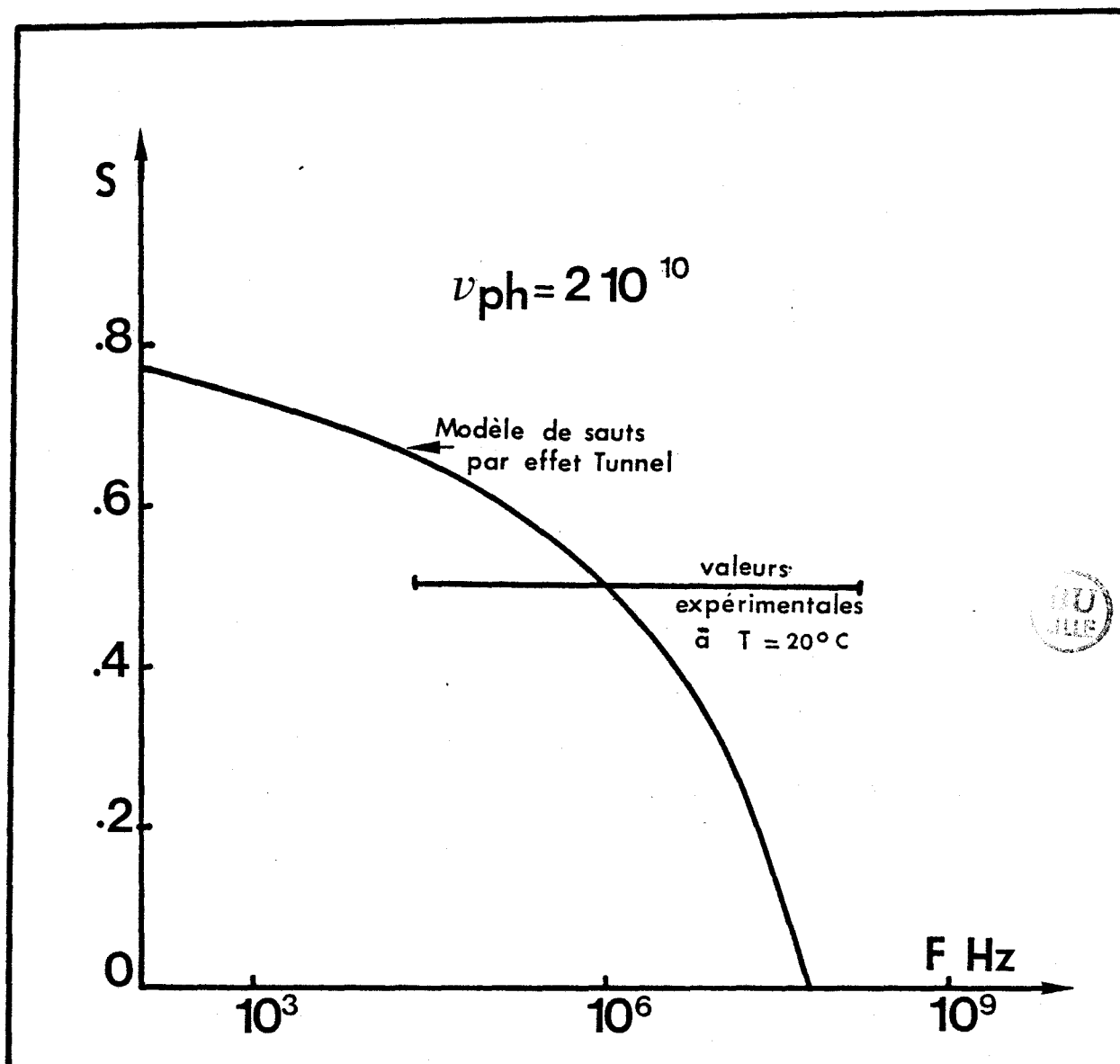


FIGURE VII.13

reporté la valeur expérimentale de la pente s en fonction de la fréquence qui est pratiquement constante. Nous avons ainsi un argument net pour rejeter le modèle de saut par effet Tunnel.

Le deuxième argument vient du fait que la pente s varie expérimentalement en fonction de la température entre les valeurs 0,5 et 0,7. Cette variation n'est pas prévue par le modèle de saut par effet Tunnel.

* Amplitude de la conductivité dynamique

Considérons l'évolution de la conductivité dynamique, à une fréquence donnée, en fonction de la température. Sur la figure VII.14 nous avons représenté $\sigma_{ac} = f(T)$ pour une fréquence de 55 MHz. Cette figure montre que l'évolution de la conductivité dynamique en fonction de la température n'est pas linéaire contrairement à ce que prévoit le modèle de sauts par effet Tunnel.

* Conclusion

Le modèle de saut par effet Tunnel n'explique ni l'évolution en fonction de la fréquence de la conductivité dynamique à une température donnée, ni son évolution en fonction de la température par le polyméthylthiophène.

b - Modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel

Comme pour le modèle précédent, nous allons considérer séparément l'évolution de la pente de $\sigma = f(\omega)$ en échelle log-log et celle de l'amplitude de la conductivité dynamique.

* Pente s

Expérimentalement, on obtient une variation de la pente en

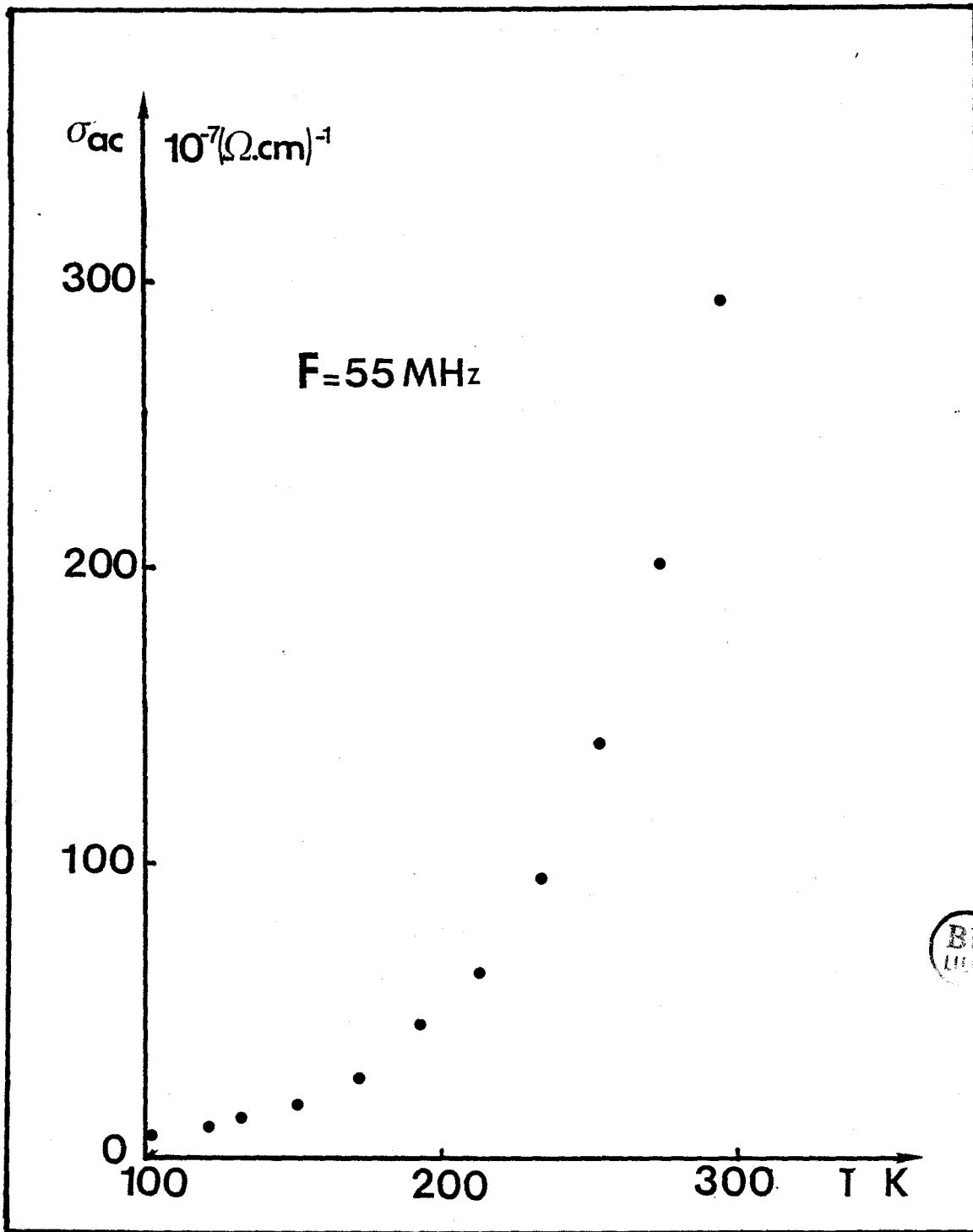


FIGURE VII.14

fonction de la température. La pente s varie de 0,5 à 0,7 lorsque la température varie de l'ambiante à l'azote liquide.

La courbe représentant $s = f(T)$ est donnée sur la figure VII.15. On remarque d'après cette courbe que la pente s croît lorsque la température décroît. Cette évolution est conforme à celle prévue par le modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel.

Ce modèle explique qualitativement l'évolution de s en fonction de la température.

Dans ce modèle, W_M représente l'énergie d'ionisation moyenne de l'électron piégé par les impuretés. Le calcul de ce paramètre à partir de l'évolution de s en fonction de la température donnerait selon la relation VII.39 une valeur de $W_M \approx 0,92$ eV. Il correspond approximativement à la moitié du gap du polyméthylthiophène qui est de l'ordre de 2 eV.

* Amplitude de la conductivité dynamique : σ_{ac}

Comme nous l'avons remarqué sur la figure VII.12, la conductivité dynamique varie en fonction de la température et de la fréquence.

Sur la figure VII.16, nous avons tracé l'évolution de σ_{ac} en fonction de la température pour différentes fréquences. A une fréquence donnée, la conductivité dynamique varie selon une loi du type :

$$\log \sigma = p T + b$$

Cette évolution est conforme, en première approximation, à celle prévue par le modèle (relation VII.40). La pente de $\log \sigma_{ac} = f(T)$ diminue lorsque la fréquence augmente.

