

50376  
1992  
218

64150

50376  
1992  
218

N° d'ordre 952

# THESE

Présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

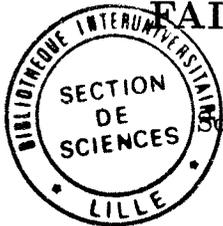
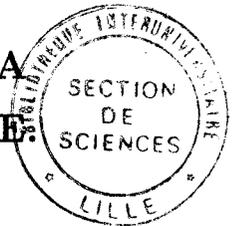
Spécialité : **ELECTRONIQUE**

par

Olivier BRIHAYE

**REALISATION D'UN PONT T.B.F. POUR LA  
MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE**

**CARACTERISATION DE POLYMERES  
ELECTROACTIFS EN VUE DE L'ETUDE DE  
FAISABILITE DE TRANSISTORS MISFET.**



Soutenue le 10 Juillet 1992 devant la commission d'examen.

Membres du jury :	MM E. CONSTANT	Président
	C. LEGRAND	Directeur de thèse
	A. CHAPOTON	Directeur de thèse
	C. CHEVROT	Rapporteur
	C. DRUON	Rapporteur
	M. LE CONTELLEC	Examineur



# Remerciements

Ce travail a été effectué au Département Hyperfréquences et Semi-conducteurs de l'Institut d'Electronique et de Micro-électronique du Nord, dirigé par Monsieur le Professeur G. SALMER.

Je remercie Monsieur le Professeur E. CONSTANT, Directeur de l'I.E.M.N. de bien vouloir présider ce jury.

Monsieur le Professeur C. CHEVROT du Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules de l'Université de Paris Nord à Villetaneuse, qui a fourni les polymères faisant l'objet de ce travail, me fait l'honneur de juger ce travail et d'en être rapporteur. Je lui exprime ici ma reconnaissance.

Je remercie également Monsieur C. DRUON, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, qui a accepté d'être rapporteur de ce travail.

Pour m'avoir proposé ce travail, l'avoir encadré et pour n'avoir jamais ménagé, ni son temps, ni sa peine afin de m'aider à le mener à bien, je tiens à remercier particulièrement Monsieur C. LEGRAND, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Monsieur le Professeur A. CHAPOTON, responsable de l'équipe Nouveaux Matériaux m'a constamment témoigné sa sympathie, je le remercie pour sa gentillesse, ses conseils avisés et l'aide qu'il m'a prodiguée au cours de ces années passées au laboratoire.

Monsieur LE CONTELLEC, Chef de la Division Ecrans Plats du C.N.E.T. de Lannion me fait l'honneur de juger ce travail, je lui témoigne ici ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Mesdames E. DELOS et S. LEPILLIET toujours prêtes à rendre service, à Monsieur E. PLAYEZ Responsable de la Centrale de Caractérisation, à Messieurs JENNEQUIN et MICHON de l'atelier de Mécanique pour leur diligence dans les travaux que je leur ai confiés, à Messieurs Y. EMPIS, J. LEMAIRE, au personnel de la Centrale de Technologie, à Madame M. VANDAELE qui a assuré la composition de ce mémoire et à Monsieur J.P. DEHORTER qui en a effectué la reproduction.

Je remercie tous mes amis du laboratoire, dont je ne donnerai pas la liste de peur d'en oublier, ainsi que tous ceux qui m'ont témoigné leur sympathie, qu'ils soient étudiants ou permanents.



# Table des matières

Introduction générale . . . . .	5
<b>1 Réalisation d'un pont de mesure d'admittances B.F et T.B.F</b>	<b>9</b>
1.1 Introduction . . . . .	9
1.2 Position du problème . . . . .	10
1.2.1 Cahier des charges . . . . .	10
1.2.2 Principales méthodes utilisées . . . . .	12
1.2.2.1 Méthodes reposant sur l'analyse harmonique . . . . .	12
1.2.2.2 Méthodes reposant sur l'analyse temporelle . . . . .	14
1.3 Réalisation d'un pont BF et TBF . . . . .	14
1.3.1 Choix et principe du dispositif . . . . .	14
1.3.2 Présentation du dispositif . . . . .	15
1.3.3 Méthodes numériques de calcul de l'admittance inconnue et de la fonction réponse . . . . .	16
1.3.2.1 Analyse harmonique digitale . . . . .	16
1.3.2.2 Détection synchrone . . . . .	18
1.3.2.3 Analyse temporelle . . . . .	20
1.3.4 Electromètres . . . . .	22
1.3.3.1 Electromètre commercial . . . . .	22
1.3.3.2 Electromètre réalisé au laboratoire . . . . .	22
1.3.3.3 Gammes de mesure . . . . .	23
1.3.3.4 Technique de garde et minimisation des courants de fuite . . . . .	24
1.4 Précision de la mesure. Etalonnage . . . . .	26
1.4.1 Erreurs sur la mesure du gain complexe de l'électromètre dans le cas de l'analyse harmonique digitale (A.H.D) . . . . .	26

1.4.1.1	Incertitude sur la mesure du module du gain . . . . .	26
1.4.1.2	Incertitude sur la mesure de la phase . . . . .	27
1.4.2	Etude de l'erreur sur la mesure de $R_x$ et $C_x$ . . . . .	27
1.4.3	Limitations fréquentielles . . . . .	29
1.4.4	Limitations temporelles . . . . .	33
1.4.5	Validation en T.B.F sur des dipôles RC . . . . .	34
1.5	Conclusion . . . . .	37
<b>2</b>	<b>Application à la caractérisation diélectrique d'un verre d'orientation</b>	<b>41</b>
2.1	Introduction . . . . .	41
2.2	Dispositif expérimental . . . . .	42
2.2.1	Dispositif de mesure d'impédance $10^{-4}$ Hz - 1 GHz . . . . .	42
2.2.2	Cellules de mesures . . . . .	42
2.2.2.1	Cellule pastille 5 Hz - 1 GHz . . . . .	43
2.2.3	Cellule pastille avec garde ( $10^{-3}$ Hz - 1 kHz) . . . . .	44
2.2.4	Mise en forme de l'échantillon . . . . .	44
2.2.5	Dispositif de mise en température . . . . .	45
2.3	Matériau étudié . . . . .	45
2.4	Résultats expérimentaux et discussion . . . . .	46
2.5	Conclusion . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Etude des phénomènes de transport de charge dans des polymères conducteurs dérivés du carbazole</b>	<b>50</b>
3.1	Introduction . . . . .	50
3.2	Aspects qualitatifs de la conduction électrique dans les polymères conducteurs . . . . .	51
3.2.1	Origine de la conductivité . . . . .	51
3.2.2	Comportement macroscopique . . . . .	53
3.2.3	Techniques de dopage des polymères conducteurs . . . . .	54
3.2.3.1	Dopage chimique . . . . .	54
3.2.3.2	Dopage électrochimique . . . . .	54
3.2.3.2	Dopage par implantation ionique . . . . .	55
3.3	Dispositif expérimental et matériaux étudiés . . . . .	55

3.3.1	Dispositif expérimental . . . . .	55
3.3.2	Matériaux étudiés . . . . .	55
3.3.3	Dopage et mise en forme des échantillons . . . . .	57
3.3.3.1	Dopage . . . . .	57
3.3.3.2	Mise en forme . . . . .	57
3.4	Modèles théoriques des phénomènes de transport . . . . .	58
3.4.1	Introduction . . . . .	58
3.4.2	Modèle des mélanges ou du milieu apparent . . . . .	59
3.4.3	Modèle de Kivelson . . . . .	60
3.4.4	Modèles de saut de charge . . . . .	61
3.4.4.1	Régime statique . . . . .	61
3.4.4.2	Régime dynamique . . . . .	62
3.4.4.3	Modèle de saut à distance variable (Variable Range Hopping: V.R.H.) . . . . .	63
3.4.4.4	Modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel	64
3.4.4.5	Conclusion sur les modèles . . . . .	68
3.5	Résultats expérimentaux et discussion . . . . .	68
3.6	Interprétation des résultats . . . . .	70
3.6.1	Régime statique . . . . .	70
3.5.1.1	Modèle de Kivelson . . . . .	70
3.5.1.2	Régimes thermiquement activés . . . . .	71
3.5.1.3	Modèles en $T^{-\alpha}$ . . . . .	72
3.6.2	Régime dynamique . . . . .	75
3.5.2.1	Modèle des mélanges . . . . .	75
3.5.2.2	Modèle de Kivelson . . . . .	76
3.5.2.3	Modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel	77
3.7	Conclusion . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Réalisation et caractérisation de films minces de polyalkylcarba-</b>	
	<b>zole, étude de la faisabilité de transistors MISFET</b>	<b>85</b>
4.1	Introduction . . . . .	85
4.2	Applications des polymères conducteurs à la réalisation de transis-	
	tors MISFET . . . . .	86
4.2.1	Etat de l'art . . . . .	86

4.2.2	Application aux écrans plats à matrice active . . . . .	88
4.3	Structure étudiée . . . . .	89
4.4	Dépôt sous vide de films d'oligomères de polyalkylcarbazole . . . .	90
4.4.1	Bâti d'évaporation . . . . .	90
4.4.2	Résultats . . . . .	90
4.5	Conductivité des films d'oligomères dopés à l'iode . . . . .	91
4.5.1	Dispositif de mesure . . . . .	91
4.5.2	Résultats . . . . .	91
4.6	Réalisation de films à partir d'une solution de polybutylcarbazole dopé . . . . .	92
4.7	Faisabilité de transistor MISFET . . . . .	93
4.7.1	Difficultés rencontrées pour la réalisation de transistors . .	93
4.7.2	Dispositif de relevé de caractéristiques . . . . .	93
4.7.3	Réalisation et caractérisation d'un transistor obtenu à par- tir d'un film d'oligomères déposé sous vide . . . . .	93
4.7.4	Réalisation et caractérisation d'un transistor obtenu à par- tir de films déposés en solution . . . . .	94
4.8	Conclusion . . . . .	95
	<b>Conclusion générale</b> . . . . .	<b>98</b>

## Introduction générale



# Introduction Générale

L'étude par spectroscopie diélectrique d'un matériau consiste à mesurer sa permittivité complexe en fonction de la fréquence et de la température. Elle permet d'obtenir des informations sur la dynamique moléculaire du matériau étudié et à ce titre, elle est complémentaire de celles réalisées par d'autres techniques spectroscopiques telles que la diffraction R.X., la R.M.N., etc . . . [1]. De plus, la mesure de la permittivité complexe (et éventuellement de la perméabilité complexe) est nécessaire dans de nombreuses applications (absorbants microondes, afficheurs cristaux liquides, . . . [2]).

L'apparition sur le marché de dispositifs de mesure automatiques a relancé l'intérêt de cette technique en augmentant la rapidité des mesures tout en lui conservant la précision des dispositifs classiques. En effet, les analyseurs d'impédances et de réseaux commerciaux permettent actuellement de couvrir une large gamme de fréquences s'étendant de quelques dizaines de hertz à quelques dizaines de gigahertz. En revanche, peu de dispositifs sont adaptés aux mesures en basses et très basses fréquences. Or certains matériaux tels que les verres, les polymères cristaux liquides nécessitent une étude dans cette partie du spectre.

Dans le chapitre 1, nous présentons un nouveau dispositif automatique qui complète ceux déjà utilisés au laboratoire (5 Hz-40 GHz) et qui étend la gamme couverte vers les basses fréquences (1 mHz - 1 kHz) [3-4]. Une difficulté inhérente à la caractérisation diélectrique B.F. et T.B.F. est la mesure de courants très faibles. Ce problème a été résolu par la réalisation d'un électromètre et l'utilisation de la technique de garde. Nous avons choisi de déterminer la permittivité complexe ou la fonction réponse polarisation du matériau à partir de grandeurs échantillonnées (tension aux bornes de la cellule de mesure et courant la traversant) au moyen de méthodes numériques qui sont : "l'analyse harmonique digitale" [5], la détection synchrone et l'analyse temporelle [6]. Après une approche théorique, nous discutons de la précision, des limitations et des performances du dispositif à partir des résultats expérimentaux obtenus sur des dipôles étalons.

Le chapitre 2 est consacré à la caractérisation diélectrique d'un verre d'orientation constitué d'un mélange de cyano- et de chloro-adamantane, dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (L.D.S.M.M.) de l'Université de Lille I [7]. Ce matériau présente des propriétés intéressantes pour l'étude des systèmes hors équilibre : par une trempe assez rapide, la phase haute température peut être facilement gelée, à plus basse température, le système présente même un état vitreux. L'approche d'une transition vitreuse s'accompagne d'un ralentissement de la dynamique moléculaire qui se traduit par une forte diminution de la fréquence critique des mécanismes de relaxation qui se trouve rejetée dans le domaine des basses et très basses fréquences. Ce pont de mesure est donc parfaitement adapté à l'étude de tels matériaux.

Les propriétés des polymères conducteurs intrinsèques permettent d'envisager de nombreuses applications [8]. Dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (L.R.M.) de l'Université de Paris Nord à Villetaneuse, nous avons entrepris dans le chapitre 3 une étude du comportement, à larges gammes de fréquences et de températures, de la conductivité de dérivés du carbazole [9]. Elle fait suite à celle préalablement effectuée au laboratoire sur d'autres polymères conducteurs [10]. L'objectif principal était d'obtenir des informations sur les mécanismes de conduction dans ces matériaux désordonnés et de les discuter sur la base des modèles théoriques existants [11]. Les originalités de ce travail résident dans l'étude de la conductivité dynamique, sujet peu abordé dans la littérature et dans la comparaison de deux matériaux de longueurs de chaînes différentes.

Les propriétés semi-conductrices des polymères conducteurs permettent d'envisager la réalisation de composants électroniques "moléculaires" [12,13]. Une des applications potentielles de ces matériaux est leur utilisation dans les écrans plats "cristaux liquides" à matrice active [14]. Le chapitre 4 concerne donc la réalisation et l'étude des propriétés de films minces de dérivés carbazole obtenus par différentes techniques. A la fin de ce chapitre, nous montrons la faisabilité des transistors MISFET à l'aide de ces matériaux.

# Bibliographie

- [1] D.H. WHIFFEN  
Spectroscopie, Flammarion, Paris 1972.
- [2] A.R. von HIPPEL  
Les diélectriques et leurs applications, Dunod, Paris 1961.
- [3] A. M'KADMI  
Thèse de 3ème cycle, Lille, 1988.
- [4] O. BRIHAYE  
Diplôme d'Etudes Approfondies, Lille, 1989.
- [5] G. NOYEL, J. HUCK  
Rev. Phys. App., 14, 653, 1979.
- [6] S. TAKEISHI, R. NOZAKI, S. YAGHARA, S. MASHIMO  
Rev. Sci. Ins., 54, 639, 1983.
- [7] J.F. WILLART  
Thèse de Doctorat de L'Université, Lille, 1991.
- [8] W.R. SALANECK, D.T. CLARK, E.J. SAMUELSEN  
Science and Applications of Conducting Polymers, Adam Hilger, Bristol,  
1991.
- [9] A. SIOVE, D. ADES, C. CHEVROT, G. FROYER  
J. Chim. Phys., 86 (1), 155, 1989.
- [10] M. EL KADIRI  
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille, 1986.

- [11] N.F. MOTT  
Electronic Process in Non-Crystallin Materials, Clarendon Press, Oxford,  
1979.
- [12] X. PENG, G. HOROWITZ, D. FICHOÛ, F. GARNIER  
Appl. Phys. Lett., 57 (19), 1990.
- [13] H. AKIMICHI, K. WARAGAI, S. HOTTA, H. KANO, H. SAKAKI  
Appl. Phys. Lett., 58 (14), 1991.
- [14] "Techniques d’Affichage et de Visualisation”  
Edité par le club Visu.

## Chapitre 1

Réalisation d'un pont de mesure d'admittances B.F et  
T.B.F



# Chapitre 1

## Réalisation d'un pont de mesure d'admittances B.F et T.B.F

### 1.1 Introduction

La caractérisation diélectrique, à large gamme de fréquences et de températures d'un matériau consiste à mesurer sa permittivité complexe  $\varepsilon^*(F, T) = \varepsilon'(F, T) - j\varepsilon''(F, T)$ . Cette technique est depuis de nombreuses années une des activités principales de notre équipe [1-3]. A partir de la conductivité complexe ( $\sigma^* = j\omega\varepsilon_0 \varepsilon^*(F, T)$ ), il est également possible d'étudier les phénomènes de transport dans les matériaux semi-conducteurs [4].

Au début de cette étude, les diverses méthodes de caractérisation mises au point au laboratoire couvraient la gamme de fréquences 5 Hz-18 GHz. Des études sont en cours pour étendre cette gamme vers les fréquences supérieures (jusqu'à 110 GHz) [5,6]. La caractérisation aux basses et très basses fréquences de certains matériaux (verres [7,8], cristaux liquides ferroélectriques [9], polymères cristaux liquides [10], etc ...) présente un intérêt croissant. L'étude à ces fréquences, des structures métal-isolant-métal (M.I.M) peut fournir des informations sur la nature des interfaces [11,12]. Entre 5 Hz et 13 MHz, nous utilisons l'analyseur d'impédances commercial HP 4192A dont la précision diminue fortement pour les fréquences inférieures à 1 kHz. Il nous a donc semblé intéressant de développer

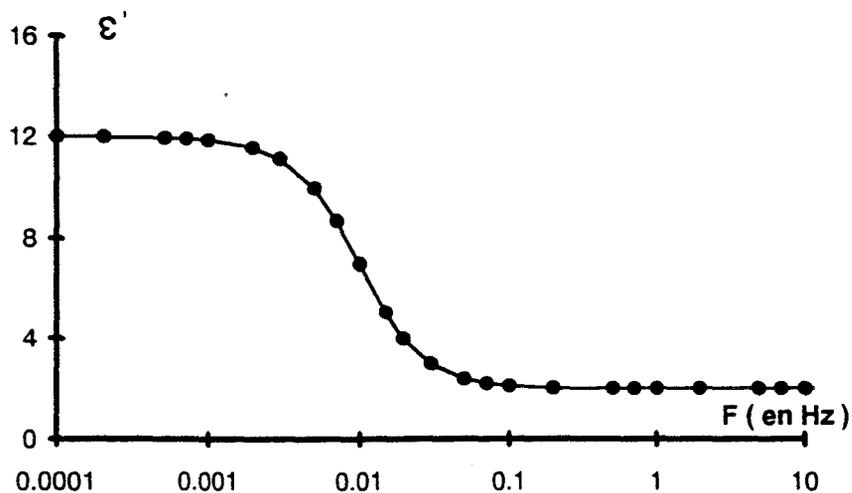


figure 1.1a:

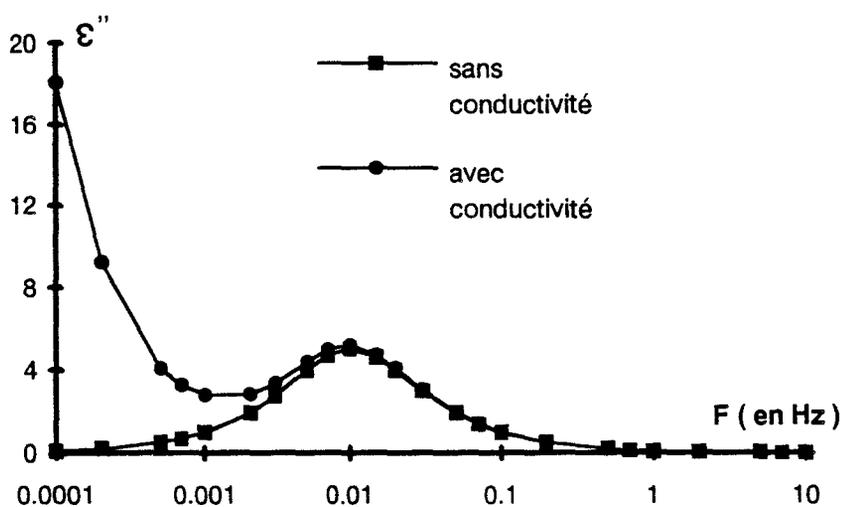


figure 1.1b:

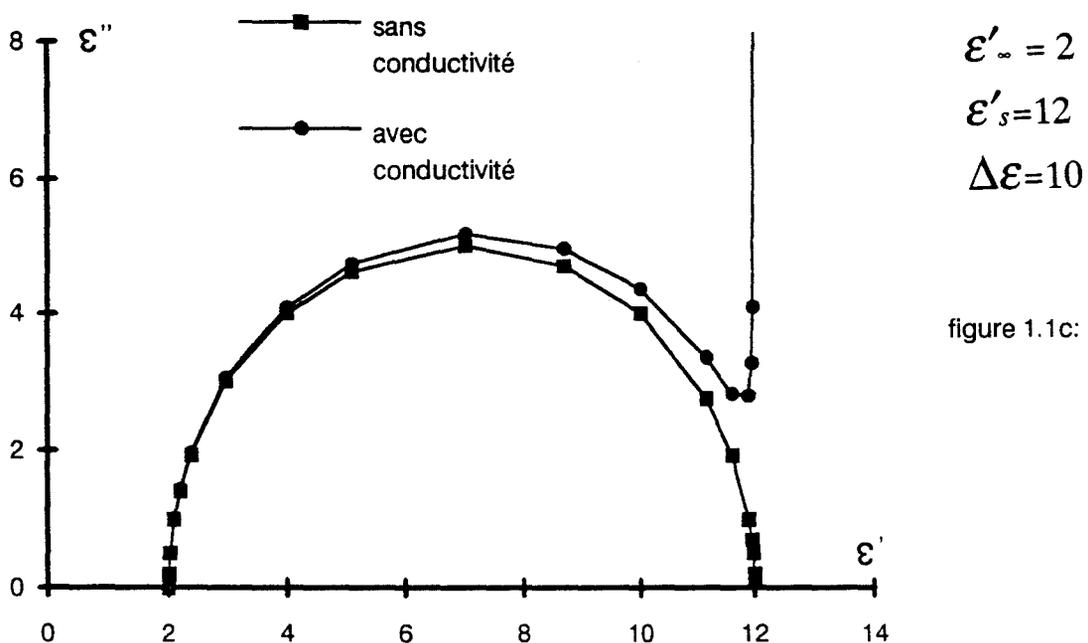


figure 1.1c:

figure 1.1: évolutions en fonction de la fréquence des permittivités (fig 1.1a et 1.1b) et diagramme de Cole et Cole associé (fig 1.1c).

un nouveau dispositif permettant d'étendre la mesure aux fréquences inférieures à 5 Hz et de faire un recoupement avec l'analyseur entre 5 Hz et 1 kHz. La présentation de ce dispositif que nous avons appelé "pont de mesure d'admittances B.F. et T.B.F.", fait l'objet de ce premier chapitre.

## 1.2 Position du problème

Il convient dans un premier temps de définir le cahier des charges auquel devra répondre le pont de mesure d'admittances B.F et T.B.F sachant que cet appareil est essentiellement destiné à la caractérisation diélectrique.