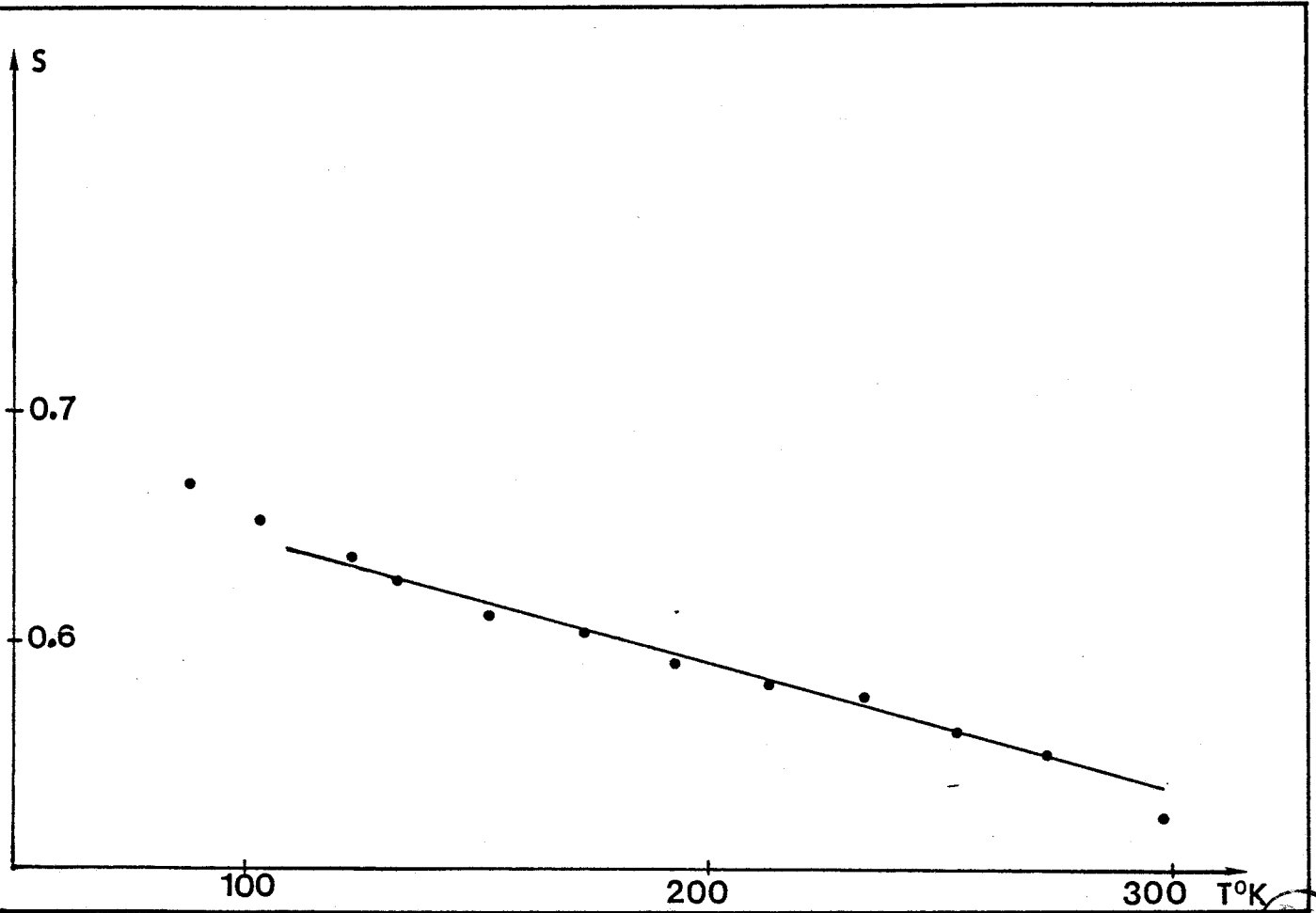


FIGURE VII.15

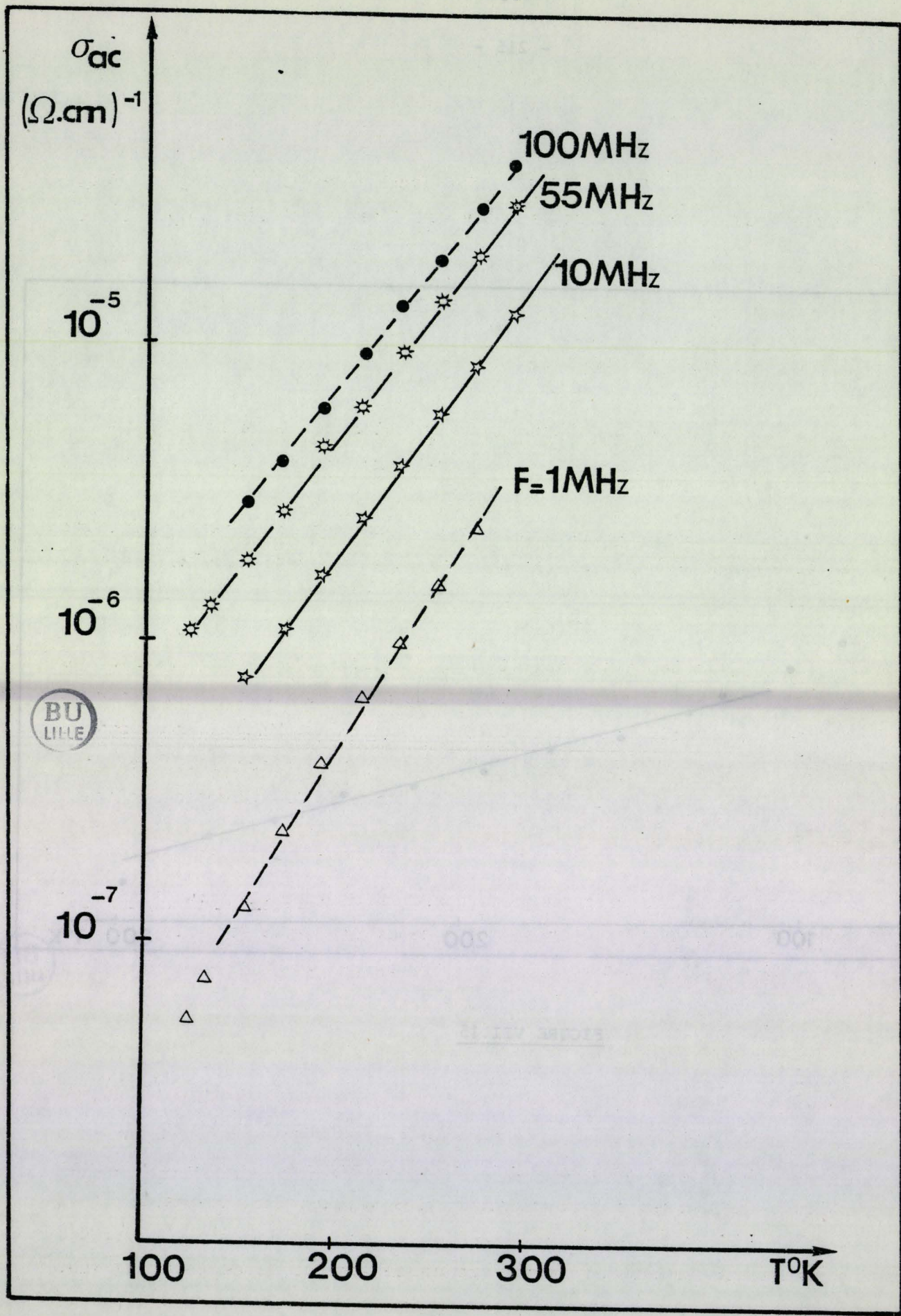


FIGURE VII.16

Sur la figure VII.17, nous avons tracé $p = f(\log \omega)$. Cette courbe est une droite dont la pente est directement liée à W_M selon la relation :

$$\frac{dp}{d(\ln \omega)} = - \frac{6k}{W_M} \quad (\text{VII.41})$$

Cette relation permet de calculer d'une deuxième façon la valeur de W_M . On trouve pour le polyméthylthiophène, $W_M = 1,10$ eV.

Il faut remarquer que cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue à partir de la pente s , mais reste du même ordre de grandeur.

Dans la relation (VII.37), l'utilisation de la valeur de W_M ainsi calculée et de la pente s obtenue expérimentalement permet d'obtenir une valeur satisfaisante de la densité d'états au niveau de Fermi. On obtient $N_{EF} = 10^{18}$ états/cm³. Cette valeur est légèrement supérieure à celle calculée à partir du modèle de conduction par saut à distance variable.

Le modèle vérifie donc qualitativement à la fois les évolutions de la conductivité en fonction de la fréquence et de la température. Il permet de donner un ordre de grandeur de l'énergie W_M .

Remarque :

L'utilisation de la valeur W_M obtenue à partir des évolutions de s et de σ en fonction de la température dans la relation (VII.38) ne permet pas de retrouver les valeurs expérimentales de la pente s . L'approximation $W \ll W_M$ faite lors des calculs analytiques pourrait être l'une des raisons de ce désaccord. De ce point de vue, le modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel devrait être amélioré.