### 1.2.1 Cahier des charges

Nous rappelons tout d'abord le comportement d'un matériau présentant un mécanisme de relaxation de type Debye [13]. A une température donnée, les expressions en fonction de la fréquence de la partie réelle  $\varepsilon'$  et de la partie imaginaire  $\varepsilon''$  de la permittivité complexe  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  sont alors :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \left(\frac{f}{fc}\right)^2} \quad (1.1)$$

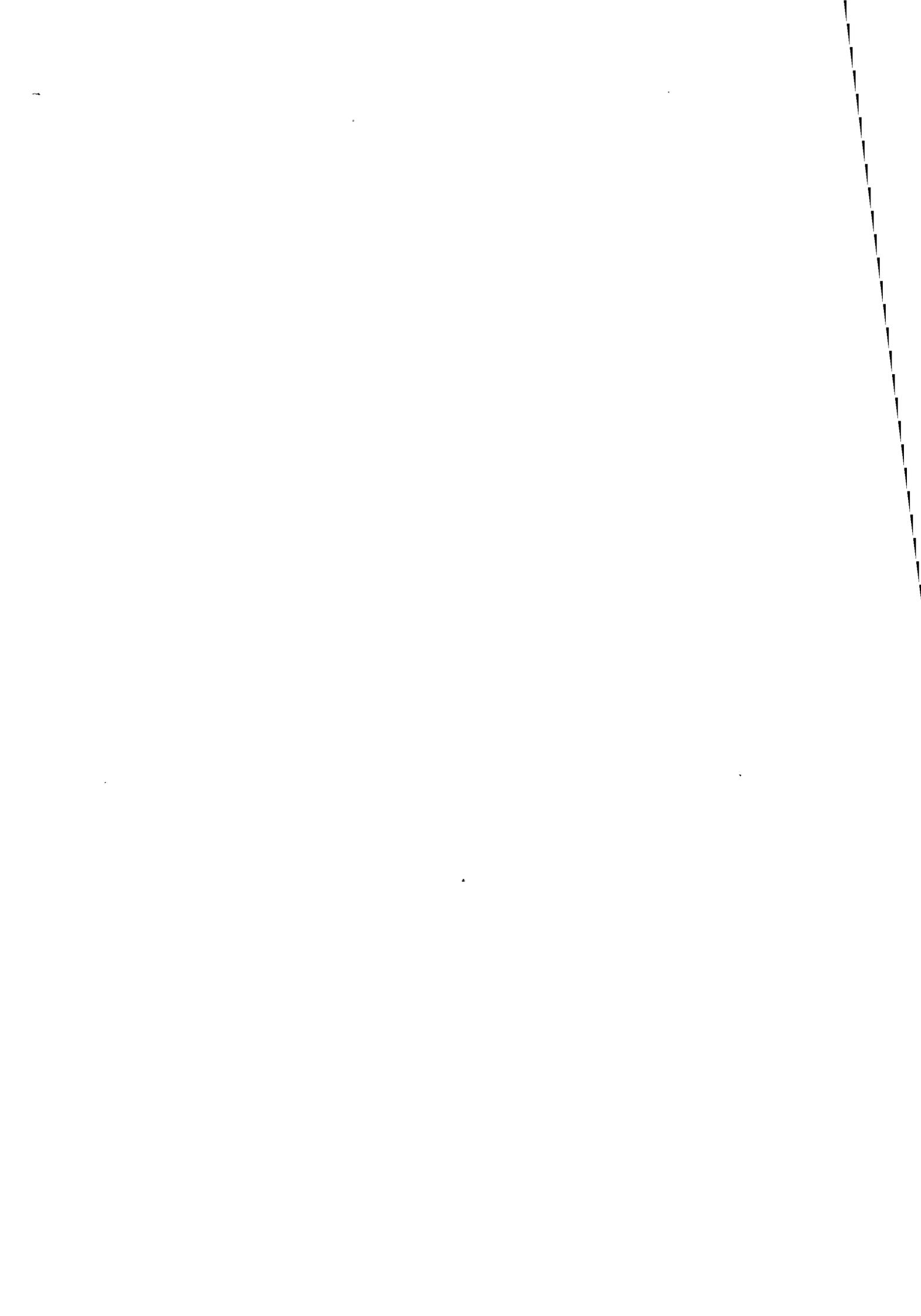
et

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon \frac{f}{fc}}{1 + \left(\frac{f}{fc}\right)^2} \quad (1.2)$$

où  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$  est l'amplitude du domaine,  $fc$  la fréquence critique,  $\varepsilon_S$  la permittivité statique et  $\varepsilon_\infty$  la permittivité infinie du matériau étudié.

Il est possible de prendre en compte un terme de conductivité qui modifie l'expression de  $\varepsilon''$  :

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon \frac{f}{fc}}{1 + \left(\frac{f}{fc}\right)^2} + \frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0} \quad (1.3)$$



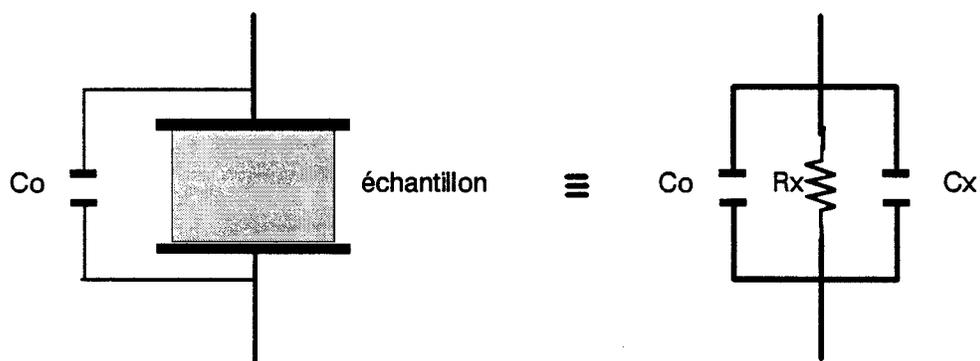


figure 1.2: schéma équivalent de la cellule de mesure contenant l'échantillon.

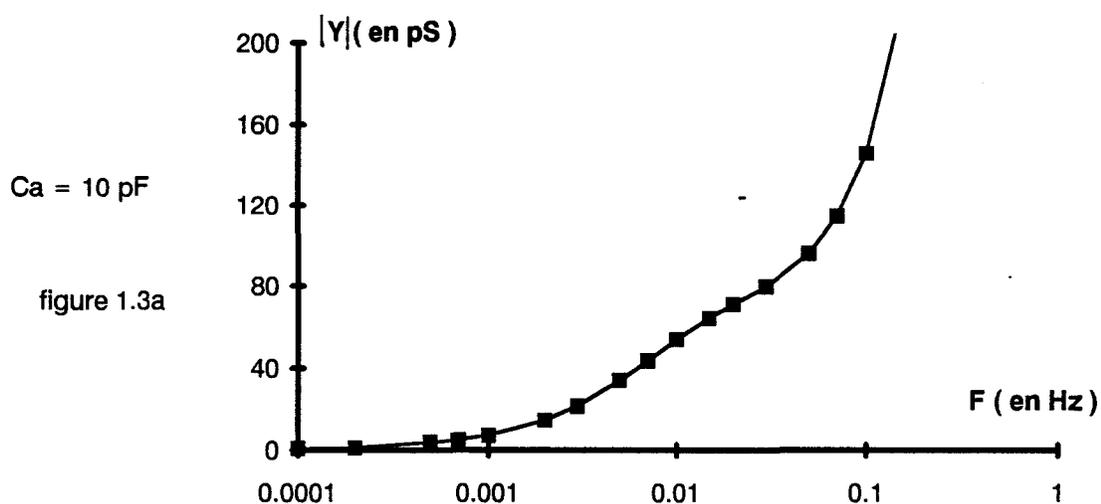


figure 1.3a

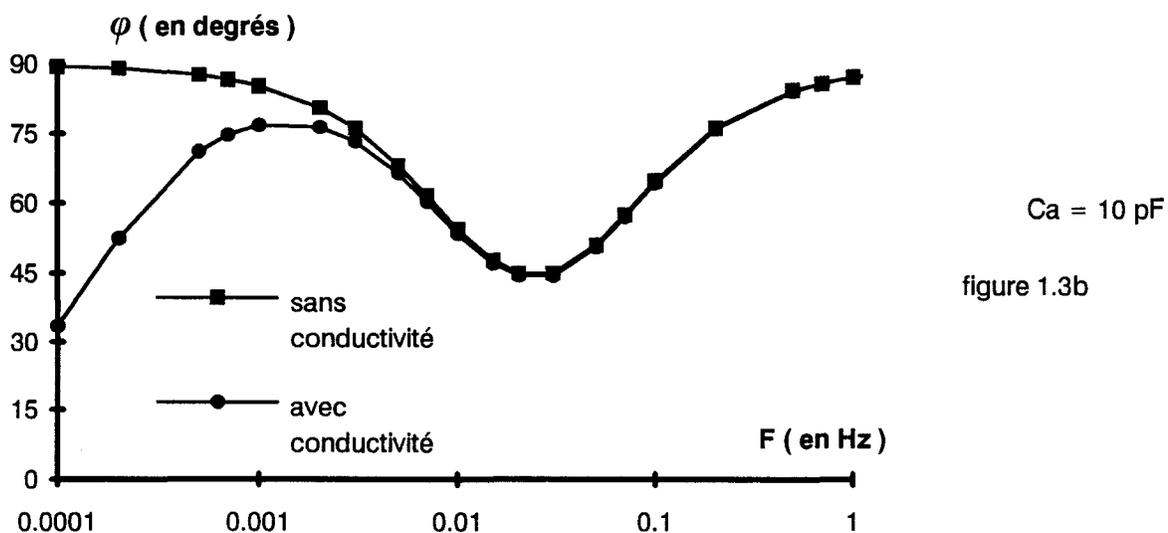


figure 1.3b

figure 1.3: évolutions des grandeurs à mesurer, module (1.3a) et phase (1.3b) de l'admittance.

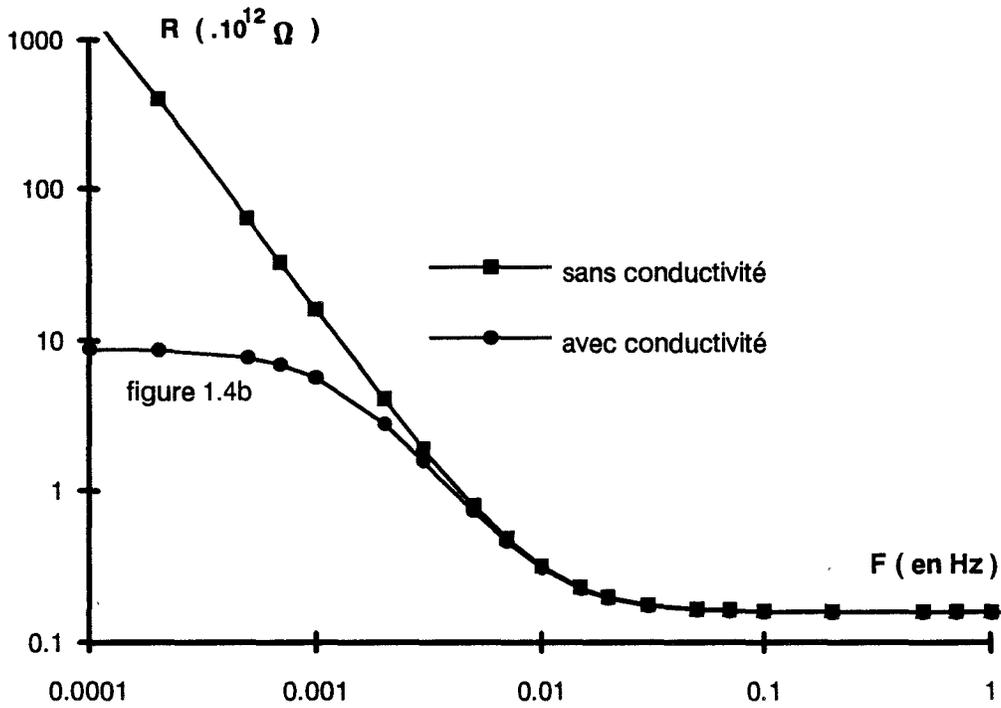


figure 1.4a

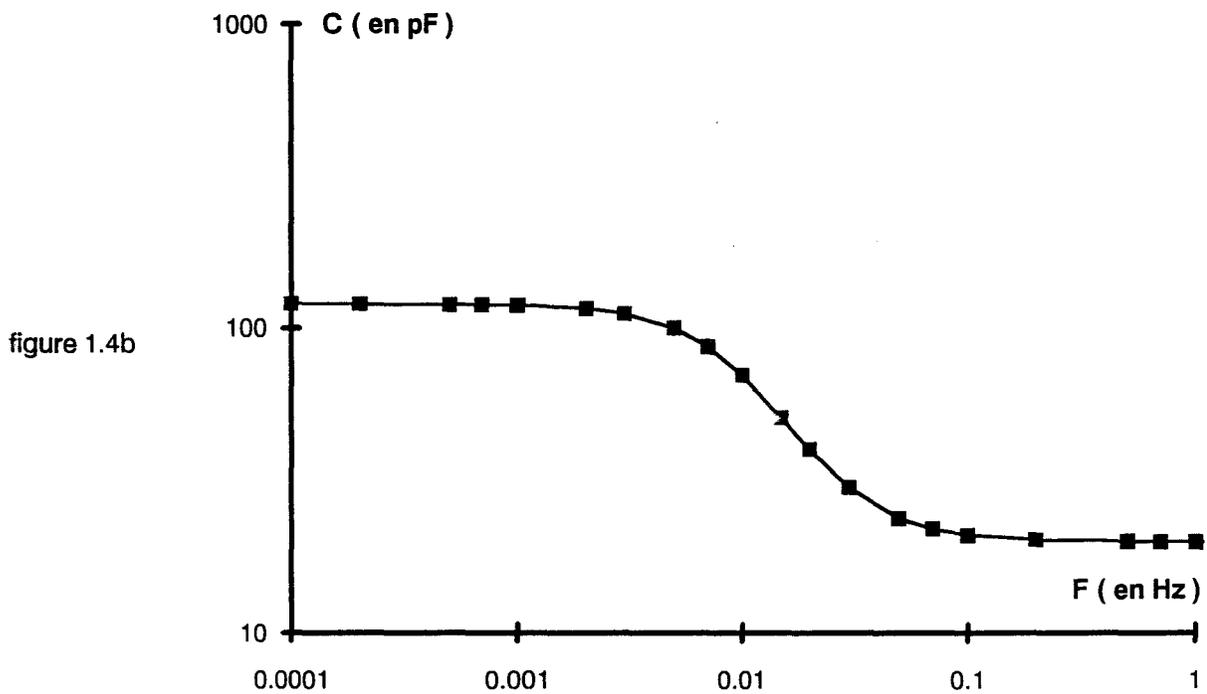


figure 1.4b

figure 1.4: évolutions en fonctions de la fréquence de la résistance (1.4a) et de la capacité (1.4b) équivalentes à mesurer.

Les évolutions correspondantes de  $\varepsilon'$  et de  $\varepsilon''$  sont rappelées figure 1.1 pour un mécanisme de relaxation basse fréquence. La mesure de la permittivité complexe s'effectue en plaçant l'échantillon dans une cellule capacitive. La cellule peut être schématisée électriquement par le montage de la figure 1.2. A chaque fréquence, l'admittance complexe de la cellule s'écrit :

$$Y = \frac{[i]}{[v]} = j.\varepsilon''.Ca.\omega + j.Co.\omega = G + j.B \quad (1.4)$$

avec :

$$G = \varepsilon''.Ca.\omega \quad (1.5)$$

$$C = \frac{B}{\omega} = \varepsilon'.Ca + Co \quad (1.6)$$

$Ca$  = capacité active de la cellule.

$Co$  = capacité parasite.

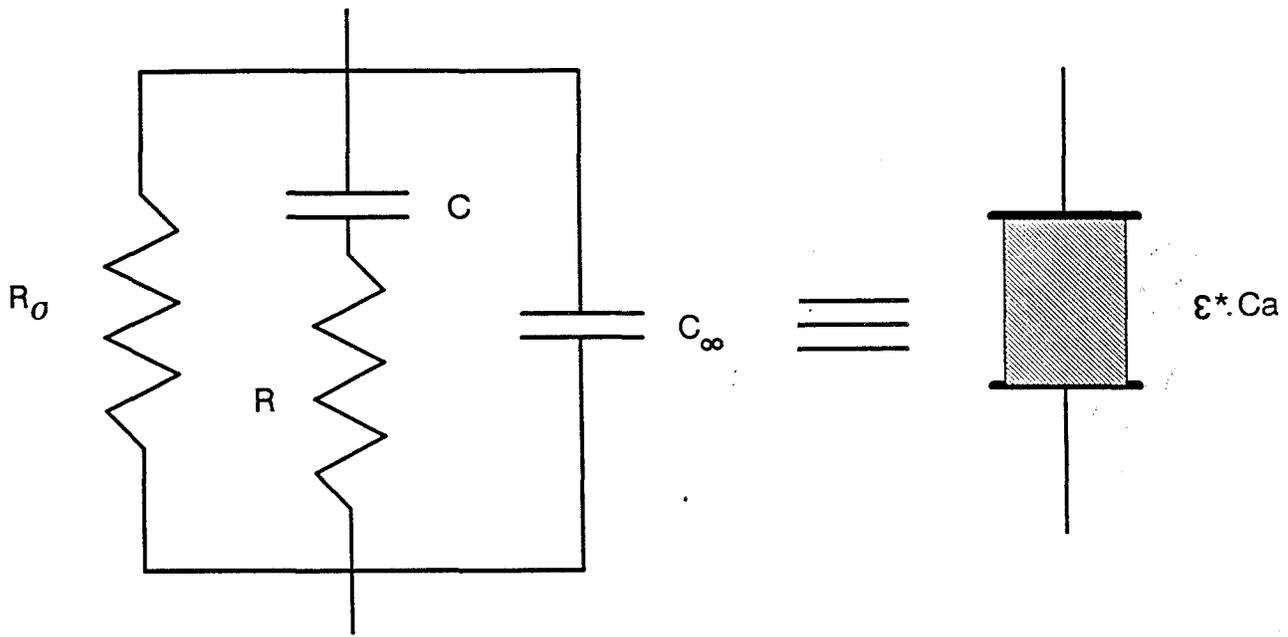
A partir des évolutions fréquentielles des grandeurs à mesurer (figures 1.3, 1.4) données pour une capacité active de 10 pF, on observe :

- une forte diminution avec la fréquence du module de l'admittance à mesurer  $|Y|$  et donc de l'amplitude du courant circulant dans la cellule de mesure.
- que ces deux grandeurs seront d'autant plus faibles que la fréquence de relaxation ( $f_c$ ), l'amplitude du domaine ( $\Delta\varepsilon$ ) et la capacité active de la cellule ( $Ca$ ) seront faibles.
- que la phase de l'admittance (déphasage entre  $i$  et  $v$ ) est voisine de  $45^\circ$ , pour les fréquences proches de  $f_c$  et de  $90^\circ$  de part et d'autre de cette fréquence.

Comme on pouvait le prévoir la présence d'une conductivité (si elle reste modérée) ne joue qu'aux plus basses fréquences.

Nous en déduisons le cahier des charges suivant :

- les capacités à mesurer seront inférieures à quelques centaines de picofarads alors que les résistances pourront être très élevées (jusqu'à quelques centaines de  $G\Omega$ ).



$$\sigma = \frac{\epsilon_0}{R_0 C_a}$$

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC}$$

$$\epsilon'_\infty = \frac{C_\infty}{C_a}$$

$$\Delta\epsilon = \frac{C}{C_a}$$

figure 1.5: dipôle RC parallèle permettant la simulation d'un mécanisme de relaxation de type Debye.

- si on se limite à des tensions de l'ordre du volt aux bornes de l'échantillon pour éviter les effets non-linéaires, le dispositif permettant la caractérisation en T.B.F devra donc être capable de mesurer des admittances traversées par des courants très faibles (pA-nA).
- l'évolution de la phase montre que le dispositif devra également avoir une grande sensibilité pour des déphasages voisins de  $45^\circ$  afin de mettre en évidence la relaxation.
- comme en T.B.F la période du signal est très longue (1 mHz correspond à une période de 15 min), on souhaite que le temps de mesure reste le plus faible possible.

Remarque : Le schéma de la figure 1.5 permet de simuler le comportement de la cellule de mesure remplie d'un matériau présentant un mécanisme de relaxation de type Debye et éventuellement une conductivité en utilisant les relations données. Les représentations  $G/\omega = f(C)$  sont dans les deux cas des demi-cercles. La validation des méthodes de caractérisation pourra donc s'effectuer sur des dipôles parfaitement connus.

## 1.2.2 Principales méthodes utilisées

Deux grandes catégories de dispositifs peuvent être distinguées suivant qu'ils utilisent l'analyse harmonique ou l'analyse temporelle.

### 1.2.2.1 Méthodes reposant sur l'analyse harmonique

Une tension sinusoïdale est appliquée aux bornes de la cellule ce qui permet de se ramener à une mesure de l'impédance complexe de celle-ci. Les principales méthodes utilisées sont :

#### Méthodes de zéro :

Elles reposent sur l'utilisation de ponts d'impédances tels que les ponts de Wheatstone, au laboratoire on peut citer le pont IR1, les différentes formes du pont de

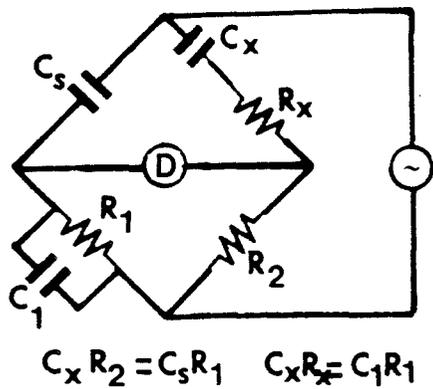


figure 1.6: pont de Schering.

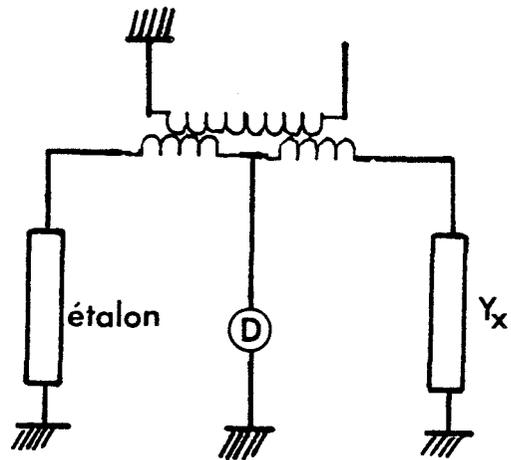
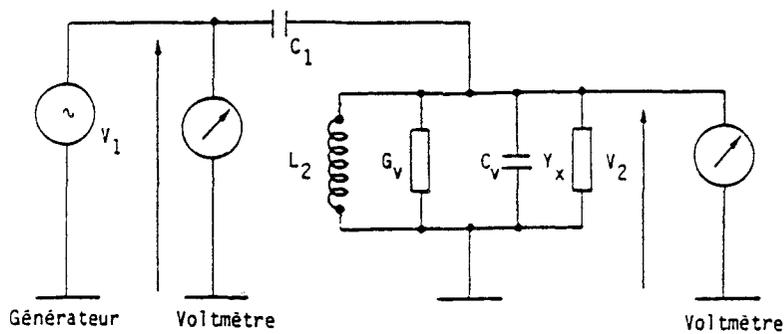


figure 1.7: pont à transformateur.



Circuit électrique équivalent du résonateur

$C_1$  : capacité d'excitation ( $\sim 1$  p.F)

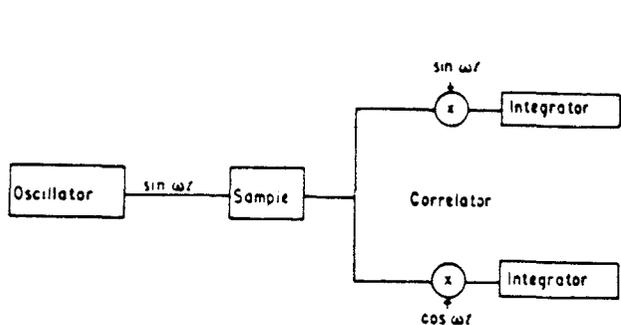
$L_2$  : bobine de self ou induction équivalente des stubs

$G_v$  : pertes à vide du résonateur

$C_v$  : capacité à vide du résonateur

$Y_x = G_x + jB_x = G_x + j\omega C_x$  = admittance à mesurer.

figure 1.8: pont à résonateur [19].



$$\frac{1}{NT} \int_0^{NT} R \sin(\omega t + \phi) \sin \omega t dt = \frac{1}{2} R \cos \phi = \frac{1}{2} a$$

$$\frac{1}{NT} \int_0^{NT} R \sin(\omega t + \phi) \cos \omega t dt = \frac{1}{2} R \sin \phi = \frac{1}{2} b$$

$$R = (a^2 - b^2)^{1/2}, \phi = \tan^{-1}(b/a)$$

figure 1.9: schéma de principe du Solartron 1250 [14].

Schering (pont G.R 716) (figure 1.6) et les ponts à transformateur (figure 1.7). Ces derniers sont à exclure d'emblée car ils présentent une fréquence limite basse d'environ 20 Hz au-dessous de laquelle la diminution du couplage entraîne celle la précision. Bien que présentant une précision excellente, ce type d'appareil est peu adapté à la mesure en T.B.F car les temps d'équilibrage sont importants (plusieurs périodes)[14].

### Méthodes résonnantes :

Elles sont particulièrement adaptées aux mesures faibles pertes. Les dispositifs tel que celui réalisé au laboratoire (figure 1.8) [19] sont difficilement transposables en basse fréquence (valeurs d'inductances trop importantes) et leur automatisation est ardue pour un nombre de point de mesures réduit.

### Détection synchrone :

Les dispositifs utilisant ce principe [14,21-23], par exemple l'analyseur de réponse en fréquence Solartron 1250 (figure 1.9), fonctionnent dans une large gamme de fréquences. Le principal inconvénient est qu'il est nécessaire d'intégrer sur plusieurs périodes si l'on veut de bonnes performances en termes de précision et de réjection du bruit, ce qui se fait au détriment du temps de mesure [14]. L'analyseur d'impédances commercial HP4192A utilise également ce principe (figure 1.10), la diminution de la précision dans la gamme 5Hz-1kHz provient essentiellement des trop faibles valeurs des résistances de gamme ( $R_r$ ).

Remarque : Dans nombre de publications cette méthode est assimilée à la corrélation.

### Analyse harmonique digitale :

Elle est réalisée à partir de l'échantillonnage du courant et de la tension (figure 1.11) [24-28], ses qualités sont une grande sensibilité et une automatisation facile. Elle permet, en outre de tirer un maximum d'informations en un minimum

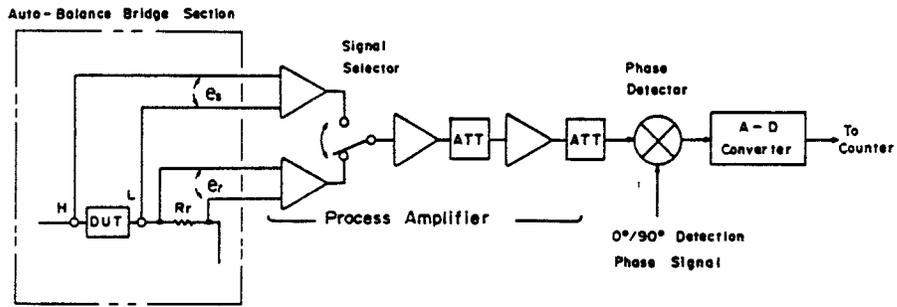


figure 1.10: schéma de principe de l'analyseur d'impédances H.P.4192 A [20].

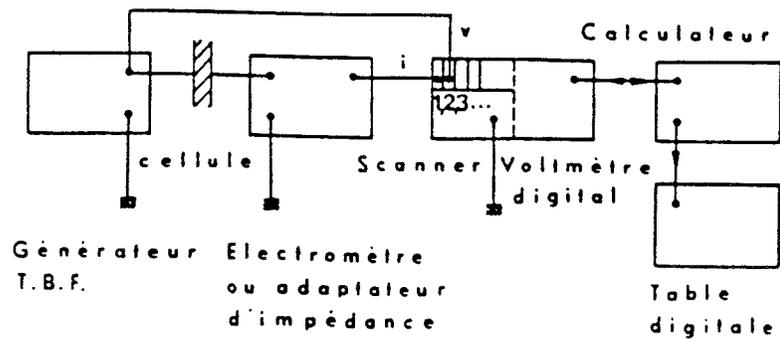


figure 1.11: spectromètre digital [25].

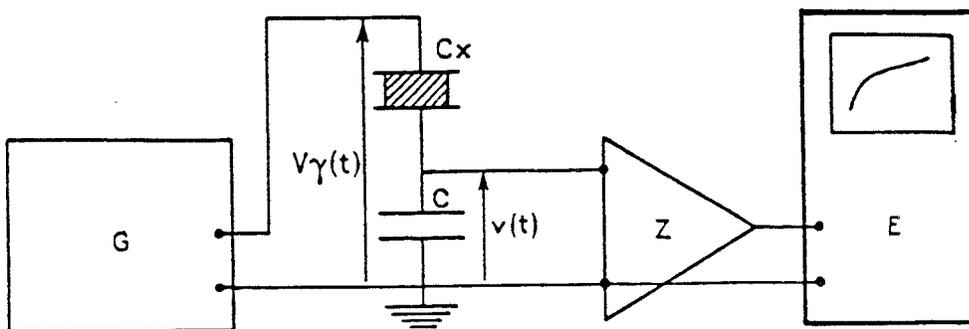


figure 1.12: analyse temporelle par réponse à un échelon [30].

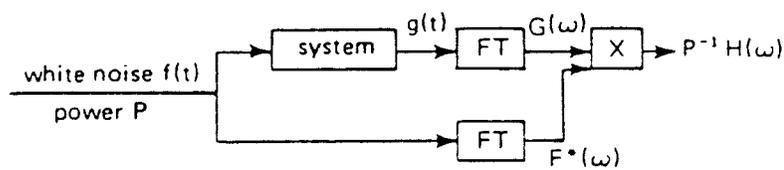


figure 1.13: analyse temporelle par corrélation [34].

de temps (une période).

Remarque : Il existe également d'autres dispositifs reposant sur l'utilisation d'éléments actifs (amplificateurs opérationnels) associés à des ampèremètres rapides [15,16] ou des enregistreurs de réponses [17,18].

### 1.2.2.2 Méthodes reposant sur l'analyse temporelle

Les méthodes temporelles (time domain) sont bien adaptées car elles permettent des mesures rapides sur une large gamme de fréquences. Nous citons trois exemples :

- Méthode utilisant la réponse à un échelon de tension [29-33] (figure 1.12).
- Méthode utilisant la réponse à une rampe de tension.
- Méthode utilisant la corrélation [34,35] (figure 1.13).

Dans les trois cas, il est nécessaire de traiter numériquement l'information soit par l'utilisation de la transformée de Fourier, soit directement dans le domaine temps pour ce qui est des deux premiers exemples. En effet dans le cadre de la caractérisation diélectrique, on obtient alors facilement la fonction réponse polarisation  $\phi_p(t)$  [34] du matériau reliée à la permittivité complexe par la relation :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = L \left( \dot{\phi}_p(t) \right) \quad (1.7)$$

avec  $L(x(t)) =$  transformée de Laplace de  $x(t)$ .

## 1.3 Réalisation d'un pont BF et TBF

### 1.3.1 Choix et principe du dispositif

A partir des plages de validité données figure 1.14, les méthodes les mieux adaptées dans la gamme de fréquences qui nous intéresse (0.1 mHz-1 kHz) semblent donc être dans le cas de l'analyse harmonique : l'analyse harmonique digitale

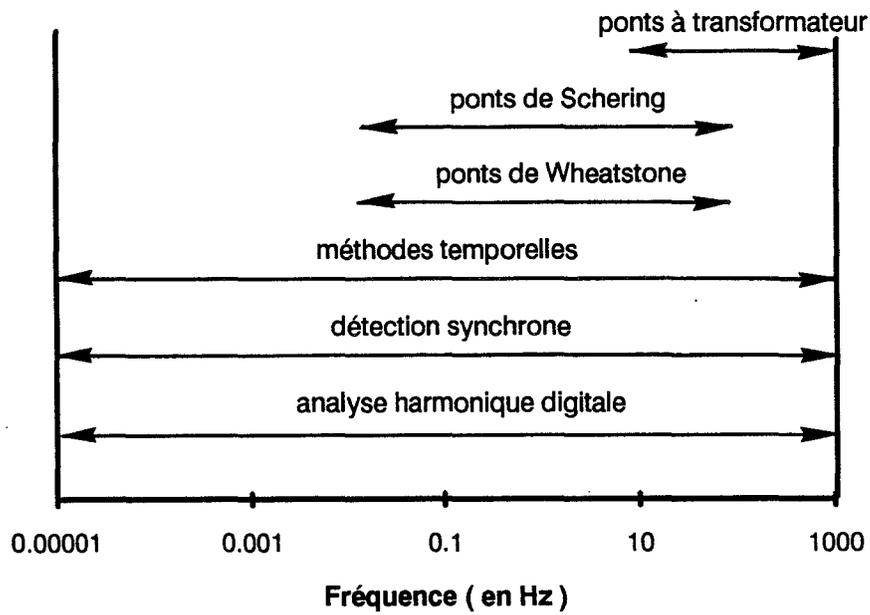


figure 1.14: plages de validité des différentes méthodes de mesure.

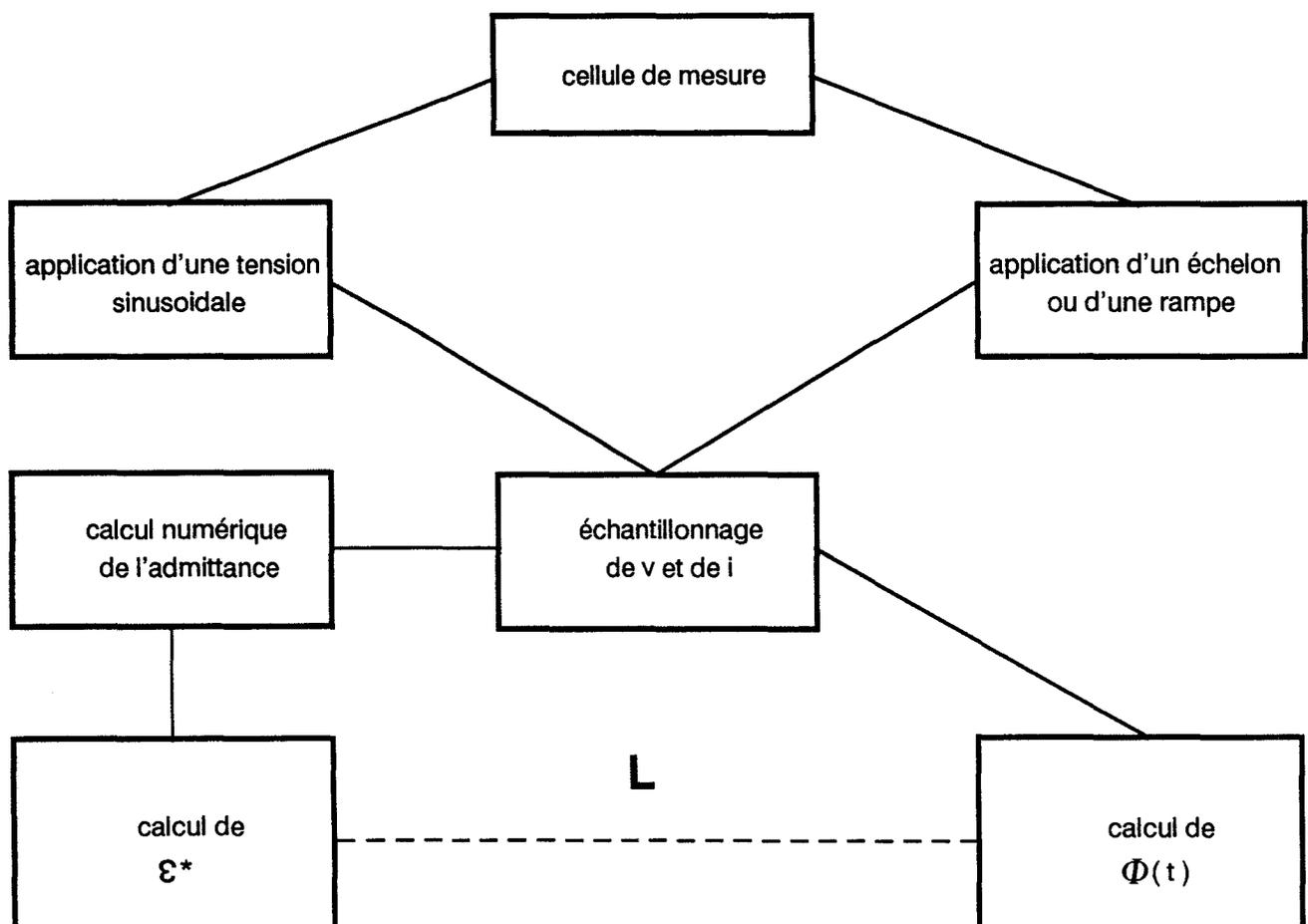


figure 1.15: schéma de principe du dispositif réalisé.

ou la détection synchrone et dans le cas de l'analyse temporelle, la méthode utilisant la réponse à un échelon ou une rampe de tension.

Nous avons choisi de réaliser un dispositif permettant une caractérisation diélectrique à l'aide de ces trois méthodes et dont le principe est donné figure 1.15. Dans le cas de l'analyse harmonique digitale et de la détection synchrone, le dispositif détermine numériquement l'admittance complexe de la cellule de mesure. On en déduit ensuite la permittivité complexe de l'échantillon. Ces deux méthodes ne diffèrent que par la méthode numérique utilisée pour calculer l'admittance inconnue.

Le dispositif expérimental utilisé pour l'analyse temporelle est rigoureusement le même que pour l'analyse harmonique, il en diffère uniquement par la nature du signal généré qui est ici un créneau ou une rampe de tension. Après traitement numérique des grandeurs échantillonnées, on obtient la fonction réponse polarisation  $\phi_p(t)$  du matériau étudié.

La caractérisation des matériaux par la détermination de la fonction réponse est une méthode particulièrement attractive car elle permet en une seule mesure d'obtenir leurs caractéristiques diélectriques ( $\epsilon_S, \epsilon_\infty, f_c \dots$ ) sans passer par le calcul d'une transformée de Fourier. Cette méthode a été utilisée au laboratoire [34] entre 1,5 MHz et 12,5 GHz, limites imposées par le dispositif expérimental.

### 1.3.2 Présentation du dispositif

Le dispositif que nous avons mis au point est présenté figure 1.16. Il repose sur l'utilisation d'un électromètre que nous avons réalisé et dont les fonctions sont d'appliquer une tension  $v_e$  aux bornes de la cellule de mesure, dans laquelle est introduite l'échantillon à caractériser et de délivrer une tension  $v_s$  permettant le calcul du courant circulant dans celle-ci, d'un voltmètre à deux voies Keithley 194 A capable d'échantillonner ( $f_{echmax} = 1$  MHz,  $f_{echmin} = 1$  Hz) simultanément les signaux présents à l'entrée et à la sortie de l'électromètre ainsi que le stockage des échantillons et d'un générateur Racal Dana 627 opérant dans la gamme 0.1 mHz-13 MHz pouvant délivrer aussi bien un signal sinusoïdal (taux de distorsion

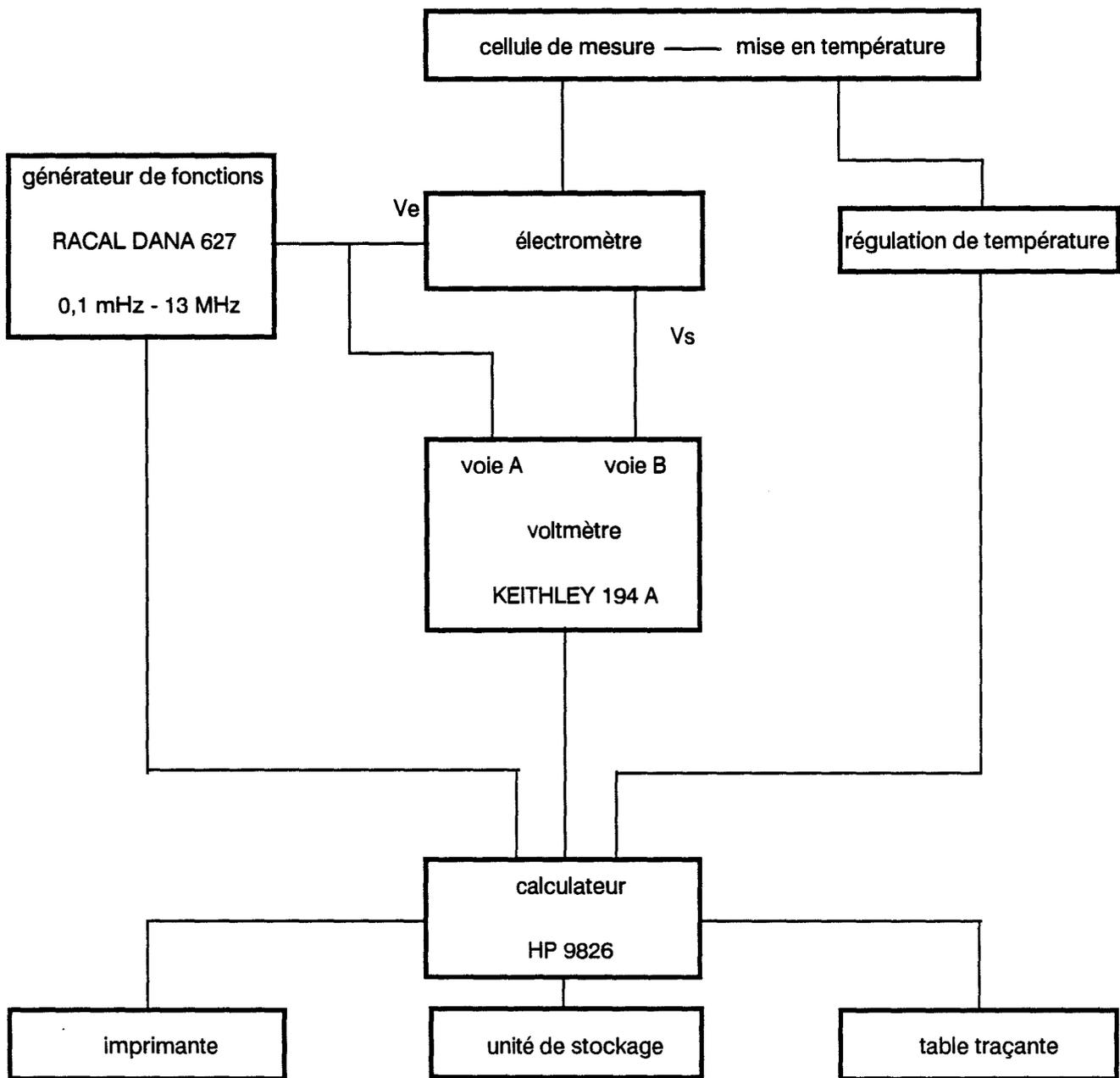


figure 1.16: schéma réel du dispositif réalisé

inférieur à 0.5%), qu'un créneau ou une rampe de tension très stable ( $\pm 0.05\%$ ) quelle que soit la durée de la période (qui peut valoir jusqu'à 10000s). Le temps de montée est inférieur à 20 ns et fixe la limite supérieure à 50 MHz (fréquence maximale du générateur = 13 MHz) limite qui est largement au-dessus de la valeur souhaitée (1 kHz). Nous avons également adjoint au dispositif un électromètre commercial Keithley 617. L'ensemble, piloté par un ordinateur HP 9826 (couplé à ses périphériques habituels) est donc entièrement automatique. Le dispositif de mise en température de l'échantillon qui était jusqu'à présent manuel a été rendu semi-automatique.

### 1.3.3 Méthodes numériques de calcul de l'admittance inconnue et de la fonction réponse

#### 1.3.2.1 Analyse harmonique digitale

##### a) Détermination du module de l'admittance inconnue.

Dans le cas où la tension et le courant sont sinusoïdaux, le module de l'admittance inconnue peut être calculé de la manière suivante :

$$Y = \frac{i}{v} = |Y| \cdot e^{j\phi} \quad (1.8)$$

on aura :

$$|Y| = \frac{I_m}{V_m} \quad (1.9)$$

avec :

$$I_m = 2\sqrt{\frac{1}{NT} \cdot \int_0^{NT/2} i^2(t) \cdot dt} \quad (1.10)$$

et

$$V_m = 2\sqrt{\frac{1}{NT} \cdot \int_0^{NT/2} v^2(t) \cdot dt} \quad (1.11)$$

$N$  = nombre de demi-périodes d'échantillonnage ( $N$  entier).

$T$  = période du signal d'entrée.

$I_m$  = courant maximal.

$V_m$  = tension maximale.