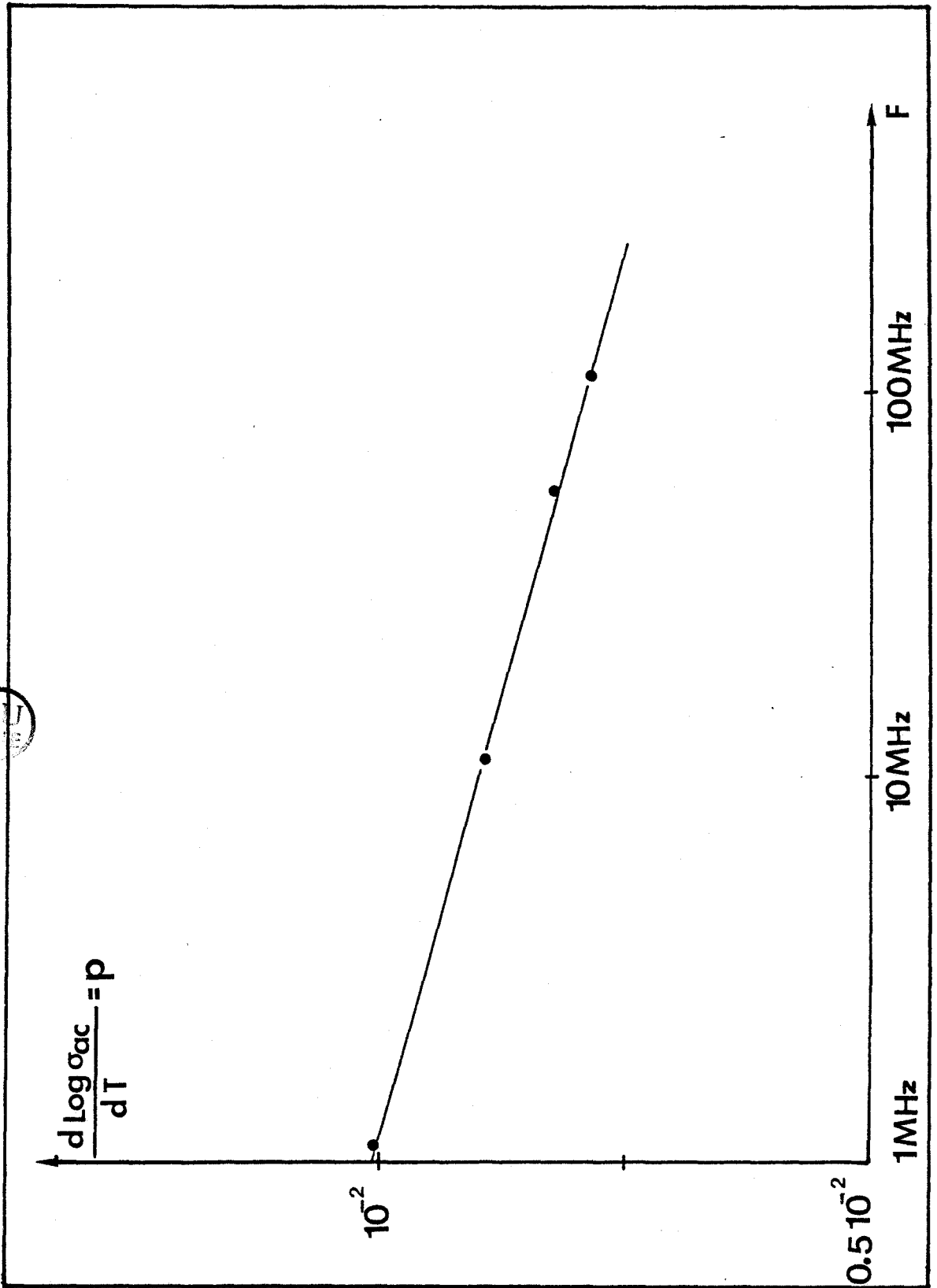


FIGURE VII.17

IV - CONCLUSION ET AUTRES MODELES

Dans ce chapitre, nous avons montré clairement que certains modèles de conduction ne peuvent expliquer les résultats obtenus sur la conduction électrique dans les polymères électroactifs.

- le comportement critique du modèle des mélanges de milieux conducteur et isolant nous a permis de l'écartier aisément. Dans ces matériaux, l'hypothèse de zones métalliques séparées par des régions isolantes (au niveau de la fibrille) ne peut être retenue.

- le deuxième modèle de conduction envisagé est celui de KIVELSON. Ce modèle basé sur la conduction par polarons mobiles ne semble pas convenir pour expliquer nos résultats. Ce fait a été clairement établi principalement grâce aux résultats obtenus dans la région du gigahertz. Ce résultat est original.

- le dernier modèle considéré est celui des sauts de charges. Dans ce cas, nous avons montré que ces sauts s'effectuent entre états localisés spatialement fixes (défauts immobiles).

Pour préciser le mode de saut entre les états, nous avons considéré les deux principaux modes : le saut par effet Tunnel et le saut au-dessus d'une barrière de potentiel. Le saut par effet Tunnel ne permet pas d'expliquer à lui seul l'évolution de la pente s et du module de la conductivité dynamique en fonction de la fréquence et de la température. Pour cette raison, il n'a pu être retenu. Au contraire, le mode de saut au-dessus d'une barrière de potentiel permet d'expliquer les évolutions de la pente s et de la conductivité dynamique en fonction de la température, sans pour autant donner des valeurs satisfaisantes de la valeur de la pente s . L'énergie nécessaire à un électron pour participer à la conduction, calculée de deux façons, est de l'ordre de la moitié du gap.

Les modes de sauts s'avèrent difficiles à séparer surtout dans une gamme de température moyenne telle que celle dont on dispose.

La conduction de ces matériaux est certainement le résultat de plusieurs modes de saut : tunnel, saut au-dessus d'une barrière de potentiel. L'origine et la signification de cette barrière de potentiel combinent le désordre et les caractéristiques microscopiques du matériau.

Signalons un modèle développé par MORAGHAR et coauteurs [28] et basé sur la méthode de l'arbre de CAYLEY. Dans ce mode le numérique "self consistent", les auteurs considèrent le cas de sauts asymétriques entre les sites d'une partie d'états et arrivent à expliquer des évolutions du type de celle que nous avons observée. En particulier ils arrivent à exprimer le paramètre s (exposant de $\sigma \sim \omega^s$) à l'aide d'une relation fonction linéaire de la température :
 $s = 0,8 - aT$. Cette expression permettrait d'expliquer l'évolution et la valeur absolue du paramètre s que nous avons obtenu.

D'autres modèles des évolutions semblables à celles que nous avons observées. C'est le cas du modèle de PISTOULET [29] avec la profondeur de puits d'impureté variable. C'est par exemple le cas des modèles de simulation numérique de réseaux de résistances [30] ou celui de l'approximation de paire étendue [31]. Enfin une méthode telle que la théorie fractale devrait bien s'adapter à ces matériaux.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

- [1] * P.M. GRANT, M. KROUNBI,
Solid State Commun. 36, 291 (1980)
- * E.K. SICHEL, M.F. RUBNER, M.A. DRUY, J.I. GITTLEMAN,
S. BOZOWSKI,
Phys. Rev. B, 29, 12, 6716 (1984)
- [2] B.E. SPRINGETT,
Phys. Rev. Lett. 31, 24, 1463 (1973)
- [3] A.J. EPSTEIN, H. ROMMELMANN, H.
Synthetic Metals 9, 103 (1984)
- [4] S. KIVELSON
Phys. Rev. B, 25, 6, 3798 (1982)
- [5] W.P. SU, J.R. SCHRIEFFER, A.J. HEEGER,
Phys. Rev. B, 22, 4 (1980)
- [6] M. POLLAK, T.H. GEBALLE
Phys. Rev. 122, 6, 1742 (1961)
- [7] J.L. BREDAS, B.R. CHANCE, R. SILBEY
Phys. Rev. B, 26, 10, 5843 (1982)
- [8] H. STUBB, H. ISOLATO, P. KULSZEWICZ, C. BUDROWSKI,
J. PRZYLUKSKI, J. HOLMSTROM,
J. Phys. Colloq., C₃, 44, 737 (1984)
- [9] A.J. EPSTEIN, H. ROMMELMANN, M. ABKOWITZ, H.W. GIBSON,
Phys. Rev. Lett. 47, 21, 1549 (1981)
- [10] N.F. MOTT, E.A. DAVIS,
Electronic Processes in non crystalline materials,
Clarendon, Oxford, Second Ed. (1979)
- [11] P.W. ANDERSON,
Phys. Rev. 109, 1492 (1958)

- [12] N.F. MOTT,
Phil. Mag. 19, 835 (1969)

- [13] N.F. MOTT,
J. non Cryst. Solids 1, 1 (1968)

- [14] F.R. ALLEN, G.L. ADKINS,
Phil. Mag. 26, 1027 (1972)

- [15] S. SUMMERFIELD, P.N. BUTTCHER,
J. Phys. C : Solid State Phys. 15, 7003 (1982)

- [16] K. ENINGER, S. SUMMERFIELD, W. BAUHOFFER, S. ROTH
J. Phys. C. : Solid State Phys., 17, 3753 (1984)

- [17] M. POLLAK,
J. non Cryst. Sol., 11, 1 (1972)

- [18] * B.I. SHKLOVSKII, A.L. EFROS
Sov. Phys. JETP, 33, 468 (1971)

* G.E. PIKE, C.H. SEAGER,
Phys. Rev. 10, 1421

- [19] D.K. PAUL, S.S. MITRA,
Phys. Rev. B Lett. 31, 16, 1000 (1973)

- [20] J.Y. GOBLOT,
Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Rennes (1984)

- [21] M. ORTUNO, M. POLLAK,
Phil. Mag. B, 47, 6, L 93 (1983)

- [22] K. EHINGER, S. ROTH,
"Electronic properties of Polymers and related Compounds",
Ed. H. KUZMANY, M. MEHRING, S. ROTH, (Springer Verlag -
63 - (1985)

- [23] N.F. MOTT,
Adv. Phys. 15, 49 (1967)

- [24] I.G. AUSTIN, N.F. MOTT,
Adv. Phys. 18, 41 (1969)

- [25] M. POLLAK,
Phil. Mag. 23, 519 (1971)

- [26] S.R. ELLIOTT,
Phil. Mag. 36, 6, 1291 (1977)

- [27] G.E. PIKE,
Phys. Rev. B, 6, 1572 (1972)

- [28] B. HOVAGHAR, B. POHLLMANN, G.W. SAUER,
Phys. Stat. Sol. (b) 97, 533 (1980)

- [29] PISTOULET, F.M. ROCHE, S. ABDALLA,
Phys. Rev. B, 30, 10, 5987 (1984)

- [30] J.A. Mc INNES, P.N. BUTCHER,
Phil. Mag. B 39, 1 (1979)

- [31] S. SUMMERFIELD, P.N. BUTTCHER,
J. Phys. C. : Solid State Phys. 16, 295 (1983)

CONCLUSION

CONCLUSION

Les principaux objectifs de ce travail étaient d'une part la mise en oeuvre d'un dispositif de caractérisation dans le domaine du temps et d'autre part l'initialisation de l'étude expérimentale et théorique des polymères électroactifs par la mesure de la conductivité complexe.