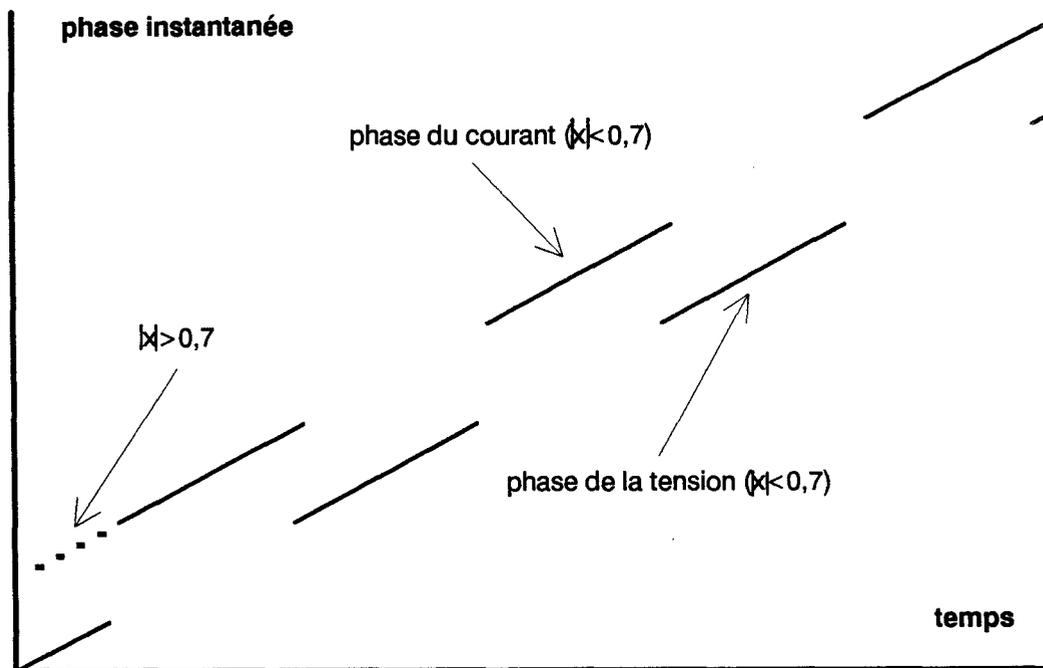


figure 1.17: représentation des phases instantanées du courant et de la tension.

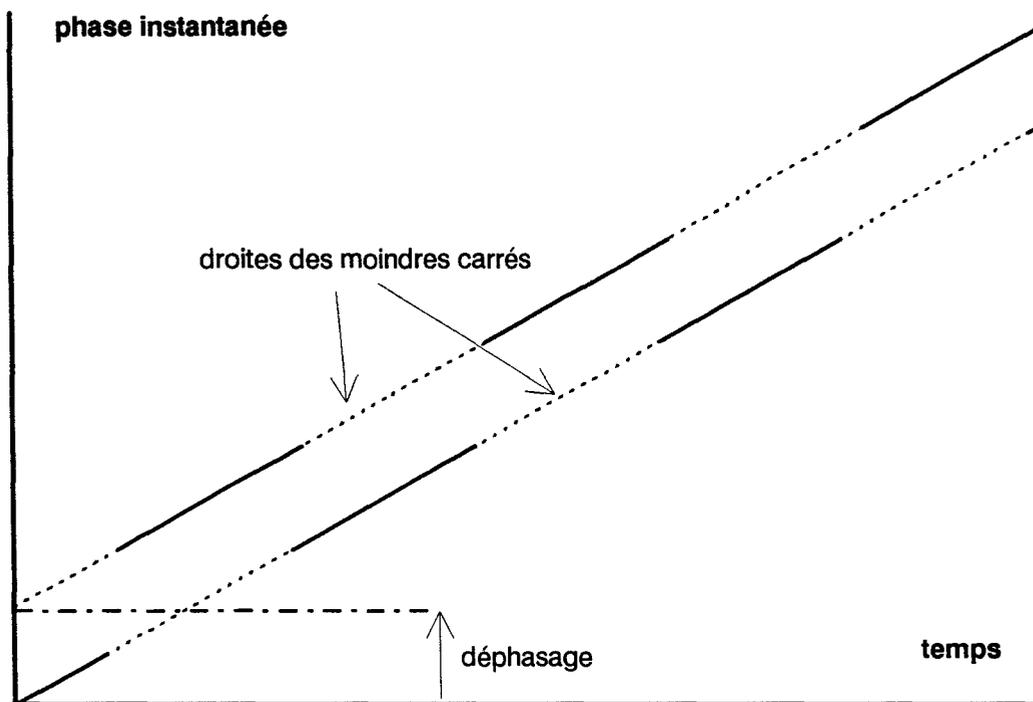


figure 1.18: détermination du déphasage par l'utilisation du critère des moindres carrés.

Dans la pratique, nous disposons de  $v$  et  $i$  échantillonnés (suites  $v_n$  et  $i_n$ ):

$$V_m = \sqrt{\frac{2}{p} \cdot \sum_{n=1}^p v_n^2} \quad (1.12)$$

$$I_m = \sqrt{\frac{2}{p} \cdot \sum_{n=1}^p i_n^2} \quad (1.13)$$

où  $p$  est le nombre d'échantillons.

Nous avons préféré utiliser la fonction mathématique du voltmètre Keithley 617 qui donne directement la valeurs des tensions efficaces de la manière suivante [36]:

$$V_{eff} = \sqrt{\sum_{n=1}^p \frac{(v_n - V_{avg})^2}{p}} \quad (1.14)$$

on en déduit :

$$V_m = \sqrt{2} \cdot V_{eff} \quad (1.15)$$

La prise en compte des tensions moyennes permet de s'affranchir d'une éventuelle composante continue à l'entrée et à la sortie de l'électromètre.

### b) Détermination de la phase de l'admittance inconnue.

Pour un point d'échantillonnage de rang  $n$ , la phase de l'inconnue à mesurer s'exprime de la manière suivante:

$$\phi_n = \phi_{i_n} - \phi_{v_n} = \text{Arcsin} \left( \frac{i_n}{I_m} \right) - \text{Arcsin} \left( \frac{v_n}{V_m} \right) \quad (1.16)$$

où  $\phi_{i_n}$  et  $\phi_{v_n}$  sont les phases instantanées du courant et de la tension. La méthode initialement employée par Noyel et Huck [25] consistait à faire ensuite une moyenne sur les échantillons de phase :

$$\phi = \sum_{n=1}^p \frac{\phi_n}{p} \quad (1.17)$$

L'erreur absolue sur la détermination de la phase instantanée du courant ou de la tension évolue comme :

$$\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \quad (1.18)$$

avec

$$x = \frac{i_n}{I_m} \text{ ou } x = \frac{v_n}{V_m} \quad (1.19)$$

Dans la pratique on ne conservera que les points pour lesquels les valeurs de  $|x|$  sont inférieures à 0,7 afin de limiter cette erreur. En conséquence, le nombre d'échantillons contribuant au calcul de  $\phi$  diminue lorsque ce dernier augmente et s'annule pour  $\phi = 90$  degrés, ce qui affecte la précision pour les déphasages proches de 90 degrés.

Pour remédier à ce problème nous avons utilisé la méthode suivante :

- Les phases instantanées de la tension et du courant sont calculées pour chaque point d'échantillonnage. Cette phase est donnée par le calculateur entre  $-\frac{\pi}{2}$  et  $\frac{\pi}{2}$  (détermination principale). A partir de cette valeur, nous calculons sa valeur réelle en ajoutant les termes  $k\pi$  nécessaires. Un exemple d'évolution temporelle est donné figure 1.17 dans le cas où  $\phi$  est proche de  $90^\circ$ .
- L'utilisation du critère des moindres carrés permet de donner l'équation de la droite passant par tous les points pour le courant et la tension (figure 1.18). Le déphasage est égal à la différence des valeurs à l'origine.

Cette méthode présente l'avantage d'utiliser un maximum de points de mesure quelle que soit la valeur du déphasage, en outre si ce dernier est voisin de  $90^\circ$  la précision n'est pas affectée par le rejet des points pour lesquels  $x$  est supérieur à 0,7.

### 1.3.2.2 Détection synchrone

L'admittance complexe s'obtient à partir des valeurs moyennes suivantes :

$$M_1 = \overline{i(t).sin(\omega t)} = \frac{I_m \cos\phi_i}{2} \quad M_3 = \overline{v(t).sin(\omega t)} = \frac{V_m \cos\phi_v}{2}$$

$$M_2 = \overline{i(t).cos(\omega t)} = \frac{I_m \sin\phi_i}{2} \quad M_4 = \overline{v(t).cos(\omega t)} = \frac{V_m \sin\phi_v}{2}$$

d'où l'on déduit :

$$|Y| = \frac{I_m}{V_m} = \sqrt{\frac{M_1^2 + M_2^2}{M_3^2 + M_4^2}} \quad (1.20)$$

$$\phi = \phi_i - \phi_v = \text{Arctg} \left( \frac{M_2}{M_1} \right) - \text{Arctg} \left( \frac{M_4}{M_3} \right) \quad (1.21)$$

Les valeurs moyennes sont calculées à l'aide des intégrales suivantes :

$$M_1 = \frac{1}{NT} \cdot \int_0^{NT} (i(t).sin(\omega t).dt) \quad M_3 = \frac{1}{NT} \cdot \int_0^{NT} (v(t).sin(\omega t).dt)$$

$$M_2 = \frac{1}{NT} \cdot \int_0^{NT} (i(t).cos(\omega t).dt) \quad M_4 = \frac{1}{NT} \cdot \int_0^{NT} (v(t).cos(\omega t).dt)$$

ce qui donne numériquement :

$$M_1 = \frac{1}{p} \cdot \sum_{n=1}^p i_n \sin \omega t_n \quad M_3 = \frac{1}{p} \cdot \sum_{n=1}^p v_n \sin \omega t_n$$

$$M_2 = \frac{1}{p} \cdot \sum_{n=1}^p i_n \cos \omega t_n \quad M_4 = \frac{1}{p} \cdot \sum_{n=1}^p v_n \cos \omega t_n$$

Il serait intéressant d'envisager des méthodes plus performantes pour le calcul des valeurs moyennes en utilisant les techniques du filtrage numérique.

Remarque : Dans la pratique nous avons utilisé non pas la tension  $v$  et le courant  $i$  mais les tensions  $v_e$  et  $v_s$  qui sont les grandeurs accessibles à la mesure. Dans la suite, il sera donc essentiellement question du gain complexe de l'électromètre

$$Ga = \frac{v_s}{v_e} = \frac{V_{sm}}{V_{em}} e^{j\phi} = |Ga| \cdot e^{j\phi}$$

### 1.3.2.3 Analyse temporelle

Si on considère un diélectrique linéaire, la polarisation orientationnelle  $P(t)$  résultant de l'application d'un champ électrique  $E(t)$  s'écrit :

$$P(t) = \chi \cdot \int_{-\infty}^t E(t') \cdot \frac{d\phi_p(t-t')}{d(t-t')} \cdot dt' = \chi \cdot E(t) * \dot{\phi}_p(t) \quad (1.22)$$

où  $\chi$  est la susceptibilité diélectrique indépendante du temps et  $\phi_p(t)$  la fonction réponse polarisation qui varie de  $\phi_p(t) = 0$  pour  $t = 0$  à  $\phi_p(t) = 1$  pour  $t = +\infty$  l'opérateur  $*$  désigne ici le produit de convolution.

Si un échantillon de ce matériau est placé dans une cellule de capacité active  $Ca$  à laquelle on applique une tension  $V(t)$ , la relation liant la charge accumulée  $Q(t)$  dans la cellule à  $\phi_p(t)$  s'écrit :

$$\begin{aligned} Q(t) &= Ca \cdot \left\{ \varepsilon_{\infty} \cdot V(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cdot \int_{-\infty}^t V(t') \cdot \frac{d\phi_p(t-t')}{d(t-t')} \cdot dt' \right\} \quad (1.23) \\ &= Ca \cdot \left\{ \varepsilon_{\infty} \cdot V(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cdot V(t) * \dot{\phi}_p(t) \right\} \end{aligned}$$

ceci est équivalent à :

$$Q(t) = Ca \cdot \left\{ \int_{-\infty}^t \left( \varepsilon_{\infty} \cdot \delta(t-t') + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cdot \frac{d\phi_p(t-t')}{d(t-t')} \right) \cdot V(t') \cdot dt' \right\} \quad (1.24)$$

Ce qui peut encore s'écrire en utilisant une fonction réponse non-normalisée  $\phi_1(t)$  et les propriétés du produit de convolution :

$$Q(t) = Ca \cdot \int_{-\infty}^t \phi_1(t') \cdot \dot{V}(t-t') \cdot dt' = Ca \cdot \phi_1(t) * \dot{V}(t) \quad (1.25)$$

avec

$$\phi_1(t) = \varepsilon_{\infty} \cdot u(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cdot \phi_p(t) \quad (1.26)$$

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \phi_1(t) = \varepsilon_\infty \quad \text{et} \quad \lim_{t \rightarrow +\infty} \phi_1(t) = \varepsilon_s \quad (1.27)$$

Dans le cas d'un échelon de tension d'amplitude  $V_0$ , la relation 1.25 se simplifie en :

$$Q(t) = Ca \cdot V_0 \cdot \phi_1(t) = \int_0^t i(t') \cdot dt' \quad (1.28)$$

En choisissant une procédure d'intégration par la méthode des trapèzes, la résolution numérique donne :

$$Q \left( (p+1) \cdot \Delta t \right) = \frac{\Delta t}{2} \cdot \sum_{n=0}^{n=p} (i_{n+1} + i_n) \quad (1.29)$$

d'où on tire :

$$\phi_1 \left( (p+1) \cdot \Delta t \right) = \frac{Q \left( (p+1) \cdot \Delta t \right)}{Ca \cdot V_0} \quad (1.30)$$

Dans le cas d'une rampe de tension de pente  $V_1$ , le courant est directement proportionnel à la fonction réponse  $\phi_1(t)$  :

$$i(t) = Ca \cdot \phi_1(t) * V_1 \dot{u}(t) = Ca \cdot \phi_1(t) \cdot V_1 \quad (1.31)$$

$\phi_1$  s'obtient numériquement par la relation :

$$\phi_1 \left( (p+1) \cdot \Delta t \right) = \frac{i \left( (p+1) \cdot \Delta t \right)}{Ca \cdot V_1} \quad (1.32)$$

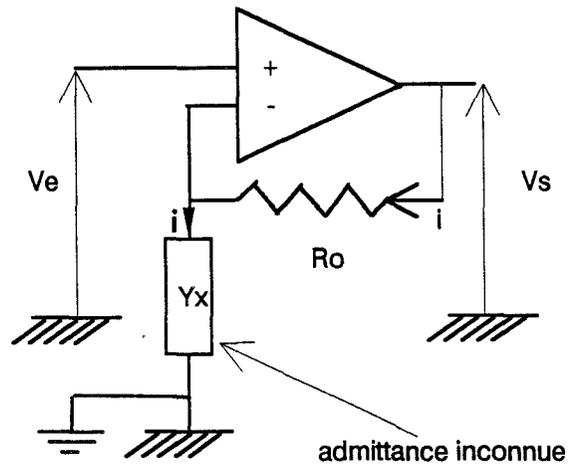


figure 1.19: montage non-inverseur à amplificateur opérationnel.

### 1.3.4 Electromètres

#### 1.3.3.1 Electromètre commercial

L' utilisation d'un électromètre commercial telle qu'elle avait été préconisée par Noyel et al [25] semblait au départ intéressante. Cependant les temps de mesure d'un appareil comme le Keithley 617 (0.6s dans la gamme des pico-ampères) nous interdisent l'accès à des fréquences proches du kilohertz. En revanche il est intéressant de pouvoir en disposer afin d'étendre la mesure au continu.

#### 1.3.3.2 Electromètre réalisé au laboratoire

Compte tenu de ces considérations, nous avons donc jugé préférable de réaliser nous-mêmes un électromètre qui couplé au voltmètre rapide nous permette de réaliser des mesures depuis 0.1 mHz à 1 kHz. L'électromètre est en fait un convertisseur courant-tension délivrant une tension  $v_s$  proportionnelle au courant traversant l'échantillon. Nous avons utilisé un montage non-inverseur à amplificateur opérationnel (figure 1.19). Ce montage présente l'avantage de permettre la mise à la terre d'une des électrodes de la cellule de mesure par l'intermédiaire de la masse. On s'affranchit ainsi de l'influence d'éléments extérieurs (mise en température, microscope polarisant, etc.) . Dans le cas idéal, le courant s'obtient facilement pour chaque point d'échantillonnage  $n$  à l'aide de la relation suivante :

$$i_n = \frac{v_{s_n} - v_{e_n}}{R_0} \quad (1.33)$$

Une étude détaillée de l'électromètre réel est présentée au paragraphe 1.4.3. Bien connu en électronique, le montage non- inverseur est ici utilisé dans un cas très particulier : la mesure de courants très faibles ( $\geq 1$  pA) ou encore la mesure d'impédances très élevées (plusieurs centaines de  $G\Omega$ ). Le montage ne répondra au cahier des charges que dans les conditions suivantes :

- les courants de polarisation de l'amplificateur opérationnel sont très faibles ( $\ll 1$  pA) et ses impédances d'entrée sont très élevées ( $\gg 100$  G  $\Omega$ ).

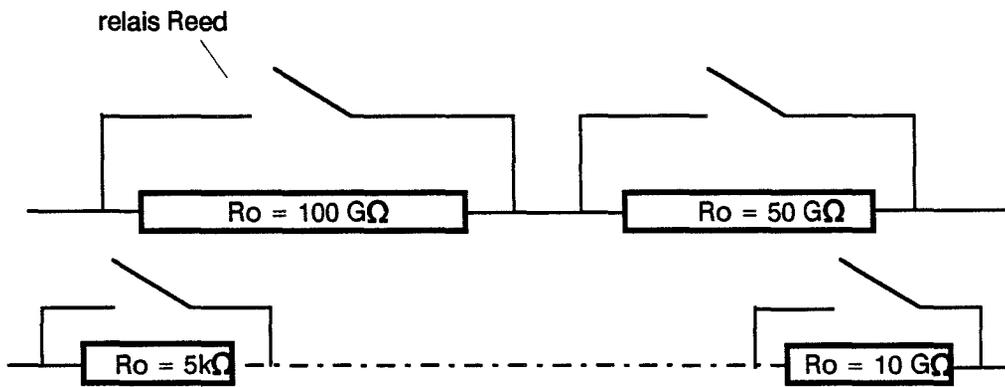


figure 1.20: ensemble des résistances  $R_o$  disponibles de valeurs comprises entre  $5 \text{ k}\Omega$  et  $100 \text{ G}\Omega$  .

- les impédances de fuite du câble assurant la liaison cellule de mesure-électromètre sont très grandes devant l'impédance inconnue.
- il est nécessaire de disposer de résistances de contre-réaction  $R_0$  de très forte valeur ( $R_0 = 100 \text{ G}\Omega$  donne  $v_s - v_e = 1 \text{ V}$  pour un courant  $i = 1 \text{ pA}$ ).
- le gain du montage peut être ajusté en modifiant la valeur de la résistance de contre-réaction  $R_0$ . Une valeur de  $R_0$  trop élevée entraînera la saturation de l'amplificateur opérationnel. Une valeur trop faible se traduira par des tensions  $v_s$  et  $v_e$  très voisines et une forte imprécision sur la détermination du courant  $i$ .

Pour toutes ces raisons nous avons utilisé l'amplificateur opérationnel AD 549 d'Analog Devices. Ce circuit intégré présente une impédance d'entrée élevée ( $R_i = 10^{15} \Omega$ ,  $C_i = 0.8 \text{ pF}$ ), de très faibles courants de polarisation (40 fA grâce à une paire de transistors J.F.E.T en entrée). On dispose d'un ensemble de seize résistances  $R_0$  (Geka) en série (figure 1.20) dont les valeurs sont comprises entre 5 k  $\Omega$  et 100 G $\Omega$  commutables une à une au moyen de relais à haut isolement (Relais Celduc, Risolement  $> 5 \cdot 10^{14} \Omega$ ) commandés par ordinateur par l'intermédiaire d'un circuit que nous avons réalisé. La minimisation des impédances de fuite nécessite l'utilisation de la technique de garde qui fait l'objet du paragraphe 1.3.3.4.

### 1.3.3.3 Gammes de mesure

Pour l'amplificateur opérationnel idéal, les équations sont les suivantes :

$$i = \frac{v_s - v_e}{R_0} = v_e \cdot \frac{Ga - 1}{R_0} \quad (1.34)$$

avec

$$Ga = \frac{v_s}{v_e} = |Ga| e^{j\phi} \quad (1.35)$$

où  $Ga$  est le gain complexe de l'électromètre.

La valeur mesurée de l'admittance inconnue est donc donnée par :

$$Y_x = \frac{Ga - 1}{R_0} = \frac{1}{R_x} + j \omega C_x \quad (1.36)$$

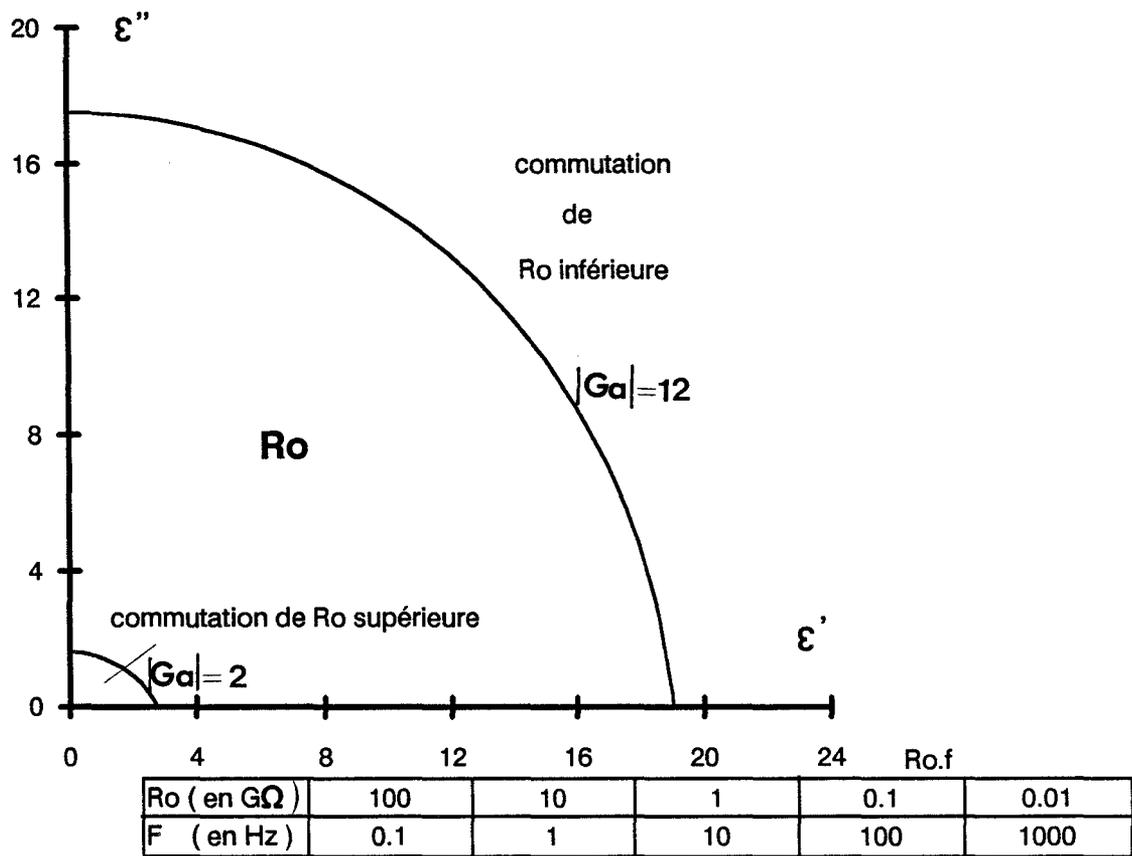


figure 1.21: gammes de mesure  $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$ .

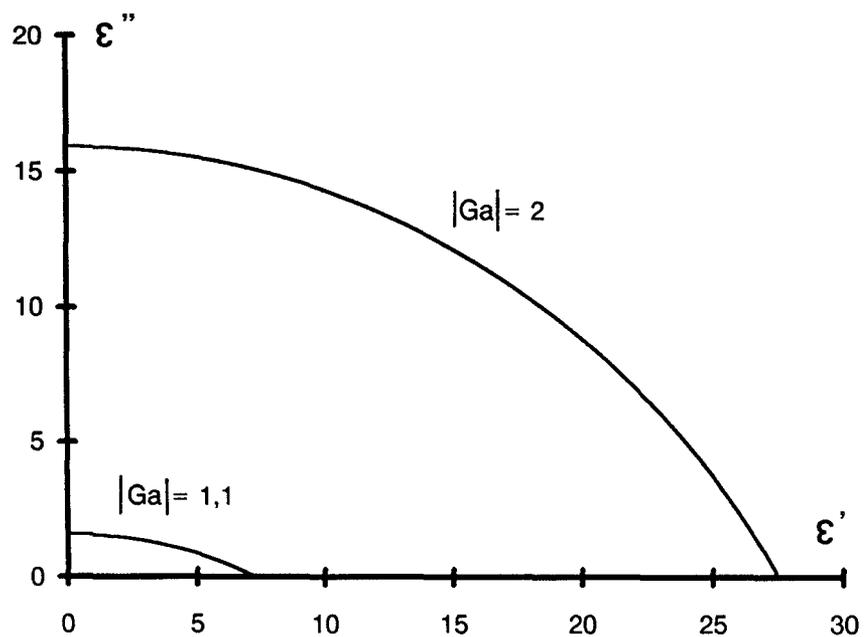


figure 1.22: gammes de mesure  $f < 0,1 \text{ Hz}$ ,  $R_o = 100 \text{ G}\Omega$ .

$$\frac{1}{R_x} = \frac{|Ga|. \cos(\phi) - 1}{R_0} \quad (1.37)$$

et

$$C_x = \frac{|Ga|. \sin(\phi)}{R_0. \omega} \quad (1.38)$$

et pour une cellule de mesure capacitive :

$$\varepsilon'' = \frac{|Ga|. \cos(\phi) - 1}{R_0 C a \omega} \quad (1.39)$$

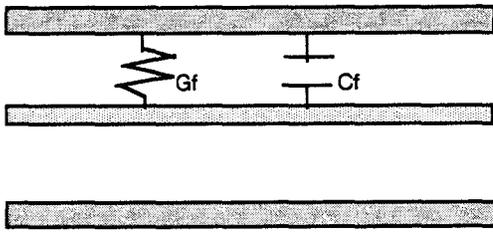
et

$$\varepsilon' = \frac{|Ga|. \sin(\phi)}{R_0 C a \omega} \quad (1.40)$$

Les points représentatifs de la courbe  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  pour une fréquence  $f$ , un gain en module  $|Ga|$ , une capacité active  $Ca$  et une résistance  $R_0$  donnés se situent sur un cercle de centre  $(0, -1/R_0Ca\omega)$  et de rayon  $\frac{|Ga|}{R_0Ca\omega}$ . La tension maximale d'entrée  $V_{em}$  a été fixée à 1 V pour éviter les effets non-linéaires et le gain maximal en module  $|Ga|_{max}$  à 12 en raison des problèmes de saturation de l'amplificateur opérationnel. Les gammes de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  mesurables sont identiques pour un produit  $R_0.f.Ca$  constant (figure 1.21) et pratiquement illimitées pour  $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$ , le gain est alors toujours supérieur à 2. La valeur maximale de  $R_0$  étant  $100 \text{ G}\Omega$ , lorsque  $f < 0,1 \text{ Hz}$  pour les valeurs courantes de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ , le module du gain se rapproche de 1 (figure 1.22). Ceci se traduit par une diminution de la précision sur la détermination du courant donc de l'admittance inconnue, ce qui constitue l'unique limitation du dispositif. Néanmoins, nous avons observé que la précision est suffisante pour des gains supérieurs à 1,1 ce qui a peu de conséquences sur les gammes de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  mesurables. Le problème pourrait se résoudre facilement par l'adjonction de résistances de valeurs plus élevées ( $R_0 = 500 \text{ G}\Omega, R_0 = 1000 \text{ G}\Omega$ ).

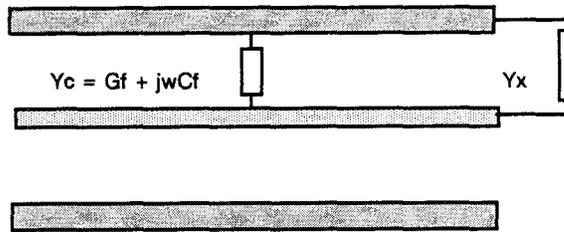
#### 1.3.3.4 Technique de garde et minimisation des courants de fuite

La liaison cellule de mesure-pont TBF se fait par l'intermédiaire d'un câble dont l'admittance (capacité et conductance de fuite) (figure 1.23), se plaçant en



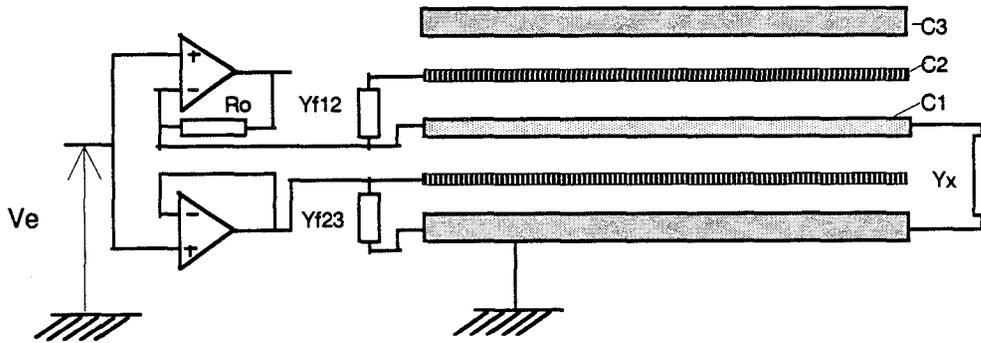
Gf = conductance de fuite  
 Cf = capacité du câble

figure 1.23: schéma équivalent du câble de liaison.



admittance mesurée  $Y_{xm} = Y_x + Y_c$

figure 1.24: influence du câble sur la mesure.



$Y_{f12}$  = admittance de fuite entre les conducteurs C1 et C2.  
 $Y_{f23}$  = admittance de fuite entre les conducteurs C2 et C3

figure 1.25: schéma du montage avec garde habituellement utilisé.

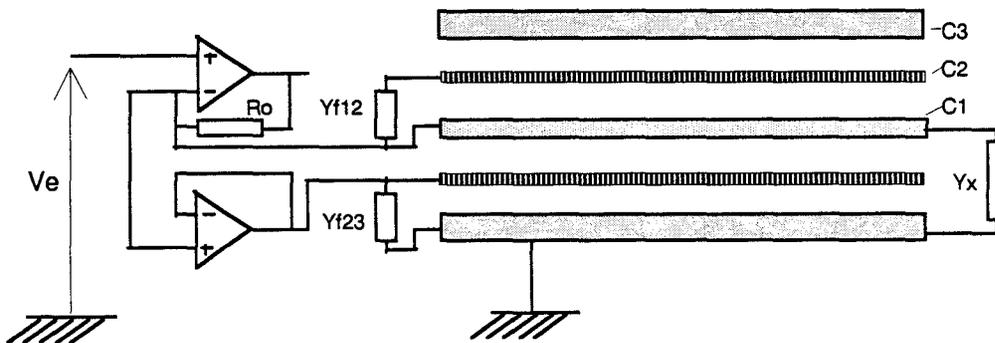


figure 1.26: schéma du montage choisi.

parallèle sur l'inconnue perturbe donc la mesure en s'ajoutant à la valeur réelle (figure 1.24). Pour remédier à cela, on fait appel à la technique de garde nécessitant l'utilisation d'un câble triaxial [38].

Un tel câble possède un conducteur central (point chaud) et deux autres conducteurs concentriques au premier. Le conducteur extérieur est relié à la masse du montage et joue le rôle de blindage. La tension d'entrée  $v_e$  est appliquée directement sur le conducteur central et sur le deuxième conducteur par l'intermédiaire d'un circuit suiveur qui réalise en même temps l'adaptation d'impédance (figure 1.25).

Les éléments parasites ayant le même potentiel à leurs bornes voient leur influence supprimée ; ceux présents entre les conducteurs 2 et 3 ne perturbent pas la mesure car le courant les traversant est fourni par le suiveur.

Le montage généralement utilisé en continu pour la mesure des courants très faibles est celui de la figure 1.25. Les caractéristiques du circuit intégré AD549 nous permettent d'envisager le montage de la figure 1.26. Les deux montages sont équivalents en basse fréquence mais une étude des limitations fréquentielles de la technique de garde (décrites au paragraphe 1.4.3) nous a conduit à utiliser le montage de la figure 1.26.

L'application du potentiel de garde au blindage entourant le circuit qui comporte les relais Reed de commutation et les résistances  $R_0$ , réduit fortement la capacité parasite d'entrée du pont.

L'amplificateur opérationnel entrant dans la réalisation de l'électromètre possède de très faibles courants de polarisation ( $<60$  fA ) ce qui est essentiel pour la mesure de faibles courants. Les spécifications du constructeur ne peuvent être garanties que si l'on utilise une technique de garde afin de limiter les courants de fuite au niveau des pattes de l'amplificateur [39]. Nous avons donc placé un anneau conducteur autour des pattes d'entrée de ce dernier, relié à la fois à la sortie du suiveur et au boîtier de l'amplificateur ce qui a pour effet de minimiser

les courants de fuite et la capacité patte-boîtier.

## 1.4 Précision de la mesure. Etalonnage

### 1.4.1 Erreurs sur la mesure du gain complexe de l'électromètre dans le cas de l'analyse harmonique digitale (A.H.D)

#### 1.4.1.1 Incertitude sur la mesure du module du gain

La précision sur la mesure du module du gain dépend directement de la précision sur la mesure des tensions maximales  $V_{sm}$  et  $V_{em}$  :

$$|Ga| = \frac{V_{sm}}{V_{em}}$$

ce qui donne :

$$\frac{\Delta|Ga|}{|Ga|} = \frac{\Delta V_{sm}}{V_{sm}} + \frac{\Delta V_{em}}{V_{em}} \quad (1.41)$$

On peut montrer [7] à partir de la relation 1.12 que :

$$\frac{\Delta V_m}{V_m} = \frac{\Delta v}{V_m} \cdot \sqrt{\frac{1}{p}} \quad (1.42)$$

où  $p$  est le nombre d'échantillons par période du signal et  $\Delta v$  l'incertitude absolue sur la mesure d'un échantillon de tension. Comparée à une méthode de détermination par mesure unique, la méthode d'échantillonnage améliore la précision sur les tensions maximales (rapport  $\sqrt{\frac{1}{p}}$ ). La précision du voltmètre donnée par le constructeur est de  $\pm 0.035\%$  de la tension lue + 20 mV sur la gamme 32 V.

Dans le cas le plus défavorable :  $v = 12 \text{ V} \Rightarrow \Delta v = 25 \text{ mV}$  ; pour  $V_m = 1 \text{ V}$  et  $p = 200$ , ceci donne  $\frac{\Delta V_m}{V_m} = 0.2\%$ . L'incertitude obtenue sur la valeur du module du gain peut raisonnablement être estimée à :

$$\frac{\Delta|Ga|}{|Ga|} < 0.4\%$$

### 1.4.1.2 Incertitude sur la mesure de la phase du gain

Le déphasage introduit par l'inconnue se déduit des phases instantanées de chacune des grandeurs  $v_e$  et  $v_s$ , l'incertitude absolue sur ces termes s'écrit :

$$\Delta \phi_n = \frac{1}{\cos(\phi_n)} \cdot \frac{\Delta v}{V_m} + \operatorname{tg}(\phi_n) \cdot \frac{\Delta V_m}{V_m} \quad (1.43)$$

où  $\Delta v$  est l'incertitude absolue sur la mesure de la tension instantanée .

Le nombre élevé d'échantillons ( $>100$ ), le moyennage dû à l'utilisation du critère des moindres carrés, et le fait que  $(\operatorname{tg}\phi)$  soit limitée à 1 par l'élimination des échantillons pour lesquels  $\frac{\Delta v}{V_m}$  est supérieur à 0.7 font que l'écriture de  $\Delta\phi$  se simplifie en  $\Delta\phi = \frac{\Delta V_m}{V_m}$ . L'incertitude absolue sur la mesure du déphasage vaudra donc (relation 1.16) :

$$\Delta \phi = \frac{\Delta V_{em}}{V_{em}} + \frac{\Delta V_{sm}}{V_{sm}} = 2 \cdot \frac{\Delta V_m}{V_m} \quad (1.44)$$

Nous pouvons donc estimer que  $\Delta\phi$  est voisin de 0,2 degrés. De ce qui précède, il résulte que l'incertitude absolue  $\Delta\phi$  est indépendante de la valeur de  $\phi$  ce qui est un des avantages de cette méthode. Sa valeur relative, dont l'évolution en fonction de la phase est représentée figure 1.27 sera donc maximale au voisinage de 0 et inférieure à 5% pour  $\phi$  supérieur à 5 degrés.

### 1.4.2 Etude de l'erreur sur la mesure de $R_x$ et $C_x$

La précision sur la détermination de  $R_x$  et  $C_x$  conditionne celle sur  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ . D'après les formules donnant  $R_x$  et  $C_x$  on obtient dans le cas de l'électromètre idéal celles donnant les erreurs relatives suivantes :

$$\frac{\Delta R_x}{R_x} = \frac{\Delta R_0}{R_0} + \frac{\Delta B |Ga, \phi|}{B} \quad (1.45)$$

$$\frac{\Delta C_x}{C_x} = \frac{\Delta R_0}{R_0} + \frac{\Delta \omega}{\omega} + \frac{\Delta D |Ga, \phi|}{D} \quad (1.46)$$

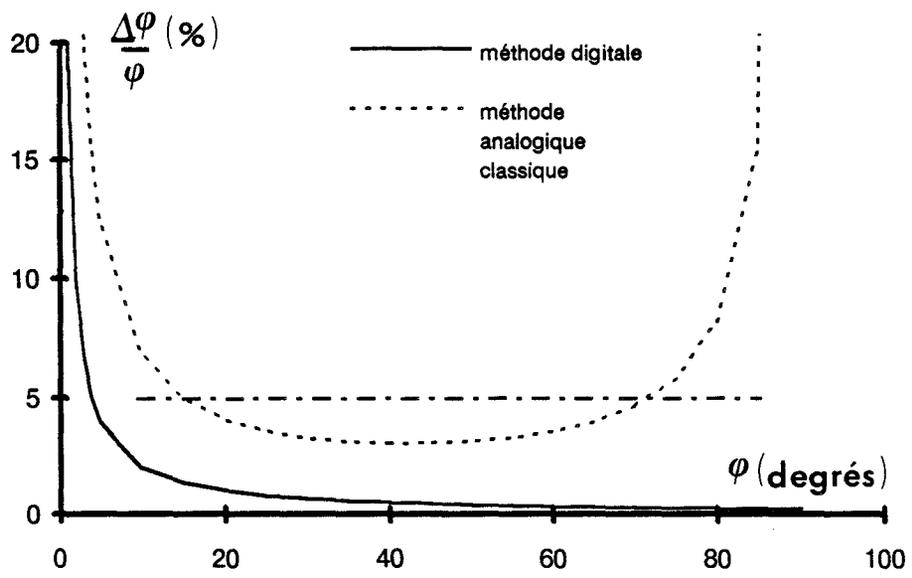


figure 1.27: évolution de l'erreur relative sur la valeur de la phase.

où :

- $\frac{\Delta R_0}{R_0}$  est l'erreur relative sur la détermination de  $R_0$  que nous avons chiffrée à 1%, précision de l'électromètre commercial.
- $\frac{\Delta \omega}{\omega}$  est l'erreur relative sur la fréquence du signal débité par le générateur. Le constructeur annonce une précision de 0.1%.
- $\frac{\Delta B|Ga, \phi|}{B}$  et  $\frac{\Delta D|Ga, \phi|}{D}$  sont des grandeurs dépendant de la valeur du module du gain et de sa phase déterminés au cours de la mesure.

$$\frac{\Delta B|Ga, \phi|}{B} = \left[ \frac{\Delta \phi \cdot \sin(\phi) - \frac{\Delta |Ga|}{|Ga|} \cdot \cos(\phi)}{\cos(\phi) - \frac{1}{|Ga|}} \right] \quad (1.47)$$

$$\frac{\Delta D|Ga, \phi|}{D} = \left[ \frac{\Delta |Ga|}{|Ga|} + \Delta \phi \cdot \cotg(\phi) \right] \quad (1.48)$$

Le terme  $\frac{\Delta |Ga|}{|Ga|}$  a été estimé précédemment à 0.4% et  $\Delta \phi$  vaut 0.2 degré. Les figures 1.28 et 1.29 donnent l'évolution des erreurs relatives sur  $R_x$  et  $C_x$  en fonction de la phase pour différentes valeurs du gain. De ceci il ressort que :

- La mesure de la capacité s'effectue avec une erreur inférieure à 5% si le déphasage est supérieur à 5 degrés, l'augmentation du gain n'apportant pas une grande amélioration.
- L'erreur relative sur la mesure de la résistance est inférieure à 5% excepté lorsque le gain et le déphasage sont tels que

$$\cos(\phi) = \frac{1}{|Ga|} \quad (1.49)$$

Avec un gain voisin de 2, la mesure s'effectue avec une erreur voisine de 3% pour toutes les valeurs de déphasage à l'exception de celles voisines de 60 degrés. Si on maintient le gain à une valeur élevée (=10 par exemple) la mesure ne sera entachée d'erreur que pour  $\phi$  proche de 90 degrés.

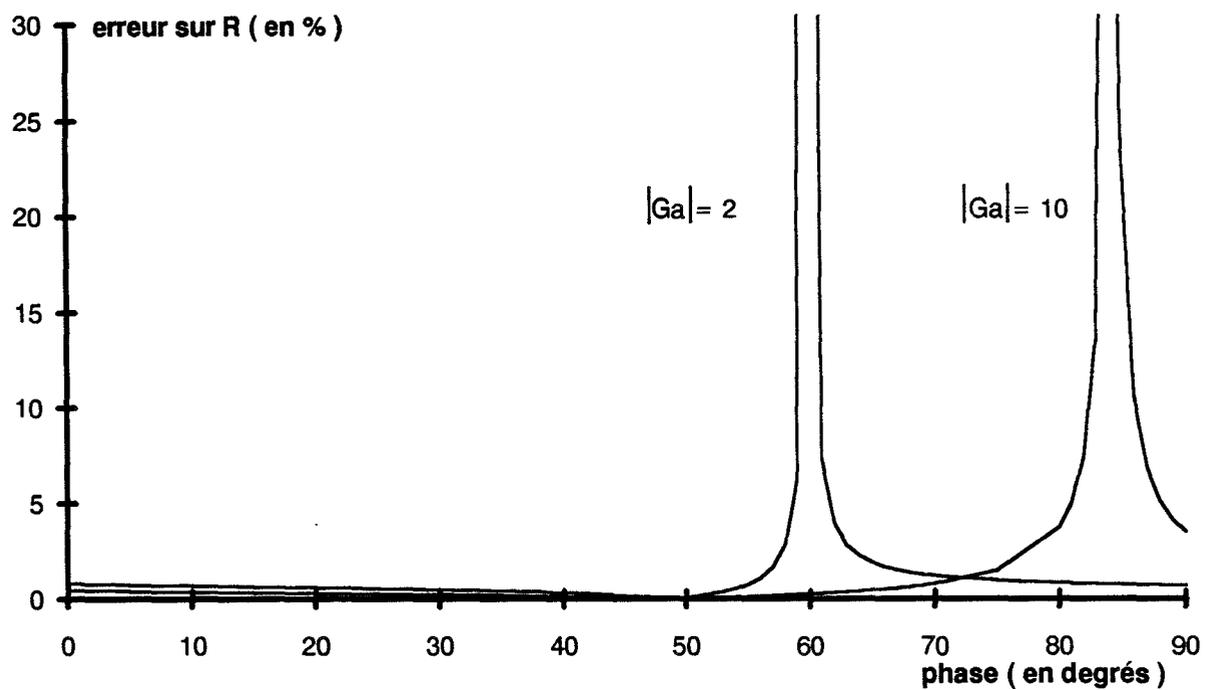


figure 1.28: variations de l'erreur relative sur la valeur de R en fonction de la phase mesurée pour différentes valeurs de  $|Ga|$ .