Au terme de cette étude, et pour la première partie, un bilan peut être dressé en quatre points :

- Du point de vue expérimental, la mise au point d'un banc de spectroscopie temporelle (T.D.S.) a été menée à bien. Une solution originale est proposée pour déterminer l'origine des temps avec une précision de l'ordre de 0,2 ps. Cette solution utilise deux voies et nécessite l'adaptation du dispositif commercial. Un système d'acquisition rapide, piloté par ordinateur, permet d'effectuer en quelques dizaines de secondes la caractérisation de dipôles dans une gamme de temps comprise entre 50 picosecondes et 1 microseconde.

- Une méthode originale de dépouillement est proposée pour caractériser le matériau directement dans le domaine du temps. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

. Résolution de l'équation de convolution reliant la fonction réponse aux signaux incident et réfléchi sans hypothèse ni sur la forme des signaux ni sur les modes de relaxation du matériau.

. Utilisation de la même procédure numérique de résolution pour les structures à constantes localisées et à constantes réparties.

- Cette méthode a été utilisée pour caractériser de nombreux matériaux. En particulier, nous avons été les premiers à étendre l'utilisation de la spectroscopie temporelle à l'étude quantitative des phénomènes de relaxation dipolaire dans les cristaux liquides. Cette étude a été effectuée sur des échantillons orientés dans les deux directions de mesure respectivement parallèle et perpendiculaire

à l'axe optique. Elle est relative à une série de cyanostilbènes et avons montré que l'effet de la longueur de la chaîne alkyl sur les temps de relaxation était essentiellement stérique. Une comparaison entre des composés différents par la nature du noyau central a permis d'apprécier l'influence de celui-ci sur l'anisotropie statique et l'énergie d'activation dans la direction parallèle de mesure.

- La mise au point d'algorithmes permet d'exploiter les mesures de la spectroscopie temporelle dans le domaine fréquentiel, en particulier avec des méthodes différentielles. Ce type de dépouillement a été utilisé pour caractériser quelques polymères électroactifs.

Dans la deuxième partie de ce travail, consacrée à l'étude expérimentale et théorique des polymères électroactifs, plusieurs résultats significatifs ont été obtenus :

- Sur le plan expérimental, des cellules de mesure adaptées à l'étude des polymères électroactifs, ont été conçues et réalisées. La cellule "Pastille" permet de caractériser des matériaux se présentant sous forme de films ou de pastilles dans une gamme de fréquence allant du continu à 4 GHz. La cellule coaxiale permet d'étendre ces études à de plus hautes fréquences pour des matériaux en poudre (jusqu'à 26 GHz). La conception de ces cellules est telle qu'elle permette d'éviter une dégradation rapide du matériau (atmosphère inerte) et d'effectuer une étude à température variable (régulation électronique).

Par ailleurs, et toujours du point de vue expérimental nous avons caractérisé une grande variété de polymères électroactifs, avec différents taux de dopages et divers dopants. Le grand nombre de points expérimentaux (20 points par décade) et la largeur de la bande de fréquences explorée (5 Hz - 18 GHz) rendent les résultats tout à fait originaux. Vu le volume important des résultats expérimentaux nous les avons rassemblés dans un fichier accompagnant le mémoire.

- Pour l'exploitation des résultats nous avons analysé de façon quantitative l'influence des contacts sur les paramètres

apparents. Nous en avons déduit des critères de contrôle et des moyens de correction de leurs effets. En particulier nous avons montré l'importance de l'influence de la résistance série sur la conductivité en hautes fréquences. Le caractère non ohmique des contacts peut entraîner des résultats (et donc des interprétations) complètement erronés en basses fréquences mais ne modifie généralement pas les paramètres hautes fréquences. Cette étude des effets de contacts nous a amené à adopter des schémas équivalents de la structure permettant d'obtenir les paramètres intrinsèques du matériau. On peut souligner que l'utilisation des relations de Kramers-Kronig justifie les très grandes valeurs de permittivités apparentes.

- Sur le plan théorique nous avons considéré plusieurs modèles de conduction dans les milieux désordonnés. La large bande de fréquences et l'étude en fonction de la température nous a permis de mieux apprécier la validité des modèles théoriques considérés :

* Le modèle des mélanges isolant-conducteur n'est pas compatible avec les résultats expérimentaux obtenus. L'hypothèse de zones métalliques, séparées par des régions isolantes, ne peut être retenue.

* Le modèle de conduction par défauts mobiles (de types solitons ou polarons), proposé par Kivelson, doit être écarté si l'on tient compte des résultats obtenus dans la région du Gigahertz pour des échantillons faiblement dopés.

* Parmi les modèles de sauts de charges entre défauts immobiles (états localisés spatialement fixes), celui par effet Tunnel, dépendant peu de la température, n'a pas été retenu principalement parce qu'il n'explique pas l'évolution de l'exposant s en fonction de la température ($\sigma_{ac} \sim \omega^s$). Le modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel semble par contre mieux expliquer les résultats expérimentaux. Une évaluation de l'énergie d'ionisation est alors donnée.

Ce travail appelle des développements dans plusieurs directions :

- l'extension vers les temps longs du dispositif de spectroscopie temporelle et l'élargissement de la gamme température vers les très basses températures.

- l'utilisation d'échantillons de polymères électroactifs orientés dans le but de séparer les diverses contributions à la conductivité macroscopique.

- une étude plus systématique de matériaux en fonction de plusieurs paramètres : taux de dopage, nature du dopant ...

- le développement de nouveaux modèles théoriques tenant mieux compte des spécificités des polymères électroactifs comme des modèles numériques [1] ou la théorie fractale [2].

La connaissance du comportement électrique de ces matériaux, leur avantage de poids et de prix de revient, doivent permettre leur utilisation dans de nombreuses applications, en particulier dans le domaine de l'électronique : absorbant microonde à structure optimisée [3], cellule photovoltaïque [4], redresseurs [5], batteries [6].

BIBLIOGRAPHIE DE LA CONCLUSION

- [1] * B. HOVAGHAR, B. POHLLMANN, G.W. SAVER,
Phys. Stat. Sol. (b) 97, 533 (1980)
- * S. SUMMERFIELD, P.N. BUTTCHER,
J. Phys. C : Solid State Phys. 16, 295 (1983)
- [2] A. LE MEHAUTE,
J. Statist. Phys. 36, 5, 665 (1984)
et Solid State Ionics, 9, 17 (1983)
- [3] S. VILLERS,
Thèse 3ème Cycle, Lille (1985)
- [4] Voir par exemple :
- * J. SIMON,
Conférence à l'Ecole d'Hiver de Font-Romeu sur les
polymères électroactifs. Ed. P. BERNIER, B. PAYET (1982)
- * C.K. CHIANG, S.C. GAU, C.R. FINCHER
Y.W. PARK, A.G. Mc DIARMID, A.J. HEEGER,
Appl. Phys. Lett. 33, 18 (1978)
- * B.R. WEINBERGER, S.C. GAN, Z. KISS,
Appl. Phys. Lett., 38, 555 (1981)
- * E. VAN DER DONCKT, J. KANICKI,
J. Appl. Polym. Sci. 29, 619 (1984)
- [5] J. KANICKI
Thèse Bruxelles (1981)
- [6] Voir par exemple :
- * P.J. NIGREY, A.G. Mc DIARMID, A.J. HEEGER,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 594 (1979)
- * F. BENIERE,
La Recherche, 12, 126, 1132 (1981)
- * J.P. LOUBOUTIN
Thèse de 3ème cycle, Rennes (1981)
- * N. MERMILLIOD, J. TANGUY,
J. Electrochem. Soc. 133, 6, 1073 (1986)

ANNEXES

ANNEXE I

METHODES GRAPHIQUES D'IDENTIFICATION DES PROCESSUS

La détermination de la nature exponentielle ou non de la fonction réponse est souvent nécessaire pour interpréter les résultats expérimentaux. Certaines méthodes graphiques de mise en oeuvre aisée permettent de préciser l'allure et dans certains cas de préciser les paramètres caractéristiques du processus.

1 - Cas d'un processus à temps de relaxation unique.

Lorsque le processus de relaxation est de type Debye, sa fonction réponse s'écrit :

$$\phi_1(t) = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{A.1.1})$$

de cette relation, on peut calculer :

$$\phi_1(t+\Delta) = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) (1 - e^{-t/\tau} e^{-\Delta/\tau}) \quad (\text{A.1.2})$$

$$= e^{-\Delta/\tau} \phi(t) + (1 - e^{-\Delta/\tau}) \epsilon_S \quad (\text{A.1.3})$$

Le tracé de $\phi_1(t+\Delta)$ en fonction de $\phi_1(t)$ est une droite. Sa pente $e^{-\Delta/\tau}$ permet d'obtenir le temps de relaxation τ connaissant Δ . Son ordonnée à l'origine $(1 - e^{-\Delta/\tau})\epsilon_S$, donne accès à la permittivité statique.

Lorsque le processus n'est pas purement de type Debye, la relation (A.1.1) n'est pas vérifiée et par conséquent la relation (A.1.3). Dans ce cas la représentation graphique de $\phi(t+\Delta) = f(\phi(t))$ n'est pas une droite. Un cas particulier intéressant est celui d'un processus ayant deux temps de relaxation bien séparés. Dans ce cas, la

représentation de $\phi(t+\Delta) = f(\phi(t))$ est constituée de deux demi-droites. Le calcul des paramètres n'est alors pas direct.