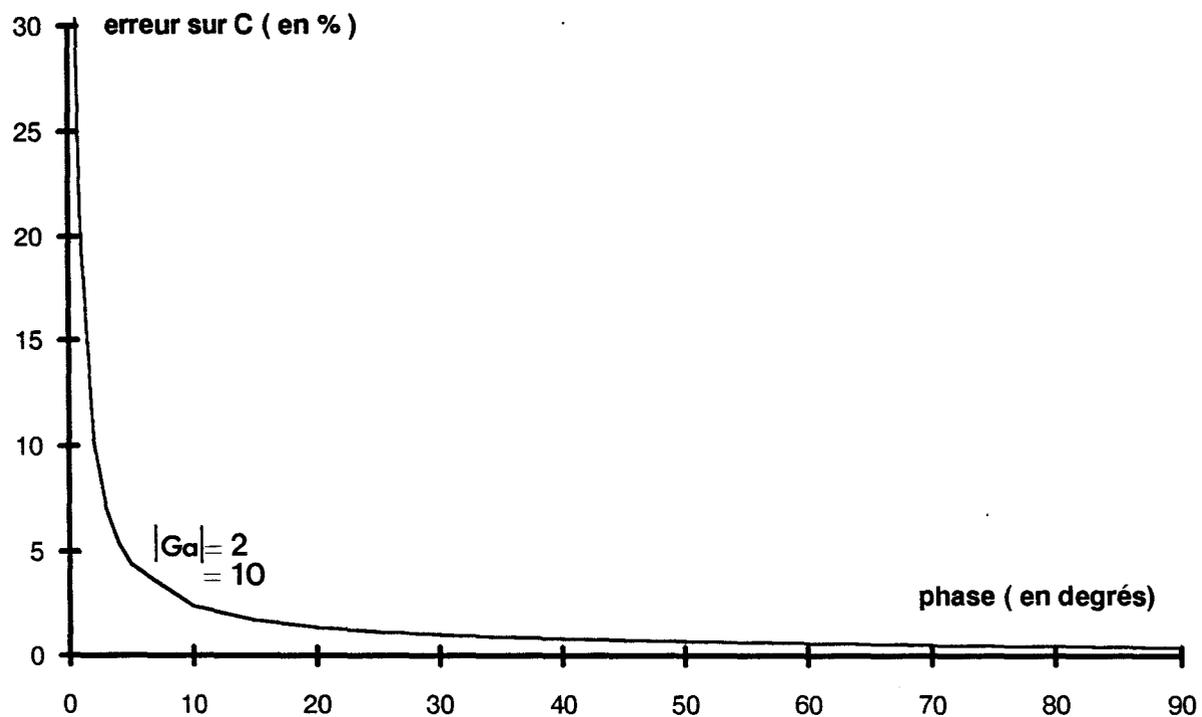


figure 1.29: variations de l'erreur relative sur la valeur de C en fonction de la phase mesurée.

En conclusion la mesure s'effectuera sans problème, nous avons inclu dans le logiciel de dépouillement le calcul des erreurs, ce qui permet le cas échéant de vérifier la validité de la mesure.

### 1.4.3 Limitations fréquentielles

Nous n'avons jusqu'à présent considéré que le cas où l'électromètre était idéal, en pratique les mesures effectuées sur un dipôle RC parallèle permettent de mettre en évidence les limitations du dispositif.

La courbe présentée figure 1.30 montre l'évolution des valeurs mesurées jusqu'à 10 kHz sur un dipôle formé d'une résistance  $R = 100 \text{ M}\Omega$  en parallèle avec  $C = 33,3 \text{ pF}$  ( $R_0 = 1 \text{ G}\Omega$ ).

A partir de 20 Hz la valeur de  $R$  mesurée est plus faible que la valeur exacte (si on considère des écarts inférieurs à 5%). La valeur de la capacité semble elle entachée d'une erreur systématique et sa valeur décroît fortement à partir de 100 Hz.

Nous avons recensé trois causes d'erreurs qui sont :

1. La présence d'une capacité  $C_0$  en parallèle sur la résistance  $R_0$ , la prise en compte d'un schéma équivalent plus complexe est nécessaire [14,15] lorsque  $R_0 \geq 10 \text{ G}\Omega$ .
2. La limitation du produit gain-bande de l'amplificateur opérationnel, constituant principal de l'électromètre.
3. L'influence fréquentielle de la garde.

Nous allons maintenant examiner en détail chacun de ces trois points :

1. Influence de capacités parasites ( $C_0$  et autres):

(a)  $R_0 < 10 \text{ G}\Omega$

Dans ce cas, seule la capacité  $C_0$  intervient, elle est en fait la somme

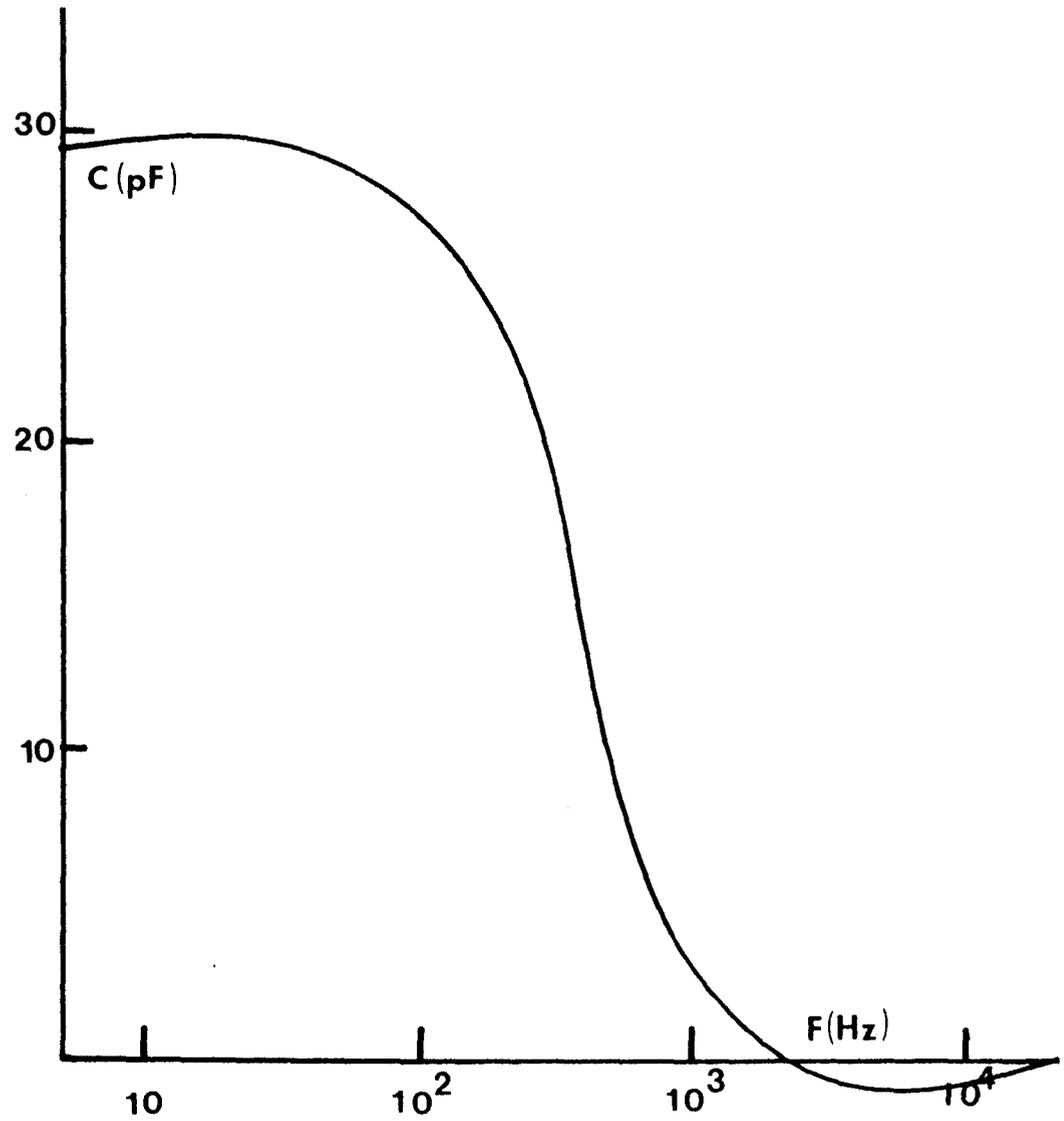
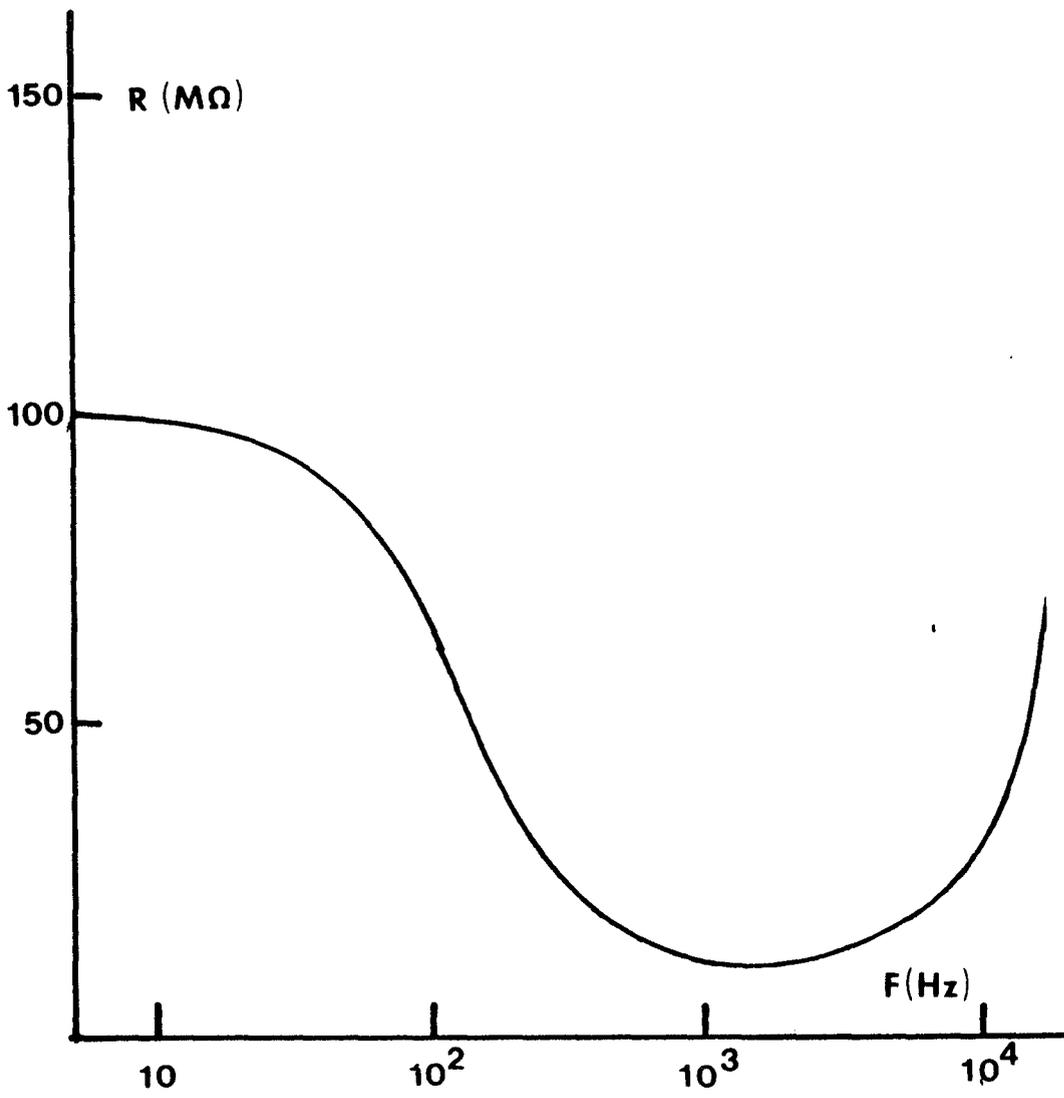


figure 1.30a: évolution de la valeur mesurée de  $R$  en fonction de la fréquence.

figure 1.30b: évolution de la valeur mesurée de  $C$  en fonction de la fréquence.

figure 1.30: valeurs mesurées de  $R$  et  $C$  d'un dipôle RC parallèle.

$R = 100 M\Omega$

$C = 33 pF$

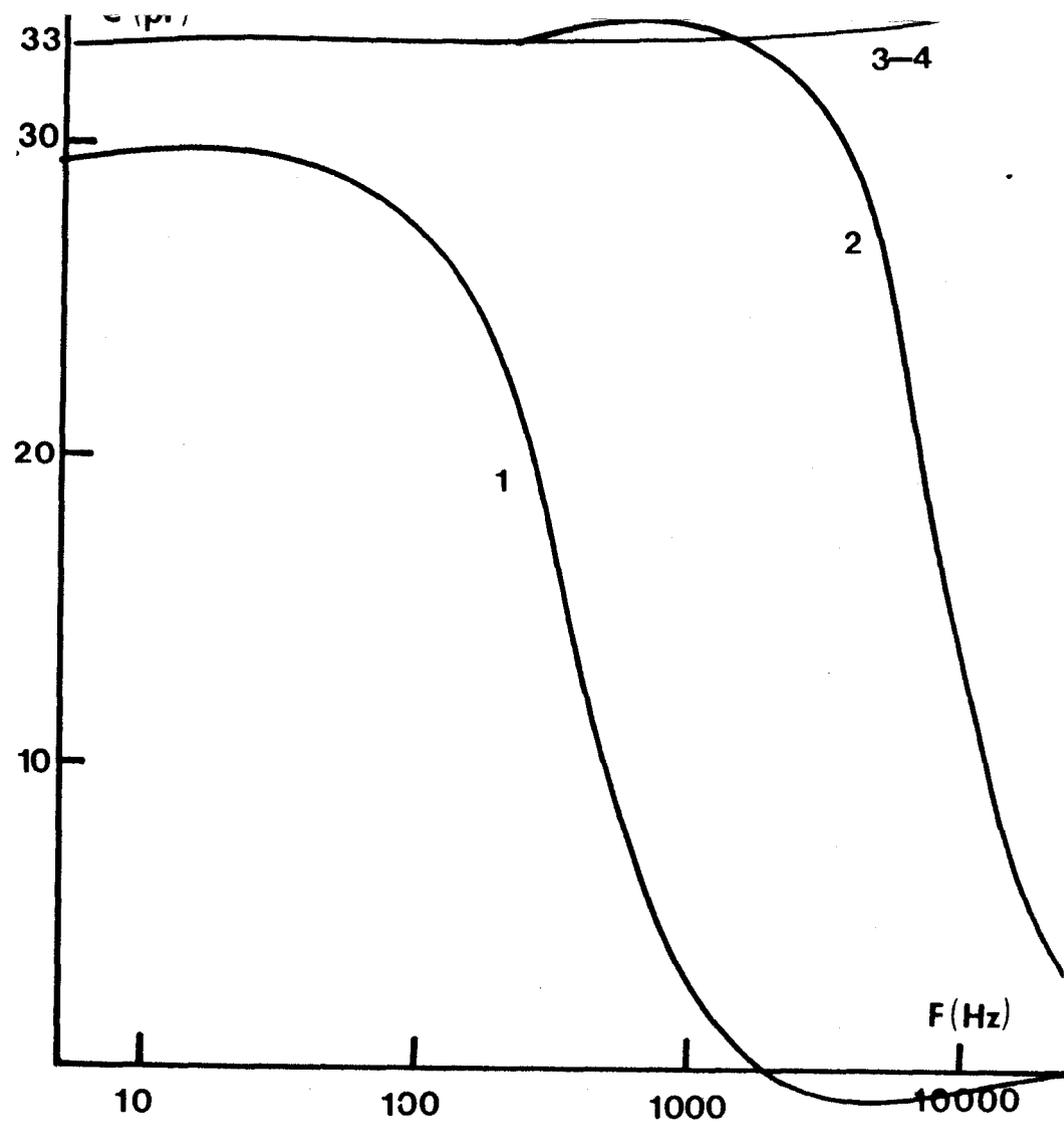
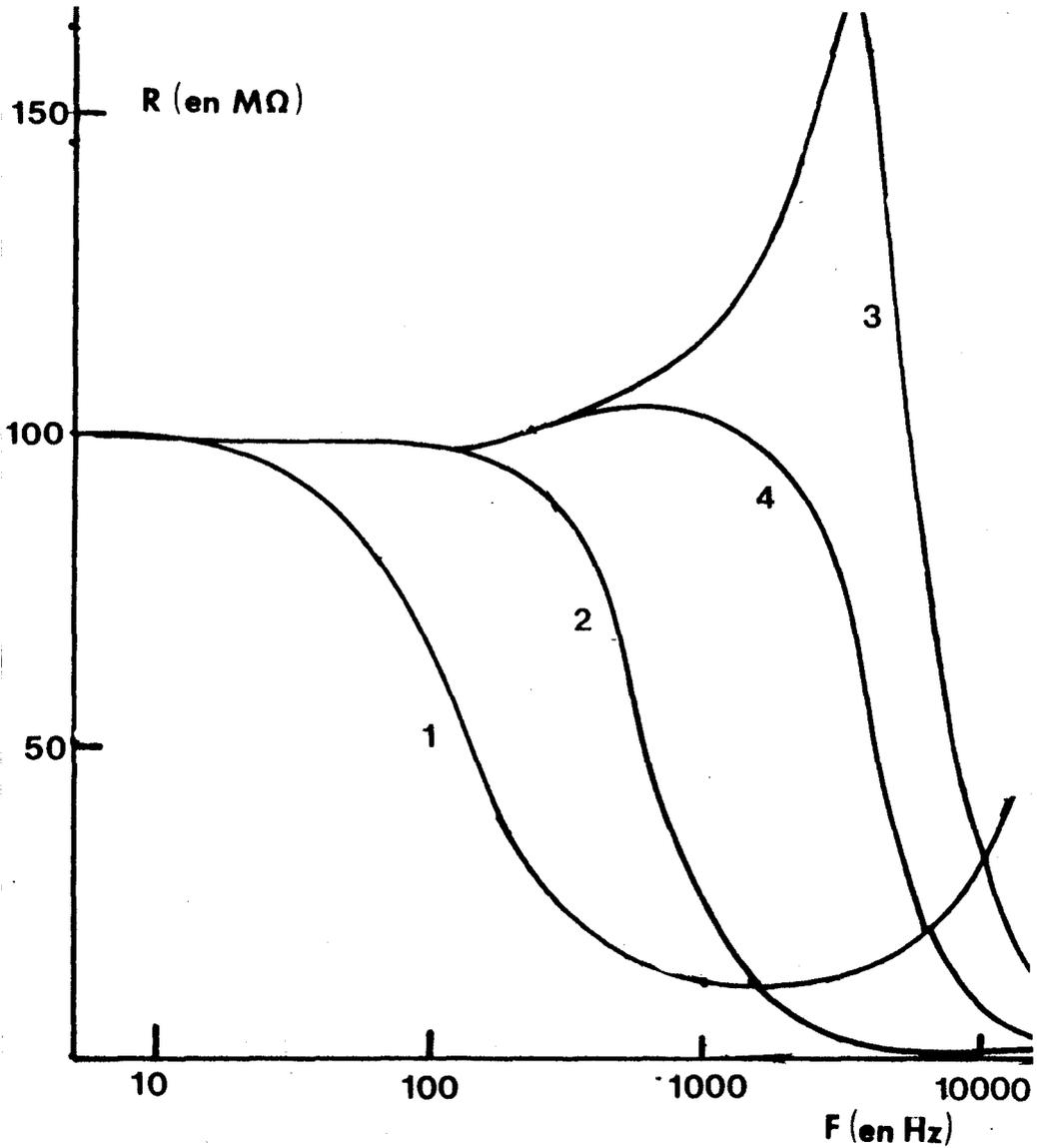


figure 1.31a: évolution de la valeur mesurée de R en fonction de la fréquence, et corrections successives.

figure 1.31b: évolution de la valeur mesurée de C en fonction de la fréquence, et corrections successives.

figure 1.31: valeurs mesurées avant et après correction de R et de C d'un dipôle RC parallèle.

R = 100 M

C = 33 pF

de deux contributions qui sont d'une part la capacité entre lames du relais REED (voir figure 1.20) et d'autre part la capacité "intrinsèque" [14,15] en parallèle sur  $R_0$ . Son influence peut être exprimée au moyen des équations suivantes :

- influence sur la valeur de la capacité mesurée :

$$C_{xm} = \frac{C_x - \frac{R_0 C_0}{R_x}}{1 + (R_0 C_0 \omega)^2} \quad (1.50)$$

- influence sur la valeur de la résistance mesurée :

$$R_{xm} = R_x \cdot \frac{1 + (\omega R_0 C_0)^2}{1 + \omega^2 R_0 C_0 R_x C_x} \quad (1.51)$$

quand  $\omega$  tend vers 0 ces relations deviennent :

$$C_{xm} = C_x - \frac{R_0 C_0}{R_x} \quad (1.52)$$

$$R_{xm} = R_x \quad (1.53)$$

L'erreur systématique sur la valeur de la capacité trouve sa justification dans l'équation 1.52. Il faut néanmoins relativiser son importance, en effet la valeur de  $C_0$  est faible ( $< 0.5$  pF) son influence n'aura d'importance que pour les  $R_0$  élevées ( $R_0 > 1\text{M } \Omega$ , si  $f \leq 1$  kHz) et le rapport  $\frac{R_0}{R_x}$  n'excède jamais dix, le terme  $\frac{R_0 C_0}{R_x}$  vaudra donc au maximum 5 pF. C'est cette situation qui est illustrée par les courbes indicées 1 (figure 1.31).

Les courbes indicées 2 présentent le résultat obtenu si l'on corrige l'effet de la capacité  $C_0$ . Ceci permet d'étendre la gamme de fréquences où la mesure est correcte. On remarque en particulier la disparition de l'erreur systématique décrite précédemment. Une correction nécessite de connaître  $C_0$  avec une précision suffisante ce qui n'est pas sans poser de problèmes, vu sa faible valeur. Les courbes de la figure 1.32

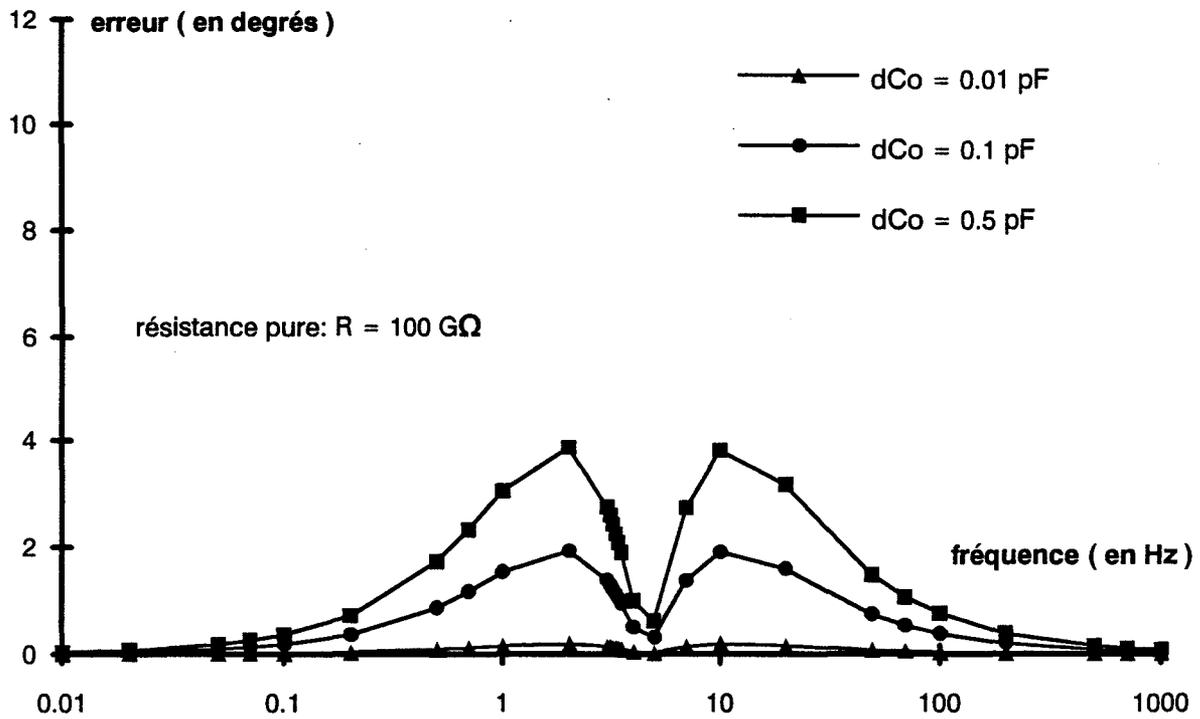


figure 1.32a

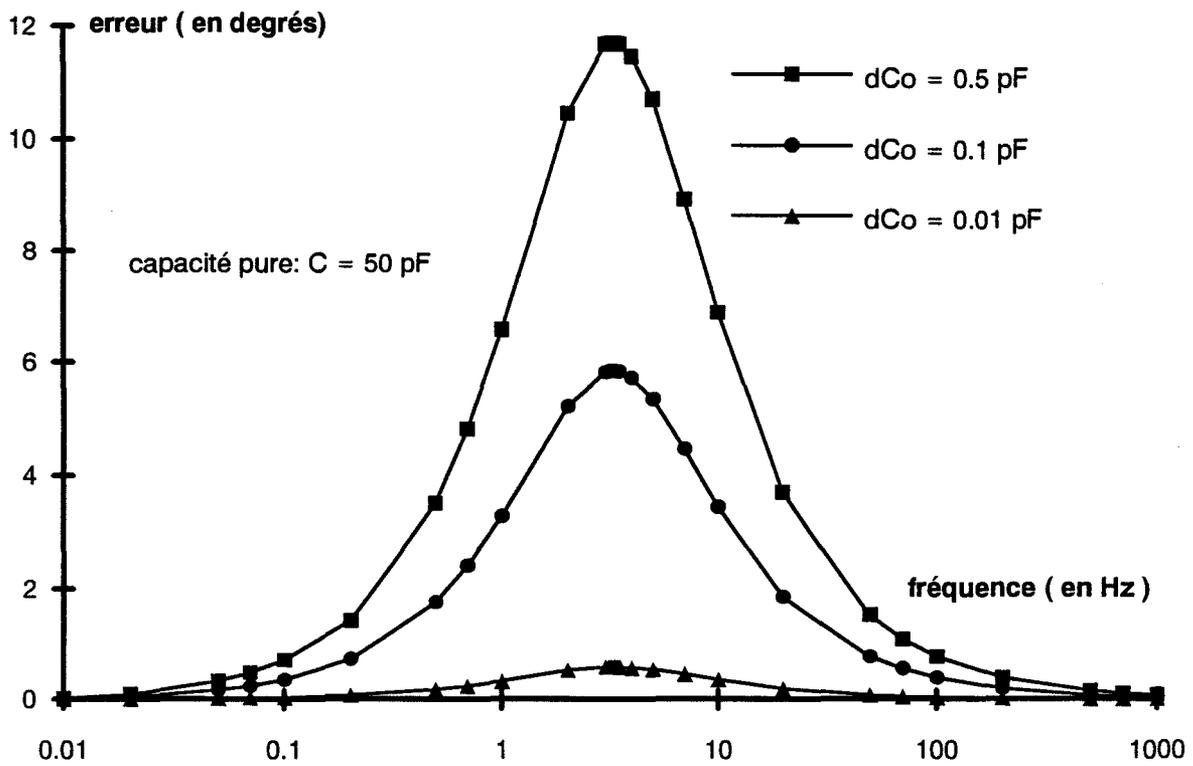


figure 1.32b

figure 1.32: erreur absolue commise sur la valeur mesurée du déphasage en fonction de la fréquence pour différentes valeur de l'incertitude absolue sur  $Co$ .

donnent pour différents dipôles inconnus l'erreur commise sur la valeur mesurée du déphasage en fonction de l'incertitude absolue sur  $C_0$ . Cette dernière doit être inférieure à 0,01 pF. Ceci a pu être réalisé par "fittage" des lieux de Bode expérimentaux de l'électromètre au moyen des équations décrivant le comportement du système.

(b)  $R_0 \geq 10G\Omega$

Dans ce cas le schéma équivalent [14,15] est celui de la figure 1.33. Son origine est liée à la technologie de fabrication des résistances  $R_0$  de forte valeur dont nous donnons le schéma figure 1.34. Ce dernier nous imposerait normalement un schéma équivalent plus complexe mais celui que nous proposons suffit à décrire convenablement les phénomènes dans la gamme de fréquence utile comme il est montré dans la suite.

## 2. Influence du produit gain-bande fini de l'amplificateur opérationnel.

L'amplificateur opérationnel n'est pas idéal et présente un produit gain-bande passante fini (1 MHz). Il est possible de prendre en considération sa transmittance qui est du type  $\frac{A}{1+j\frac{f}{f_0}}$  avec  $A = 10^6$  et  $f_0 = 1$  Hz (données constructeur), la tension à l'entrée de l'amplificateur doit être alors considérée comme non nulle. Les courbes indicées 3 (figure 1.31) représentent le résultat après correction. La capacité obtenue est alors en accord total avec la valeur de l'élément étalon jusqu'à 10 kHz. Celle de la résistance n'est quant à elle correcte que jusqu'à 200 Hz, elle augmente ensuite fortement.

## 3. Influence de la garde.

La mise en oeuvre de la technique de garde telle qu'elle est présentée au paragraphe 1.3.3.4 si elle bien adaptée en basse fréquence devient moins efficace au fur et à mesure que la fréquence augmente, ceci est dû encore une fois au produit gain-bande fini des amplificateurs utilisés. L'impédance

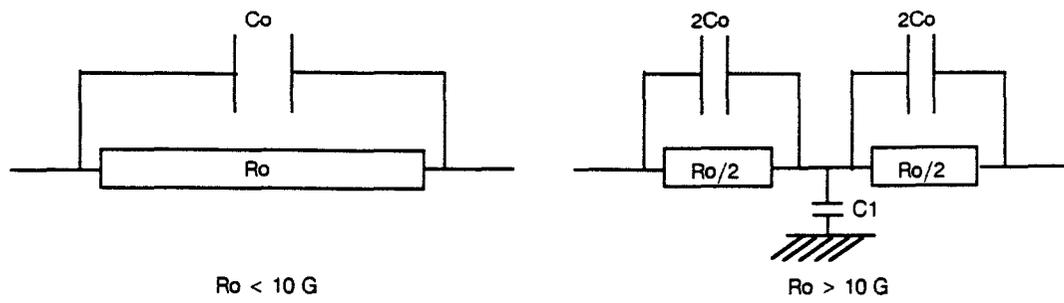


figure 1.33 : schémas équivalents de l'admittance de contre-réaction.

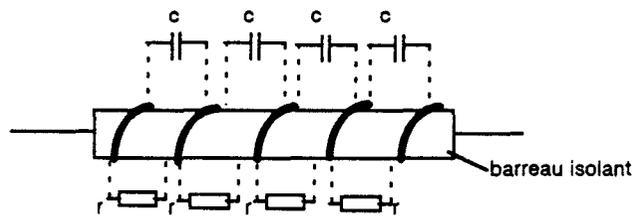


figure 1.34: origine du schéma équivalent de l'admittance de contre-réaction.

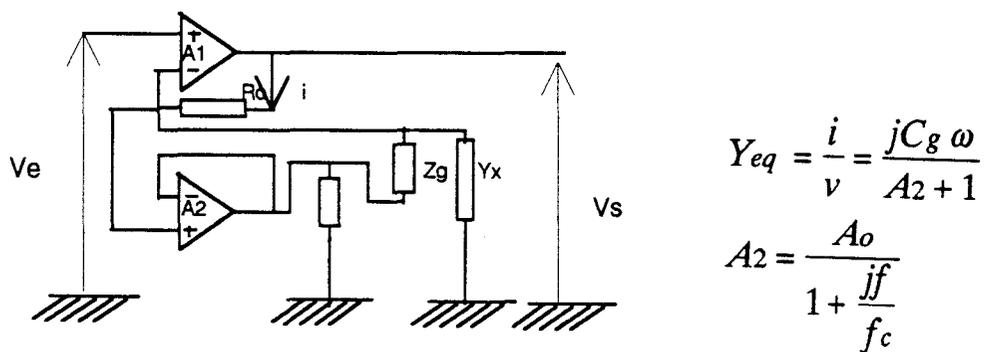
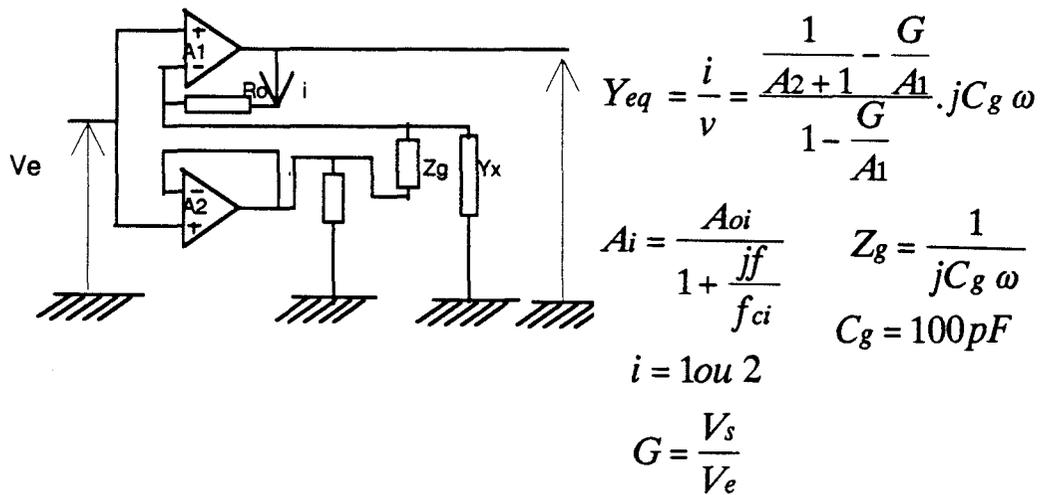


figure 1.35: schémas des deux montages utilisant la technique de garde et expressions des admittances équivalentes générées par l'impédance de garde Zg.

de garde  $Z_g$  va générer une admittance équivalente en parallèle sur l'inconnue dont l'expression est donnée figure 1.35. L'étude de l'évolution des éléments du schéma équivalent parallèle de cette admittance en fonction de la fréquence (figure 1.36), pour une impédance de garde supposée constituée d'une capacité de 100 pF nous permet de conclure que des deux schémas proposés (voir paragraphe 1.3.3.4), le deuxième semble être le plus performant :

- pour ce qui est de la valeur de la résistance équivalente  $R_{eq}$  :  
 $[ R_{eq2} ] > 100 \text{ G } \Omega$  pour  $f < 100 \text{ Hz}$   
 alors que  
 $[ R_{eq1} ] > 100 \text{ G } \Omega$  pour  $f < 20 \text{ Hz}$ .
- pour ce qui est de la valeur de la capacité équivalente  $C_{eq}$  :  
 $C_{eq2} < 10^{-4} \text{ pF}$  pour  $f < 10 \text{ kHz}$ .  
 alors que  
 $C_{eq1}$  augmente sensiblement pour  $f > 100 \text{ Hz}$  pour prendre des valeurs voisines de quelques picofarads.

Il faut toutefois préciser que pour la configuration 2, l'impédance d'entrée de mode commun est en parallèle sur l'inconnue et que les courants de polarisation peuvent également avoir une influence. Il est donc indispensable d'utiliser un amplificateur opérationnel de même type que celui de l'électromètre pour la garde. La prise en compte de l'impédance de garde nous permet d'améliorer encore la correction comme le montre les courbes indicées 4, en particulier la valeur de la résistance est maintenant dans des limites acceptables (5%) jusqu'à 1 kHz.

#### 4. Conclusion.

En tenant compte de l'ensemble des imperfections évoquées précédemment nous avons pu mettre en équation le système et comparer les lieux de Bode expérimentaux et théoriques obtenus (figure 1.37). L'accord est total jusqu'à 10 kHz pour la phase et jusqu'à 1 MHz pour le gain. Comme le dispositif

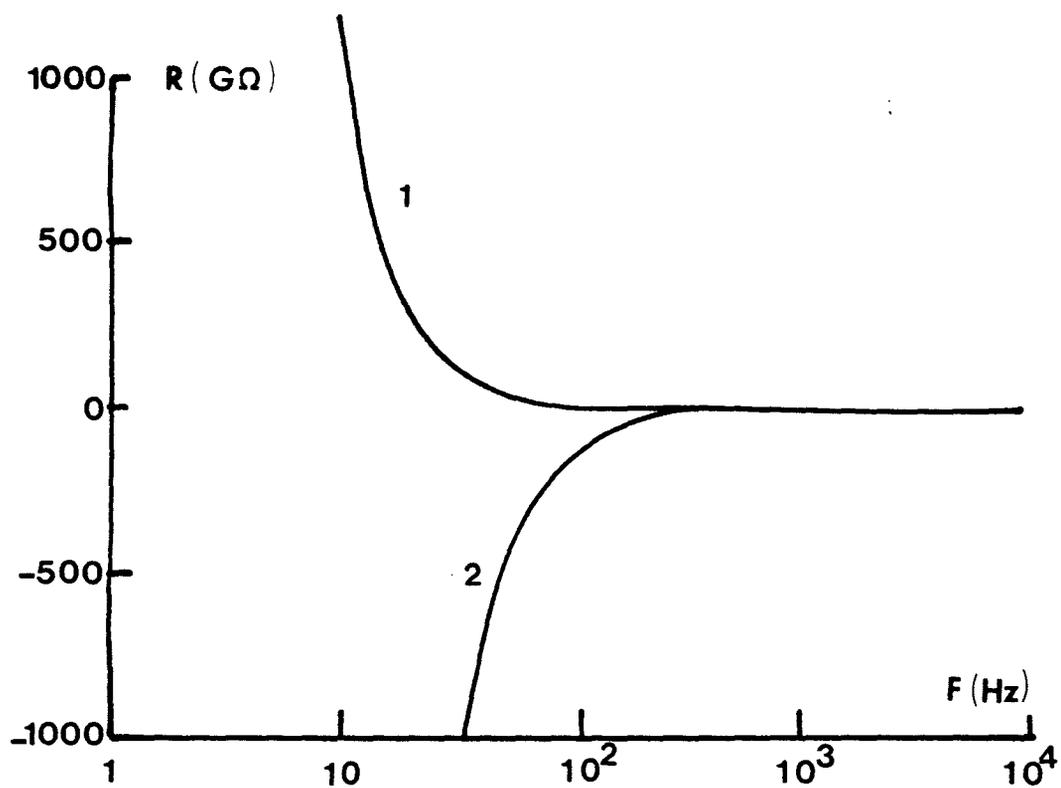


figure 1.36a: évolutions en fonction de la fréquence de la résistance de garde équivalente.

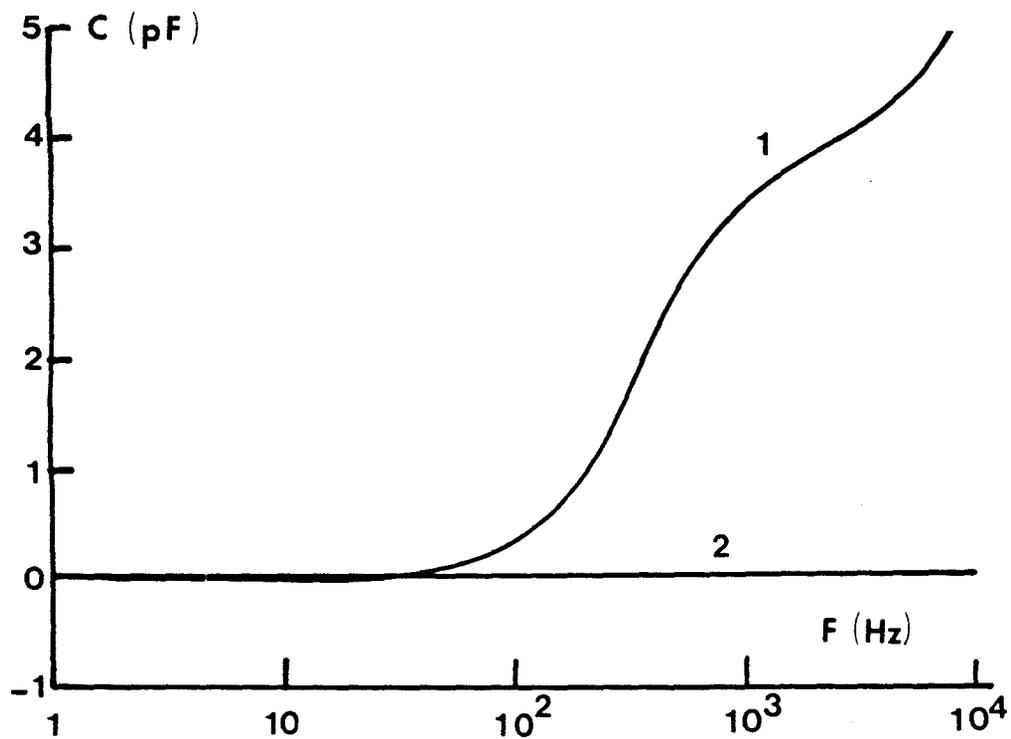


figure 1.36b: évolutions en fonction de la fréquence de la capacité de garde équivalente.

figure 1.36: évolutions en fonction de la fréquence de l'impédance de garde équivalente  $Z_g$  pour les deux montages.

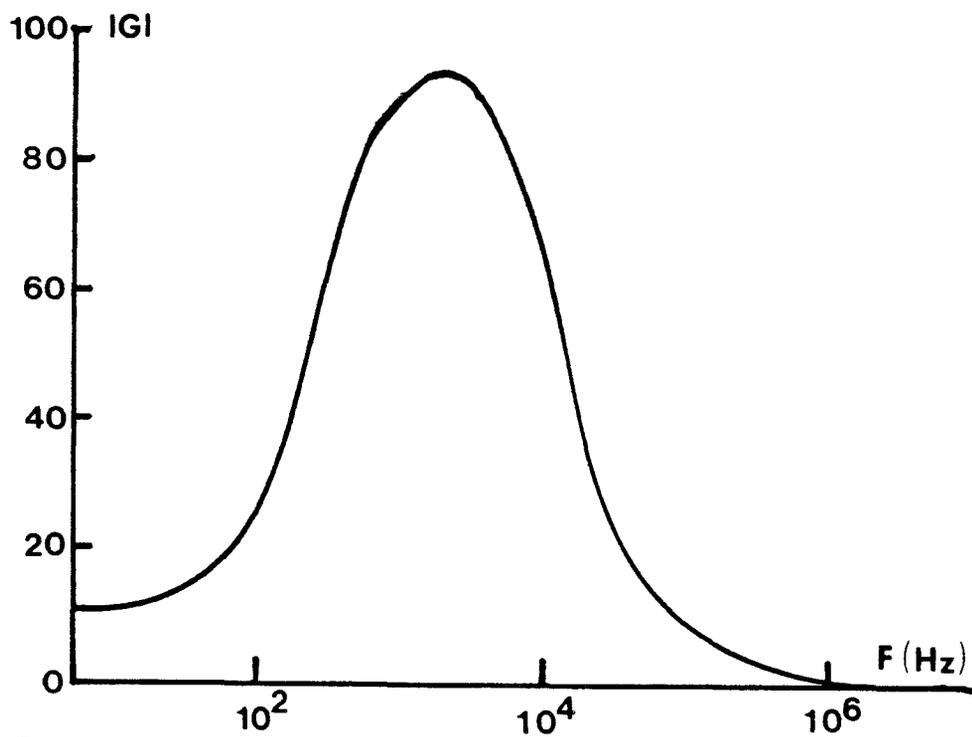


figure 1.37a: lieu de Bode expérimental du gain et "fit" associé.

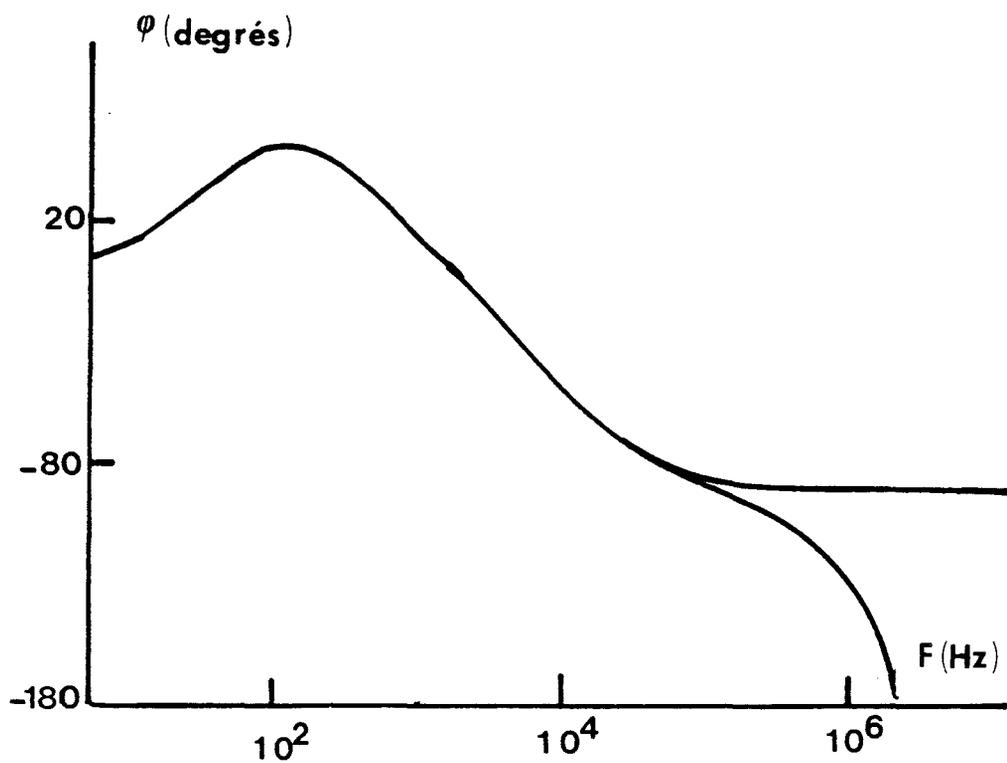


figure 1.37b: lieu de Bode expérimental de la phase et "fit" associé.

figure 1.37: lieux de Bode expérimentaux du gain complexe du montage et "fits" associés.

est utilisé pour des fréquences inférieures à 1 kHz ceci est amplement suffisant. L'écart sur la phase pour  $f > 10$  kHz est vraisemblablement dû à un comportement qui n'est pas strictement du type premier ordre de l'amplificateur opérationnel. En conséquence la mesure peut s'effectuer dans toute la gamme initialement imposée dans le cahier des charges avec une précision suffisante.