2 - Cas d'un processus à deux temps de relaxation

Dans ce cas la fonction réponse peut s'écrire :

$$\phi_1(t) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) (1 - e^{-t/\tau_1}) + (\varepsilon_{\infty 1} - \varepsilon_{\infty}) (1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (\text{A.1.4})$$

$$\text{ou encore : } \phi'_1(t) = \phi_1(t) - \varepsilon_S = k_1 e^{-t/\tau_1} + k_2 e^{-t/\tau_2} \quad (\text{A.1.5})$$

$$\text{avec } k_1 = -(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) \quad \text{et } k_2 = -(\varepsilon_{\infty 1} - \varepsilon_{\infty})$$

On peut donc écrire :

$$\phi'_1(t-\delta) = k_1 e^{-t/\tau_1} e^{\delta/\tau_1} + k_2 e^{-t/\tau_2} e^{\delta/\tau_2} \quad (\text{A.1.6})$$

$$\text{et } \phi'_1(t-2\Delta) = k_1 e^{-t/\tau_1} (e^{\Delta/\tau_1})^2 + k_2 e^{-t/\tau_2} (e^{\Delta/\tau_2})^2 \quad (\text{A.1.7})$$

par ailleurs on a, quel que soit t :

$$\phi'_1(t) + a_1 \phi_1(t-\Delta) + a_2 \phi_1(t-2\Delta) = 0 \quad (\text{A.1.8})$$

et donc :

$$1 + a_1 \frac{\phi'_1(t-\Delta)}{\phi'_1(t)} + a_2 \frac{\phi'_1(t-2\Delta)}{\phi'_1(t)} = 0 \quad (\text{A.1.9})$$

où les constantes a_1 et a_2 sont déterminées à partir de données expérimentales en faisant le tracé de :

$$\frac{\phi'_1(t-\Delta)}{\phi'_1(t)} = g \left(\frac{\phi'_1(t-2\Delta)}{\phi'_1(t)} \right)$$

En remplaçant (A.1.6) et (A.1.7) dans (A.1.8), on obtient :

$$1 + a_1 e^{\Delta/\tau_1} + a_2 (e^{\Delta/\tau_1})^2 = 0 \quad (\text{A.1.10})$$

et $1 + a_1 e^{\Delta/\tau_2} + a_2 (e^{\Delta/\tau_2})^2 = 0 \quad (\text{A.1.11})$

ce qui permet d'obtenir e^{Δ/τ_1} et e^{Δ/τ_2} qui sont solutions de l'équation

$$1 + a_1 x + a_2 x^2 = 0$$

REMARQUES :

- Le choix du pas Δ est important pour la mise en oeuvre de ces méthodes.

- Lorsque le nombre de domaines est supérieur à deux, il est nécessaire d'utiliser des méthodes numériques de décomposition.



ANNEXE II

Dans cette annexe nous donnons les expressions analytiques des fonctions réponses correspondant à quelques modèles empiriques de relaxation diélectriques.

1) Modèle de COLE et COLE [1]

Ce modèle a été proposé en 1941 pour décrire certaines évolutions de la permittivité complexe en fonction de la fréquence. La relation caractéristique de ce modèle est la suivante :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (A.2.1)$$

sachant que :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}} = L \left(\frac{d\phi_{por}(t)}{dt} \right) \quad (A.2.2)$$

On peut déduire l'expression de la fonction réponse polarisation correspondant à ce modèle. Pour cela il est nécessaire d'effectuer un développement asymptotique du terme en $j\omega$:

$$\frac{1}{1+(j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} = \frac{(j\omega\tau_0)^{-1+\alpha}}{1+(j\omega\tau_0)^{1+\alpha}} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (j\omega\tau_0)^{-(n+1)(1-\alpha)} \quad (A.2.3)$$

sachant par ailleurs que :

$$L^{-1} (p^{-\nu}) = \frac{t^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)} \quad (A.2.4)$$

On obtient :

$$\frac{d\phi_{Por}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\Gamma(n+1)(1-\alpha)} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{n(1-\alpha)-\alpha} \quad (A.2.5)$$

et par conséquent, en intégrant terme à terme on obtient :

$$\phi_{Por}(t) = \frac{1}{\tau_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\Gamma(n+1)(1-\alpha)} \frac{\tau_0}{(n+1)(1-\alpha)} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{(n+1)(1-\alpha)} \quad (A.2.6)$$

2) Modèle de COLE et DAVIDSON [2]

Une autre expression de la permittivité complexe a été donnée par DAVIDSON et COLE :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{(1+j\omega\tau_0)^{1-\beta}} \quad (A.2.7)$$

La dérivée de la fonction réponse est alors aisément obtenue à partir de la relation :

$$\frac{d\phi_{Por}}{dt} = L^{-1} \frac{1}{(1+j\omega\tau_0)^{\beta}} = \frac{1}{\tau_0 \Gamma(\beta)} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\beta-1} e^{-t/\tau_0} \quad (A.2.8)$$

et la fonction réponse par intégration de l'expression (A.2.8).

3) Autres modèles

D'autres modèles ont été développés pour donner des expressions de la permittivité complexe en fonction de la fréquence [3]. Des expressions des fonctions réponses à partir de ces modèles ne sont pas

toujours aisées à obtenir. Une étude des évolutions de ces fonctions réponses pour différents modèles a été menée au Laboratoire de M. BOTTREAU [4].

Signalons, en fin de cette annexe, la démarche originale de WILLIAMS et WATT [5] qui ont généralisé la fonction réponse en l'écrivant :

$$\Phi_{Por}(t) = 1 - (e^{-t/\tau_0})^\beta$$

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE II

- [1] K.S. COLE, R.H. COLE
J. Chem. Phys. 9, 341 (1941)
- [2] D.W. DAVIDSON, R.H. COLE,
J. Chem. Phys. 18, 1417 (1950) et 19, 1484 (1951)
- [3] S. HAVRILIAK, S. NEGAMI
J. Polym. Sc. C 14, 94 (1966)
- * R.M. FUOSS, J.G. KIRKWOOD
J. Am. Chem. Soc 63, 385 (1941)
- * A.K. JONSCHER
Colloid. Pol. Sci 253, 231 (1975)
- [4] A. OUERIAGLI
Thèse de 3ème cycle, Bordeaux (1983)
- [5] G. WILLIAMS, D.C. WATTS,
Trans. Faraday Soc. 66, 80 (1970)

ANNEXE III

L'exploitation dans le domaine fréquentiel de mesures effectuées dans le domaine temporel à l'aide de calculateurs de table et avec des temps de calcul raisonnables nécessite l'utilisation d'algorithmes particuliers de transformée de Fourier et doit se faire avec beaucoup de précautions. Le caractère discret (échantillonnage) des signaux et leur durée limitée (à cause de la fenêtre temporelle d'observation) entraînent des déformations des spectres des signaux.

Pour illustrer l'influence des différentes étapes de calcul sur le spectre du signal, nous considérons l'exemple simple d'un signal sinusoïdal dont le spectre est parfaitement connu. Nous revenons ensuite sur les problèmes spécifiques aux traitements des signaux en spectroscopie temporelle et rappelons les divers algorithmes utilisés pour minimiser les erreurs de troncature.

I. ERREURS INHERENTES A L'UTILISATION DE LA TRANSFORMEE DE FOURIER DISCRETE [1]

a) Discrétisation du signal temporel

L'acquisition numérique du signal équivaut à le multiplier par une fonction peigne $\Delta_0 (T)$ [figure A.3.1.b].

Le signal obtenu s'écrit :

$$h_1 (t) = h (t) \cdot \Delta_0 (T) = \sum_{k = -\infty}^{\infty} h (kT) \delta (t-kT) \quad (A.3.1.)$$

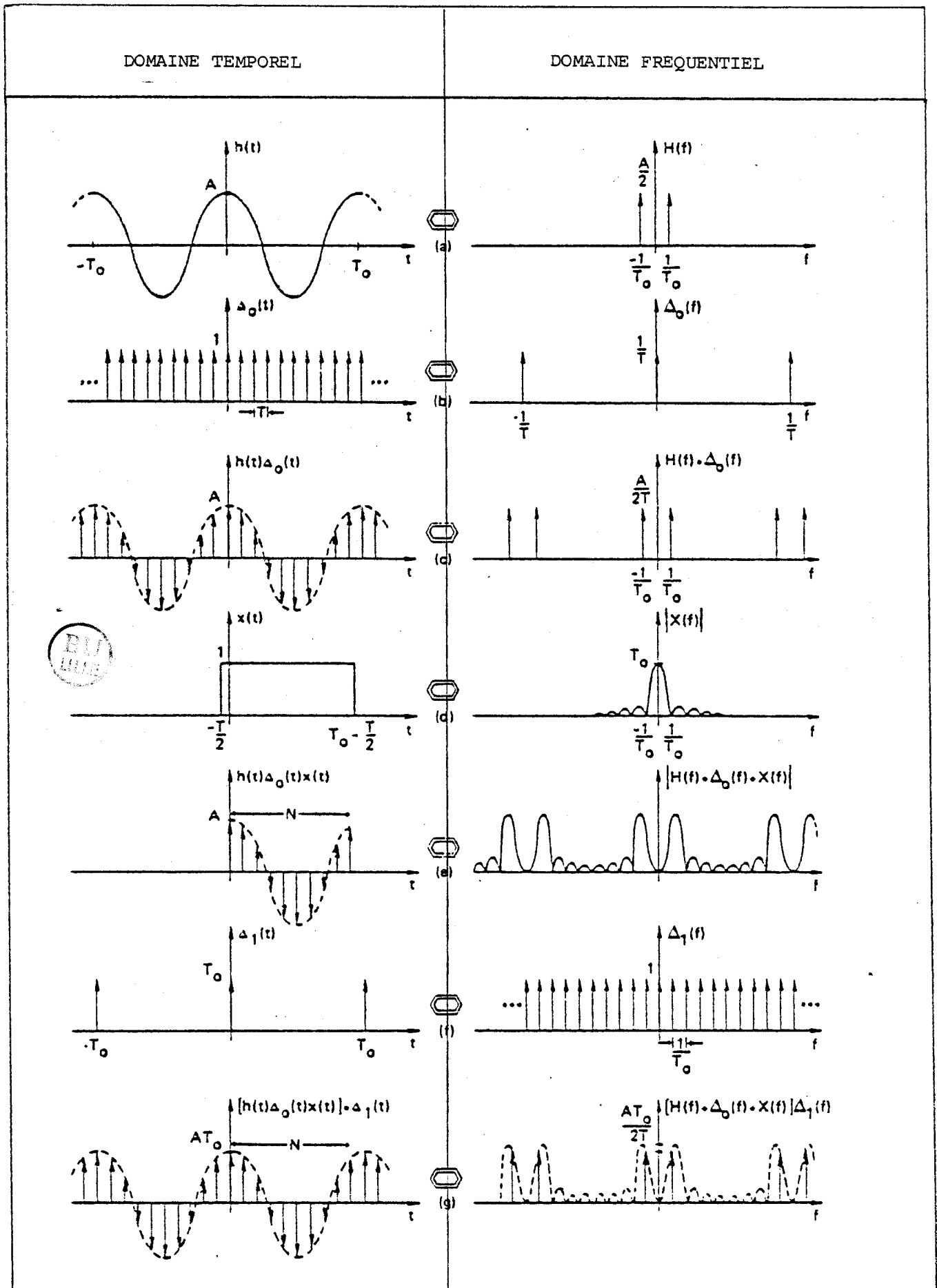


FIGURE A.3.1 Différentes étapes du calcul de la Transformée de Fourier Discrète d'un signal

avec $T =$ pas d'échantillonnage dans le temps.

Le passage dans le domaine fréquentiel se traduit par un produit de convolution (noté $*$) du spectre du signal d'origine avec le spectre de la fonction peigne $\Delta_0 (T)$, lui-même une fonction peigne $\Delta_0 (f)$ dans l'espace fréquentiel. Le spectre du signal discrétisé s'écrit

$$H_1 (f) = H (f) * \Delta_0 (f) = \frac{1}{T} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} H \left(f - \frac{n}{T} \right) \quad (\text{A.3.2.})$$

L'échantillonnage du signal temporel se traduit par une périodicité du spectre dans le domaine fréquentiel avec une période inverse au pas d'échantillonnage (figure A.3.1.c.). Dans le cas de spectres larges, il peut y avoir recouvrement des spectres si le pas d'échantillonnage n'est pas assez petit. Cette première cause d'erreur est pratiquement écartée dans le cas de la spectroscopie temporelle puisque les pas d'échantillonnage sont généralement très petits.

b) Troncature du signal

L'observation et l'acquisition du signal temporel se font nécessairement à travers une fenêtre temporelle de largeur T_0 . Ce fait se traduit par la multiplication du signal par une fonction fenêtre $x (t)$ (figure A.3.1.d). Le signal résultant s'écrit :

$$h_2 (t) = h_1 (t) \cdot x (t) = \sum_{k=0}^N h(kT) \delta (t-kT) \text{ avec } T_0 = NT$$

Chaque raie est élargie. L'élargissement est inversement proportionnel à la largeur de la fenêtre temporelle T_0 . On tend vers le spectre d'origine lorsque $T_0 \rightarrow \infty$.

c) Discrétisation dans le domaine fréquentiel

Les différentes opérations précédentes ont contribué à la déformation du spectre fréquentiel tout en lui donnant (ou gardant) un caractère continu. Or sur calculateur, les résultats sont nécessairement obtenus de façon discrète. Cette discrétisation ou échantillonnage est un produit du spectre continu par un peigne de Dirac $\Delta_1(f)$ dans le domaine fréquentiel (figure A.3.1.f). Le spectre discrétisé s'écrit :

$$H_3(f) = H_2(f) \cdot \Delta_1(f) = H_2(f) \sum_{r=-\infty}^{+\infty} \delta\left(f - \frac{r}{T_0}\right) \quad (\text{A.3.4.})$$

L'originale de ce spectre est reliée par convolution au signal $h_2(t)$ selon la relation :

$$h_3(t) = h_2(t) * \mathcal{F}^{-1}(\Delta_1(f)) = h_2(t) * \Delta_1(t)$$

soit :

$$\begin{aligned} h_3(t) &= h_2(t) * \sum_{m=-\infty}^{+\infty} T_0 \delta(t - mT_0) \\ &= T_0 \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left(\sum_{k=0}^N h(kT) \cdot \delta(t - kT - mT_0) \right) \quad (\text{A.3.5}) \end{aligned}$$

Ce signal est représenté à la figure A.3.1.g.

De cette figure il apparaît aisément que le spectre du signal (ici la raie f_0) n'est pas déformé lorsque le signal $h_3(t)$ reproduit $h_1(t)$. Ceci n'est possible que lorsque le signal tronqué à la même valeur en début et en fin de la fenêtre temporelle de troncature. Dans le cas contraire, c'est à dire lorsque la périodicité, introduite par la discrétisation dans le domaine fréquentiel, ne correspond pas à celle du signal d'origine, le spectre est largement

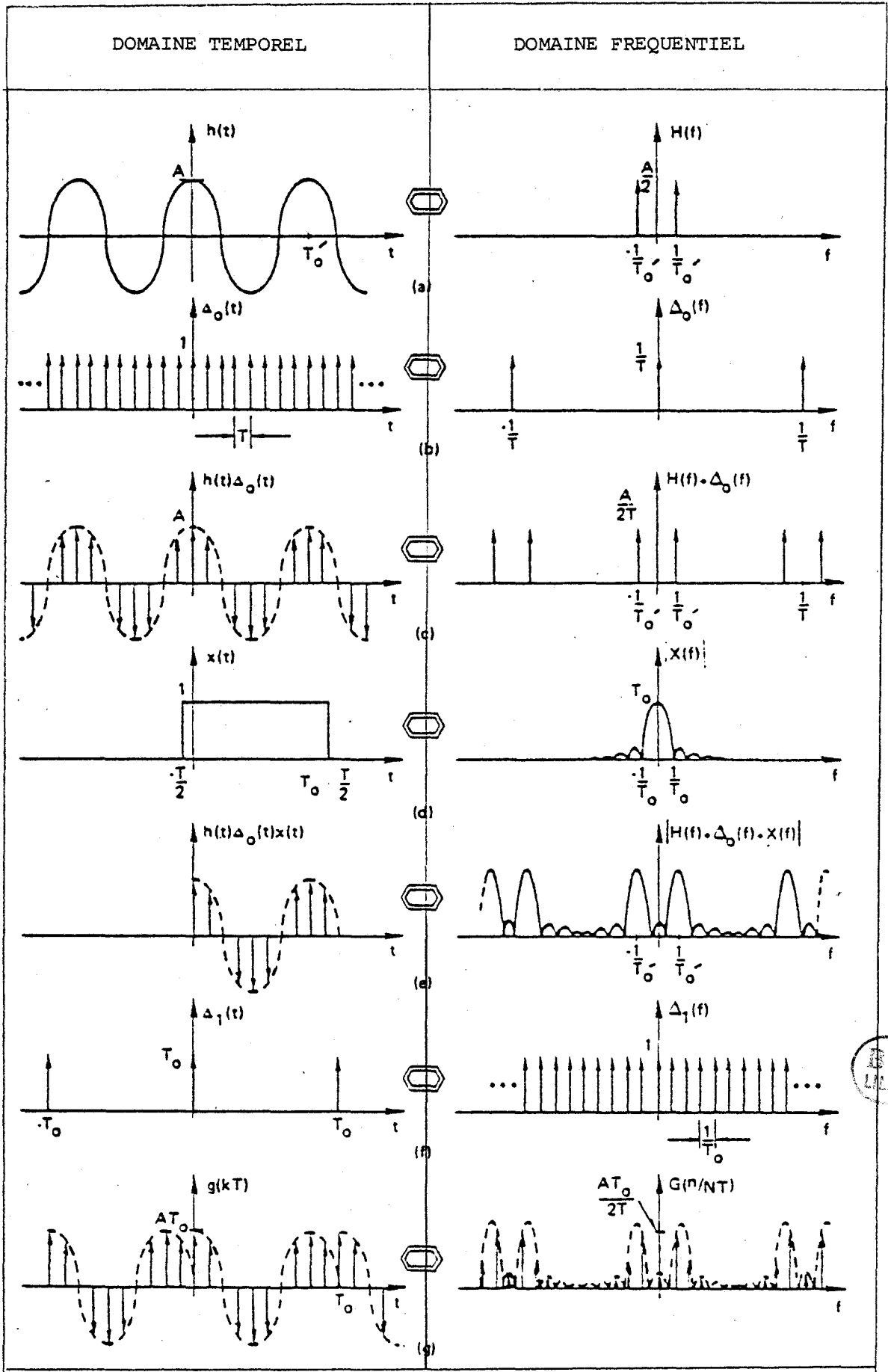


FIGURE A.3.2. Influence de l'effet de troncature sur le spectre d'un signal obtenu par Transformée de Fourier Discrète

déformé. La figure A.3.2. illustre clairement ce fait. Le fait de tronquer une fonction dans le domaine temporel équivaut à commettre une erreur égale aux échantillons non pris en compte et donc situés en dehors de la fenêtre d'observation. La transformée de Fourier Discrète permet d'exprimer cette erreur :

$$E(n/NT) = T \sum_{k=0}^{+\infty} v(kT) \exp(-j \frac{2\pi nk}{N}) - T \sum_{k=0}^{N-1} v(kT) \exp(-j \frac{2\pi nk}{N}) \quad (A.3.6)$$

$$\text{soit } E(n/NT) = T \sum_{k=N}^{\infty} V(kT) \exp(-j \frac{2\pi nk}{N}) \quad (A.3.7)$$

En spectroscopie temporelle, les signaux ont rarement des valeurs identiques aux extrémités de la fenêtre d'observation. Ils sont par conséquent sujets à d'importantes erreurs de troncature. C'est pour cette raison que de nombreux algorithmes ont été mis au point pour éviter l'effet de troncature.

II. ALGORITHMES EVITANT L'EFFET DE TRONCATURE

Les algorithmes présentés ici consistent à éviter l'effet de la troncature en transformant le signal d'origine de telle manière que ses valeurs finale et initiale soient identiques.

De plus l'ensemble de ces algorithmes suppose que le signal reste constant en dehors de la fenêtre temporelle, c'est à dire que l'erreur peut s'exprimer par :

$$E(n/NT) = T \sum_{k=N}^{\infty} v(kT) \exp(-j \frac{2\pi nk}{N}) = TV_0 \sum_{k=N}^{\infty} \exp(-j \frac{2\pi nk}{N}) \quad (A.3.8)$$

$$E(n/NT) = \frac{T V_0}{1 - \exp(-j \frac{2\pi nk}{N})} \quad (A.3.9)$$

Chacun de ces algorithmes devra corriger l'effet de la troncature en compensant le terme erreur.

a) algorithme de Samulon [2]

Dès les années 1950 cet auteur a donné un algorithme permettant d'éviter les effets de troncature en exprimant la transformée de Fourier d'un échelon en fonction de celle de sa dérivée. Il a ainsi donné l'expression de la transformée de Fourier d'un échelon :

$$S(n/NT) = \frac{T}{1 - \exp(-j \frac{2\pi kn}{N})} \sum_{k=0}^{N-1} B(kT) \exp(-j \frac{2\pi nk}{N}) \quad (\text{A.3.10})$$

avec $B(kT) = V(kT) - V((k-1)T)$

et $B(0) = V(0)$.

En développant (A.3.10), on obtient :

$$S(n/NT) = \frac{T}{1 - \exp(-j \frac{2\pi n}{N})} \sum_{k=0}^{N-1} V(kT) \exp(-j \frac{2\pi nk}{N}) - \sum_{k=0}^{N-1} V(k-1)T \exp(-j \frac{2\pi nk}{N}) \quad (\text{A.3.11})$$

Soit en effectuant le changement de variable $k' = k - 1$ pour $k > 1$ (le cas $k = 0$ n'est pas à considérer puisque $B(0) = 0$) on obtient :

$$S\left(\frac{n}{NT}\right) = \frac{T}{1 - \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right)} \sum_{k=0}^{n-1} V(kT) \cdot \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right) - \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right)$$

$$\sum_{k'=0}^{N-2} V(k'T) \dots$$

$$\exp\left(-j \frac{2\pi nk'}{N}\right) = \frac{1}{1 - \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right)} \sum_{k=0}^{N-1} V(kT) \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right) \dots$$

$$\left(1 - \exp\left(-j \frac{2\pi nkT}{N}\right)\right) + V((N-1)T) \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right)$$

Sachant que $V(N-1)T = V_0$, on obtient :

$$S\left(\frac{n}{NT}\right) = T \sum_{k=0}^{N-1} V(kT) \exp\left(-j \frac{2\pi nkT}{N}\right) + \frac{V_0 T}{1 - \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right)} \quad (\text{A.3.13})$$

L'algorithme de Samulon permet de compenser l'erreur de troncature.

b) Algorithme de Nicolson [3]

Cet auteur a montré que la soustraction d'une rampe linéaire qui coïncide avec le signal aux premier et dernier points de la fenêtre temporelle permet d'éviter l'effet de troncature. La figure A.3.3 montre en effet que la soustraction d'une rampe $v(t) = v_0 t / T_0$ permet de donner un signal dont la valeur finale et initiale sont identiques.

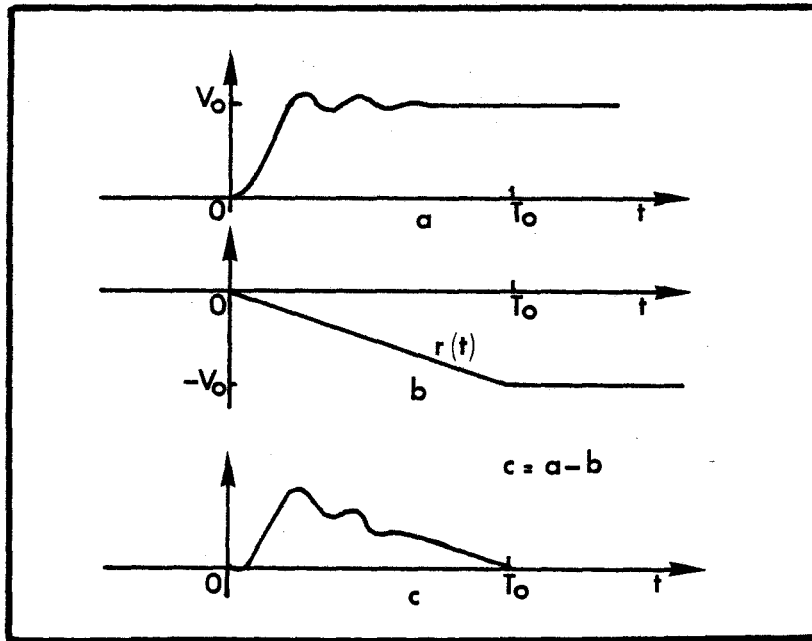


FIGURE A.3.3

Le spectre du signal de Nicolson s'écrit :

$$N\left(\frac{n}{NT}\right) = T \sum_{k=0}^{N-1} [V(kT) - r(kT)] \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right)$$

$$N\left(\frac{n}{NT}\right) = T \cdot \left[\sum_{k=0}^{N-1} V(kT) \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right) - \frac{V_0}{N} \sum_{k=0}^{N-1} n \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right) \right]$$

$$= T \sum_{k=0}^{N-1} V(kT) \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right) + \frac{V_0 T}{1 - \exp\left(-j \frac{2\pi nk}{N}\right)}$$

Ce qui montre que l'erreur due à la troncature est ainsi compensée.

c) Algorithme de Gans [4]

Cet algorithme consiste à faire subir au signal de départ une inversion, une translation et à lui ajouter une valeur continue adéquate de manière à se ramener au cas où la valeur initiale et

finale du signal résultat soient identiques aux limites de la fenêtre de troncature. Le signal de Gans déduit du signal $V(t)$ s'écrit (voir figure A.3.4) :

$$V(t) \text{ pour } 0 < t < T_0$$

$$V_G(t) =$$

$$-V(t-T_0) + V(0) + V_0 \text{ pour } T_0 < t < 2T_0$$

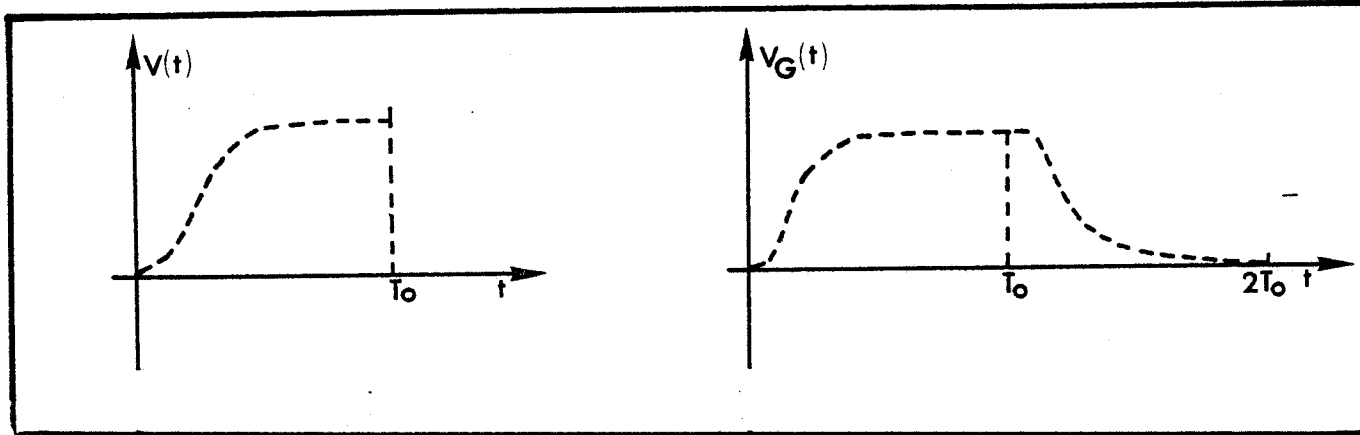


FIGURE A.3.4

Ce signal résultant étant défini sur deux largeurs de fenêtre d'observation, le calcul sera effectué avec un pas égal à $1/2T_0$. On a alors :

$$G\left(\frac{n}{2NT}\right) = T \left[\sum_{k=0}^{N-1} V_G(kT) \exp\left(-j \frac{\pi nk}{N}\right) \right]$$

$$= T \sum_{k=0}^{N-1} V(kT) \exp\left(-j \frac{\pi nk}{N}\right) + \left[\sum_{k=N}^{2N-1} -V((k-N)T) \exp\left(-j \frac{\pi nk}{N}\right) \right]$$

$$+ \sum_{k=N}^{2N-1} V_0 \exp\left(-j \frac{\pi nk}{N}\right)$$

En posant $k' = k - N$ et sachant que :

$$V_0 \sum_{k=N}^{2N-1} \exp\left(-j \frac{\pi nk}{N}\right) = V_0 e^{-i\pi n} \frac{1 - e^{-j\pi n}}{1 - e^{-j\pi n/N}}$$

On obtient :

$$G\left(\frac{n}{2NT}\right) = T(1 - e^{-j\pi n}) \left[\sum_{k=0}^{N-1} V(kT) e^{-j\pi nk/N} + \frac{V_0 e^{-j\pi n}}{1 - e^{-j\pi n/N}} \right]$$

Si $n = 2n'$ alors $G(n/2NT) = 0$

Par contre si

$$n = 2n' + 1, G(n/2NT) = 2T \left[\sum_{k=0}^{N-1} V(kT) e^{-j\pi nk/N} + \frac{V_0}{1 - e^{-j\pi n/N}} \right]$$

L'algorithme de Gans donne deux fois le spectre mais en corrigeant l'effet de la troncature.

d) Conclusion et tests

Les algorithmes présentés plus haut sont différentes versions d'une même procédure qui consiste à éliminer l'effet de la troncature [5] [6]. Pour tester la validité de ces algorithmes et de leur mise en oeuvre, ils ont été appliqués à un signal de type échelon ayant un spectre connu analytiquement, ce qui permet d'apprécier la précision des calculs par Transformée de Fourier Discrète. Le signal qui s'approche le mieux de celui généré par une diode Tunnel a pour expression [7] : [Figure A.3.5]

$$v(t) = V_0 \sin^5\left(\frac{\pi T}{2t_0}\right) p(t-t_0) + u(t-t_0)$$

$$\text{avec } U(t-t_0) = \begin{cases} 1 & \text{pour } t_0 < t < T_0 \\ 0 & \text{pour } 0 < t < T_0 \end{cases}$$

$$\text{et } p(t-t_0) = \begin{cases} 1 & \text{pour } 0 < t < T_0 \\ 0 & \text{pour } 1 < t < T_0 \end{cases}$$

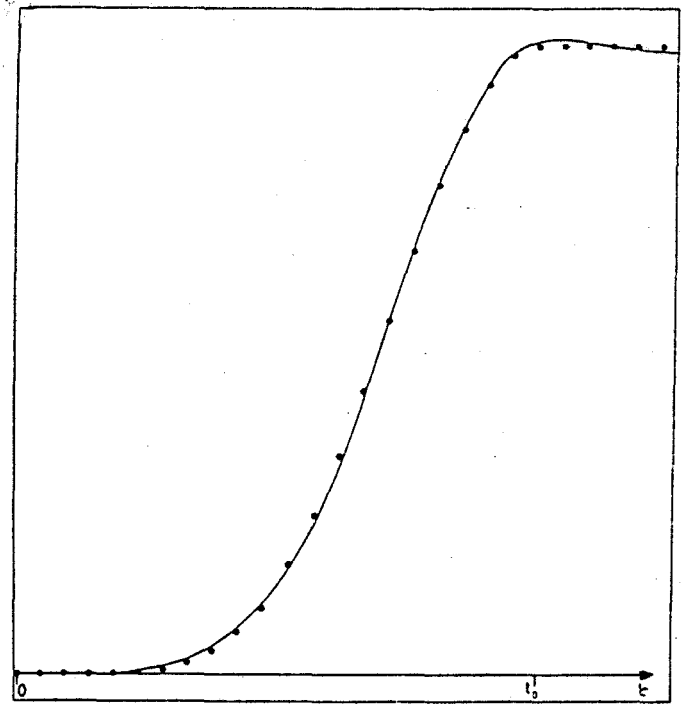


FIGURE A.3.5 — Signal délivré par une diode tunnel
 ... Points calculés

Le spectre de ce signal est donné par la relation :

$$F(\omega) = -j \frac{e^{-j\omega t_0}}{\omega} - \frac{j}{8} \left[\frac{j5\pi t_0 + 2\omega t_0^2 e^{-j\omega t_0}}{25\pi^2 - 4\omega^2 t_0^2} - \frac{j15\pi t_0 - 10\omega t_0^2 e^{-j\omega t_0}}{9\pi^2 - 4\omega^2 t_0^2} + j \frac{10\pi t_0 + 20\omega t_0^2 e^{-j\omega t_0}}{\pi^2 - 4\omega^2 t_0^2} \right]$$



l'erreur relative exprimée en pourcentage en fonction de la fréquence est donnée à la figure (A.3.6) [8].

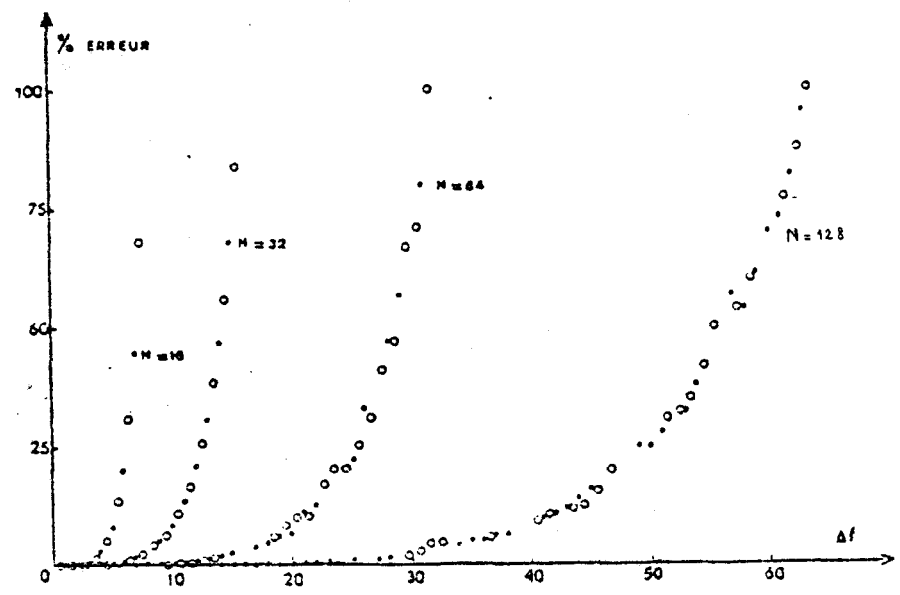


FIGURE A.3.6

outre le fait que les trois méthodes donnent les mêmes résultats, il est important de noter que, malgré les précautions prises au niveau du calcul de la transformée de Fourier, seul $N/4$ points sont obtenus avec une erreur inférieure à 1%.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE III

- [1] J. LIFERMANN,
Théorie et applications de la transformation de Fourier
rapide, Masson, Paris (1977)

- [2] H.A. SAMULON,
Proc. I.R.E., 39, 175 (1951)

- [3] A.M. NICOLSON,
Electron. Lett. 9, 317 (1973)

- [4] W.L. GANS,
Communication présentée à l'Ecole d'Eté du Tregor,
Lannion, France (1978)

- [5] Y. DUTUIT,
Thèse Bordeaux (1980)

- [6] J. WALDEMEYER,
Thèse, Bâle, Suisse (1979)

- [7] B. GESTBLOM, E. NORELAND,
J. Phys. Chem. 80, 1631 (1976)

- [8] Y. DUTUIT,
Rev. Phys. Appl. 14, 939 (1979)

ANNEXE IV

I - CALCUL DIRECT DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE A PARTIR DE L'ADMITTANCE
D'UNE LIGNE COAXIALE

Lorsqu'une ligne coaxiale terminée par un circuit ouvert est remplie à son extrémité par un diélectrique de permittivité complexe ϵ^* , l'impédance dans le plan d'interface air-diélectrique est donnée par :

$$Z = \frac{Z_c}{\sqrt{\epsilon^*}} \coth(\gamma d) \quad (\text{A.4.1})$$

avec Z_c : impédance caractéristique de la ligne vide

γ : constante de propagation dans la ligne remplie de diélectrique.

Dans les cas usuels la relation (A.4.1) s'écrit :

$$Z \sqrt{\epsilon^*} = Z_c \coth(j\beta \sqrt{\epsilon^*} d) \quad (\text{A.4.2})$$

ou encore :

$$\epsilon^* = \frac{Z_c}{Z} \sqrt{\epsilon^*} \coth(j\beta \sqrt{\epsilon^*} d) \quad (\text{A.4.3})$$

en posant $x = j\beta \sqrt{\epsilon^*} d$, la relation (A.4.3) s'écrit :

$$\epsilon^* = \frac{y}{j\beta d} x \coth x \quad (\text{A.4.4})$$

en utilisant le développant en série de la relation (A.4.4), on peut

déduire la permittivité à partir de l'admittance mesurée en utilisant la procédure suivante. On a en effet lorsque $x < \pi$:

$$x \coth x = 1 + \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{45} \dots\dots\dots \quad (\text{A.4.5})$$

Plusieurs degrés d'approximation sont alors possibles selon la fréquence, la permittivité et la longueur de la cellule.

1) Solution du premier ordre : $\frac{x^2}{3} = \frac{\beta^2 \epsilon^* d^2}{3} \ll 1$

$$\epsilon^*_1 = \frac{y}{j\beta d} = \frac{y_0}{j\omega d} \quad (\text{A.4.6})$$

2) Solution du 2nd ordre : $\frac{\beta^4 \epsilon^{*2} d^4}{45} \ll 1$

$$\epsilon^*_2 = \frac{\epsilon^*_1}{1 + \frac{\beta^2 d^2 \epsilon^*_1}{3}} \quad (\text{A.4.7})$$

3) Solution du 3ème ordre

$$\epsilon^*_3 = \epsilon^*_2 \left(1 - \frac{1}{45} \beta^4 d^4 \epsilon^{*2}_2 \right) \quad (\text{A.4.8})$$

Un test de validité de la solution peut être fait sur la différence entre permittivités d'ordre voisin $(\epsilon^*_i - \epsilon^*_{i-1}) < 5 \cdot 10^{-2}$, par exemple.

II - UTILISATION D'UN MATERIAU REFERENCE

L'utilisation d'un matériau référence de permittivité connue ϵ^*_R permet d'améliorer la précision des mesures en tenant mieux compte des imperfections de la cellule. La cellule est respectivement remplie du matériau référence et inconnu et dans chacun des cas la permittivité s'écrit :

$$\epsilon^*_X = \frac{y_X}{j\beta d} \quad x_X \coth x_X = \frac{V_i - V_{rX}}{V_i + V_{rX}} \cdot \frac{x_X \coth x_X}{j\beta d} \quad (A.4.9)$$

$$\epsilon^*_R = \frac{y_R}{j\beta d} \quad x_R \coth x_R = \frac{V_i - V_{rR}}{V_i + V_{rR}} \cdot \frac{x_R \coth x_R}{j\beta d} \quad (A.4.10)$$

posons $f_X = x_X \coth x_X$ et $f_R = x_R \coth x_R$

Le rapport entre les relations (A.4.9) et (A.4.10) donne :

$$\frac{\epsilon^*_X}{\epsilon^*_R} = \frac{V_i - V_{rX}}{V_i + V_{rX}} \cdot \frac{V_i + V_{rR}}{V_i - V_{rR}} \cdot \frac{f_X}{f_R} = \frac{V_i - V_{rX}}{V_i - V_{rR}} \cdot \frac{1}{\frac{V_i + V_{rR}}{V_i + V_{rR}}} \dots$$

$$\dots \cdot \frac{f_X}{f_R} \quad (A.4.11)$$

$$\text{or } \frac{V_i + V_{rX}}{V_i + V_{rR}} = 1 - \frac{V_{rR} - V_{rX}}{V_i + V_{rR}}$$

par ailleurs (A.4.10) donne :

$$\frac{1}{V_i + V_{rR}} = \frac{j\beta d \epsilon^*_R}{f_R (V_i - V_{rR})}$$

et en remplaçant dans (A.4.11), on obtient :

$$\frac{\varepsilon^*_X}{\varepsilon^*_R} = \frac{V_i - V_{rx}}{V_i - V_{rR}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{j\beta d \varepsilon^*_R(\omega)}{f_r(V_i - V_{rR})} (V_{rR} - V_{rx})} \cdot \frac{f_x}{f_R}$$

ce qui permet d'obtenir :

$$\frac{\varepsilon^*_X}{\varepsilon^*_R} = \frac{V_i - V_{rx}}{f_R (V_i - V_{rR}) - j\beta d \varepsilon^*_R (V_{rR} - V_{rx})} f_x$$

relation identique à II.40. Cette relation présente le grand avantage de ne s'exprimer qu'en fonction de différences de signaux, ce qui permet d'éviter les problèmes de troncatures et améliore la précision des mesures en augmentant leur dynamique. Son utilisation est particulièrement recommandée pour la caractérisation de matériaux à très faibles pertes.