#### 1.4.4 Limitations temporelles

Les imperfections décrites dans le paragraphe précédent ont également une influence dans le domaine temps. A titre d'exemple nous présentons les évolutions théoriques du courant dans l'inconnue pour une cellule remplie d'un matériau présentant une relaxation de type Debye pour lequel l'évolution de la fonction réponse est de type exponentiel (figure 1.38).

Dans le cas de la réponse à l'échelon, les imperfections de l'électromètre réel (en particulier les capacités  $C_0$ ) transforment la réponse de type Dirac par une réponse impulsionnelle de durée d'autant plus importante que la résistance  $R_0$  est de valeur élevée. Ceci rend impossible la détermination de  $\varepsilon_\infty$  et l'exploitation de la fonction réponse dans cette zone, même si on prend en compte l'ensemble des imperfections du système.

Pour les temps de réponse élevés, cette méthode présente également un inconvénient : l'amplitude de la réponse exponentielle diminue fortement. Une solution consisterait à augmenter l'amplitude de l'échelon mais ceci se traduit par une saturation de l'amplificateur opérationnel aux temps courts.

Dans le cas de la réponse à une rampe de tension, ces inconvénients disparaissent (absence d'impulsion de Dirac) d'où l'intérêt de cette méthode par rapport à la précédente. Pour la mesure des très grands temps de réponse, la valeur de la résistance de réaction étant limitée à  $100\text{ G}\Omega$ , il sera nécessaire d'augmenter celle de la pente en jouant sur le niveau du signal triangulaire.

Nous signalons pour terminer que nous avons pris en compte l'ensemble des

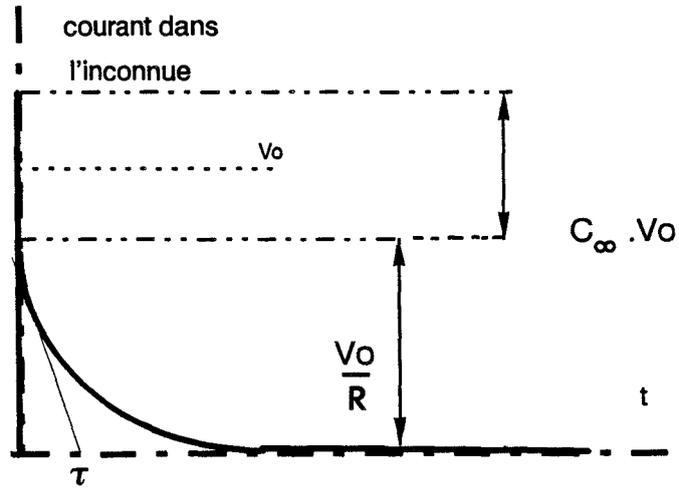


figure 1.38a: évolution théorique du courant dans le cas de la réponse à un échelon de tension.

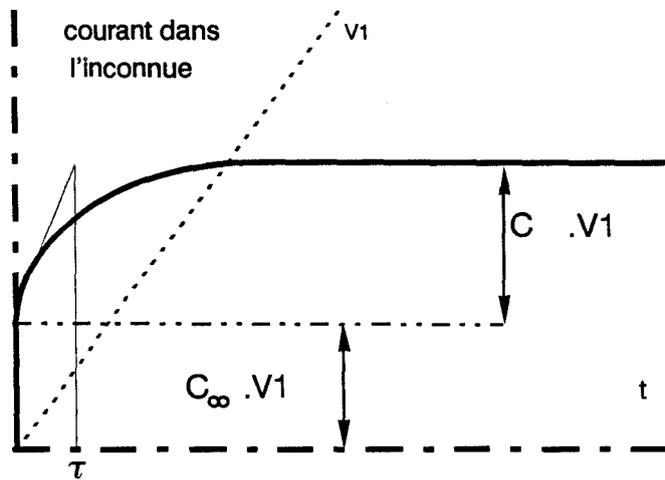


figure 1.38b: évolution théorique du courant dans le cas de la réponse à une rampe de tension.

imperfections du système dans le calcul numérique du courant.

### 1.4.5 Validation en T.B.F sur des dipôles RC

Nous avons simulé la cellule de mesure remplie d'un matériau (cf. paragraphe 1.2.1) présentant un mécanisme de relaxation de type Debye par des dipôles RC série. Les deux premiers dipôles (référéncés 1 et 2) permettent de valider les diverses méthodes pour ce qui est de la détermination de la fréquence de relaxation et de l'amplitude du domaine. Le dernier dipôle (3) inclue une capacité parallèle supplémentaire afin de simuler l'effet de  $\epsilon_\infty$ .

#### a) Etude des dipôles 1 et 2.

La valeur de la capacité série est de 100 pF ce qui correspond à une amplitude de domaine de 10 pour une capacité active de 10 pF. Deux résistances  $R = 1 G\Omega$  et  $R = 100 G\Omega$  permettent d'obtenir respectivement une fréquence de relaxation de 0.1 et 0.01 Hz. Ces dipôles ont été caractérisés au moyen de l'analyse harmonique digitale (A.H.D), de la détection synchrone (D.S) et de l'analyse temporelle (A.T).

Les résultats obtenus (figures 1.39 et 1.40) sur le premier dipôle pour des fréquences comprises entre 0.1 et 100 Hz montrent que l'accord entre les deux méthodes harmoniques est excellent. Le tableau (1.1) compare les valeurs théoriques et expérimentales caractéristiques du dipôle pour les deux méthodes. Le dispositif est donc bien adapté à la caractérisation diélectrique de matériaux comme le laissait présumer l'étude de la précision.

$R_x = 1G\Omega$		$C_x = 99pF$	$F_C = 1,607Hz$	
	$C_x(pF)$	$\frac{\Delta C_x}{C_x}(\%)$	$F_c(Hz)$	$\frac{\Delta F_c}{F_c}(\%)$
A.H.D	100,6	1,6	1,60	0,3
D.S	100,08	1	1,59	0,97
réponse à un échelon	102	3	1,65	2,6
réponse à une rampe	103,1	4,1	1,56	2,9

Tableau 1.1 : Dipôle n° 1

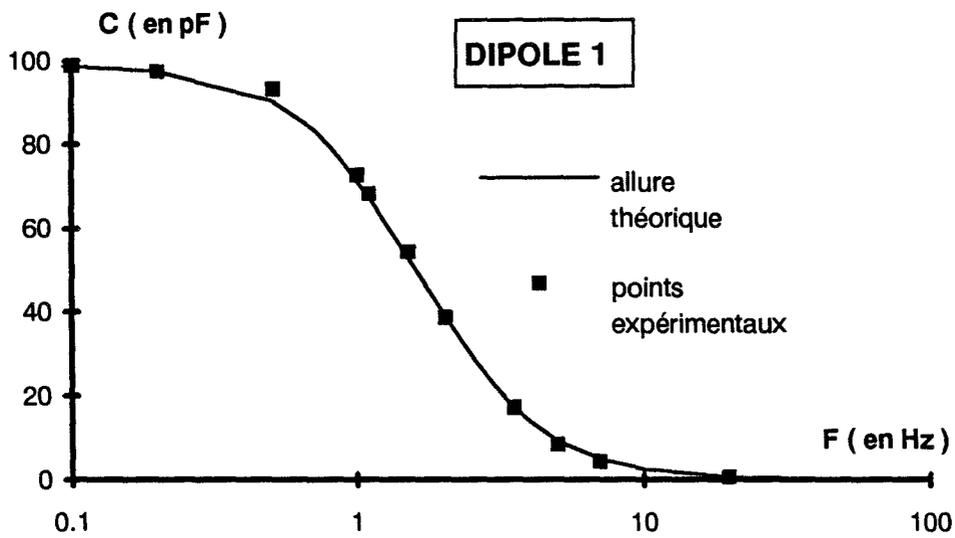


figure 1.39a

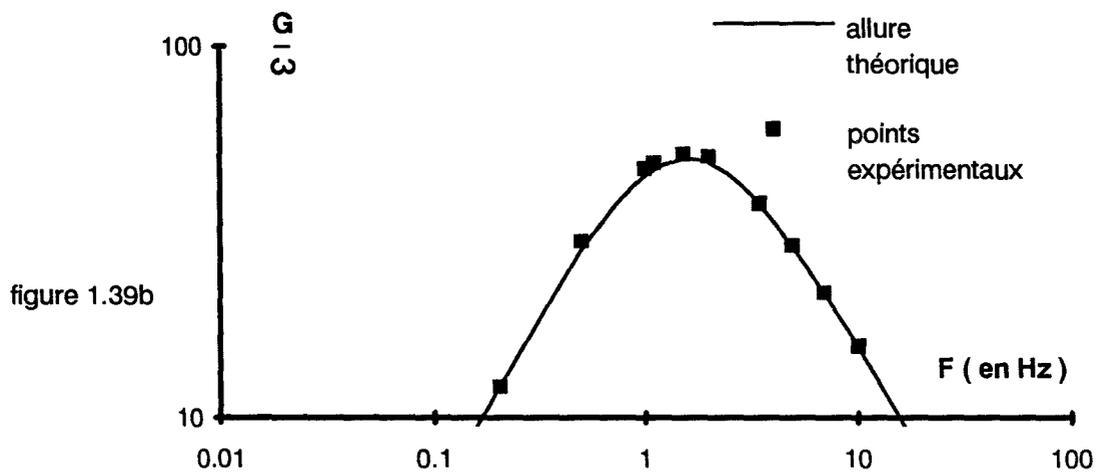


figure 1.39b

figure 1.39: évolutions des grandeurs mesurées ( c fig1.39a et  $G/\omega$  fig 1.39b )

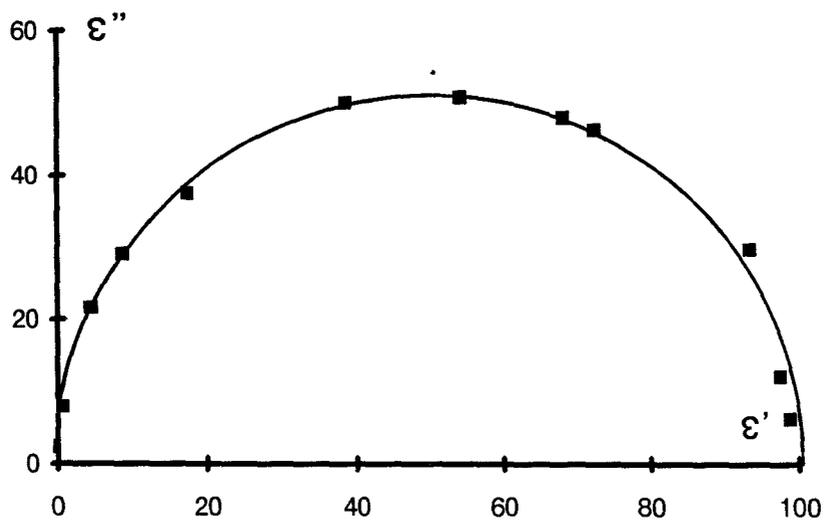


figure 1.40: diagramme de Cole et Cole associé, les courbes obtenues par les deux méthodes ( A.H.D et D.S ) sont confondues.

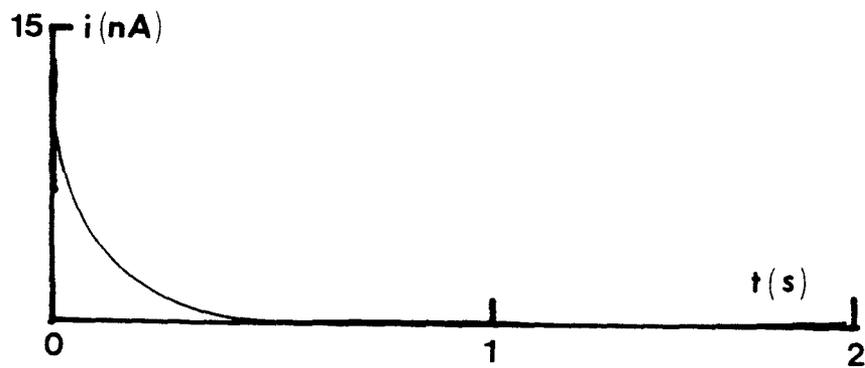


figure 1.41a: évolution du courant dans le dipôle.

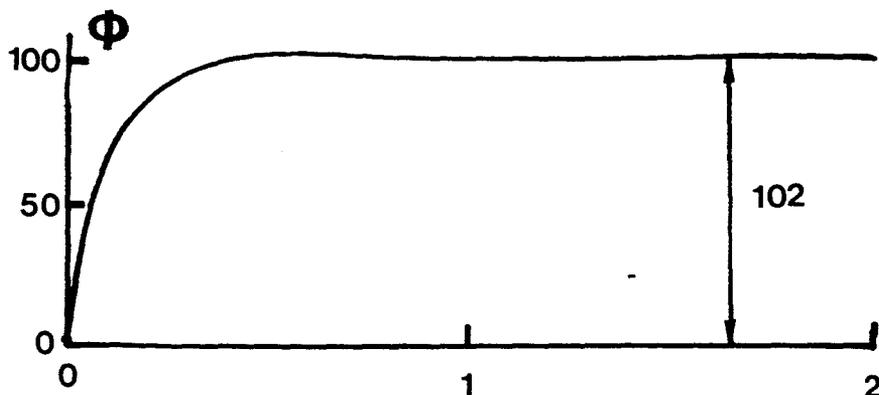


figure 1.41b: "fonction réponse".

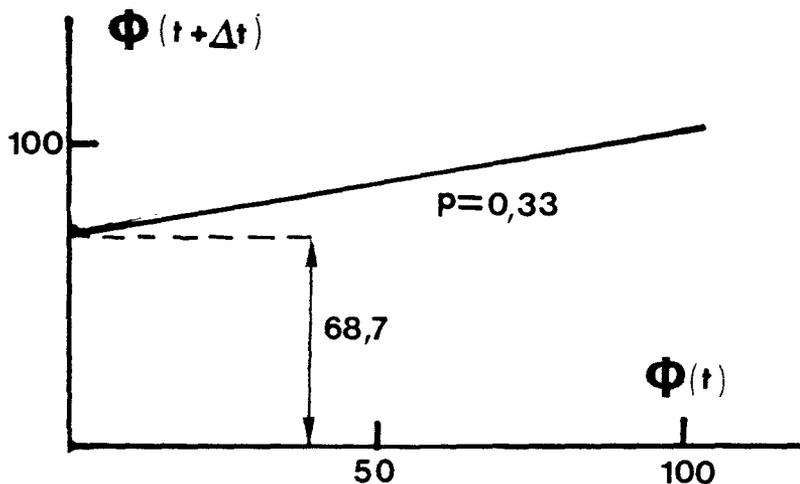


figure 1.41c: représentation de Csykin.

figure 1.41: évolutions du courant (fig 1.41a) et de la "fonction réponse" déduite (fig 1.41b) et représentation de Csykin associée pour le dipôle 1 dans le cas de la réponse à l'échelon.

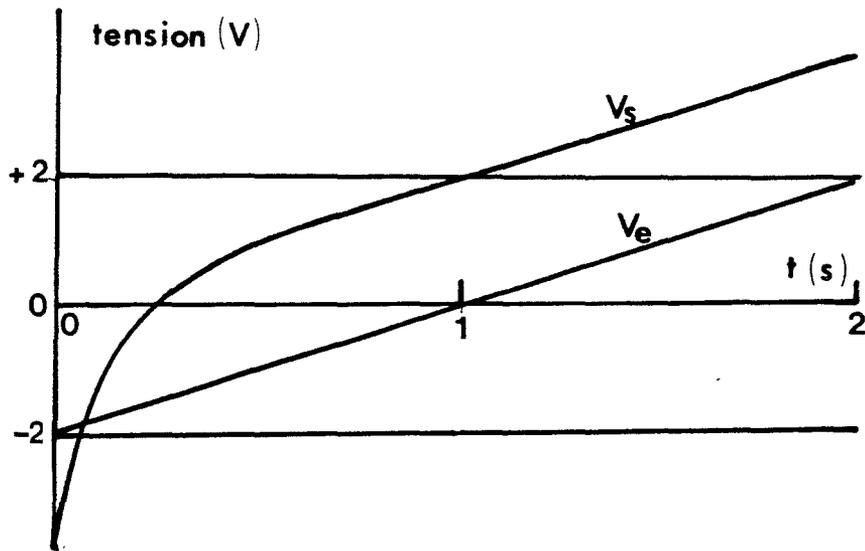


figure 1.42a: tension de sortie de l'électromètre.

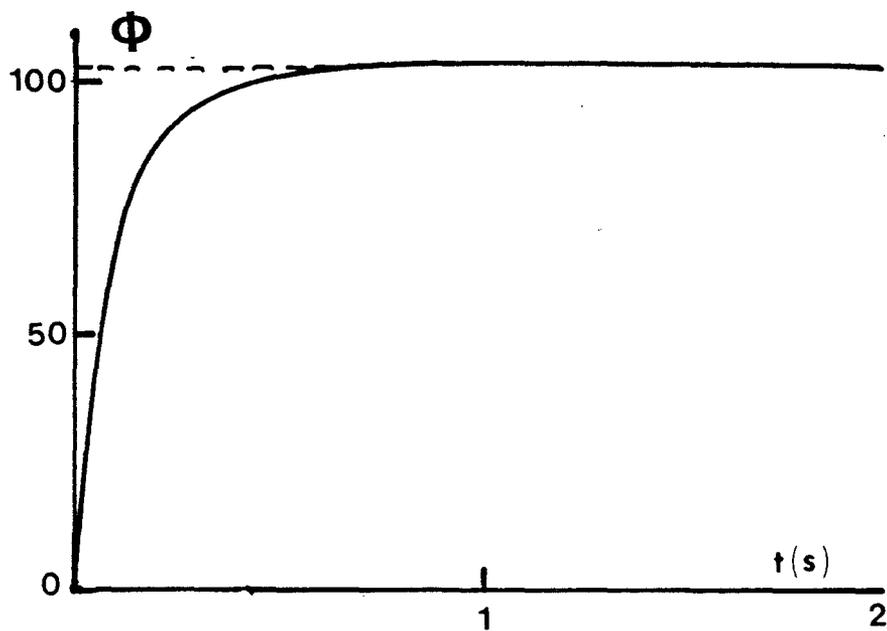


figure 1.42b: "fonction réponse".

figure 1.42: evolutions au cours du temps de la tension de sortie de l'électromètre (fig 1.42a) lorsque le signal d'entrée est une rampe et de la "fonction réponse" qui en est déduite (fig 1.42b) pour le dipôle 1.

Pour ce qui est de l'analyse temporelle, l'évolution du courant dans le dipôle à caractériser et la fonction réponse qui en est déduite (figures 1.41 et 1.42) sont de type exponentiel ce qui correspond effectivement à un mécanisme de type Debye. La représentation de Csykin vient confirmer cette interprétation. En effet, elle donne l'évolution de  $\phi(t + \Delta t)$  en fonction de  $\phi(t)$ , qui dans le cas d'une réponse exponentielle est une droite. Sa pente  $p$  donne directement la fréquence de relaxation caractéristique du mécanisme par la relation :

$$fc = \frac{-Lnp}{2\pi\Delta t} \quad (1.54)$$

si  $\Delta t$  est judicieusement choisi [39]. D'autre part, la valeur à l'origine  $b$  donne celle de la capacité  $C + C_\infty$  et dans le cadre de la caractérisation de matériaux, la permittivité statique s'obtient par la relation  $\epsilon_s = \frac{b}{1-p}$ . Les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques (tableau 1.1) sont également en accord.

$R_x = 89.7G\Omega$		$C_x = 99pF$	$F_C = 1,76.10^{-2}Hz$	
	$C_x(pF)$	$\frac{\Delta C_x}{C_x}(\%)$	$F_c(Hz)$	$\frac{\Delta F}{F_c}(\%)$
A.H.D	99,76	0,7	$1.81.10^{-2}$	1,1
D.S	99,23	0,2	$1.847.10^{-2}$	3
réponse à un échelon	100,25	1,26	$1,9.10^{-2}$	6
réponse à une rampe	102,5	3,5	$1,7.10^{-2}$	5

Tableau 1.2 : Dipôle n ° 2

Les résultats obtenus sur le second dipôle (figures 1.43 et 1.44; tableau 1.2) sont satisfaisants. En très basse fréquence ( $<0,01$  Hz), étant donnée la gamme utilisée ( $R_0 = 100 G\Omega$ ), on s'approche des limites de sensibilité du pont. Cette limitation s'observe en particulier sur les valeurs de la résistance mesurée, on est alors dans la situation où le gain tend vers 1 et  $|Ga|. \cos \phi$

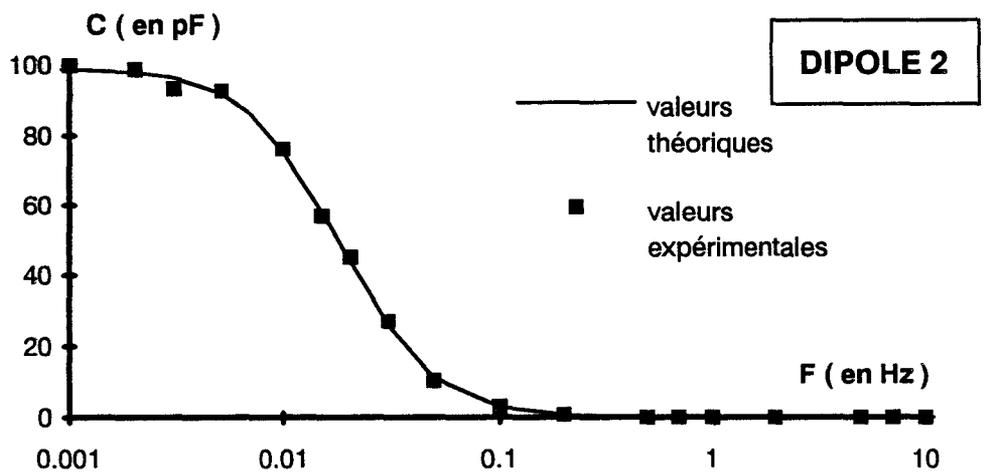


figure 1.43a

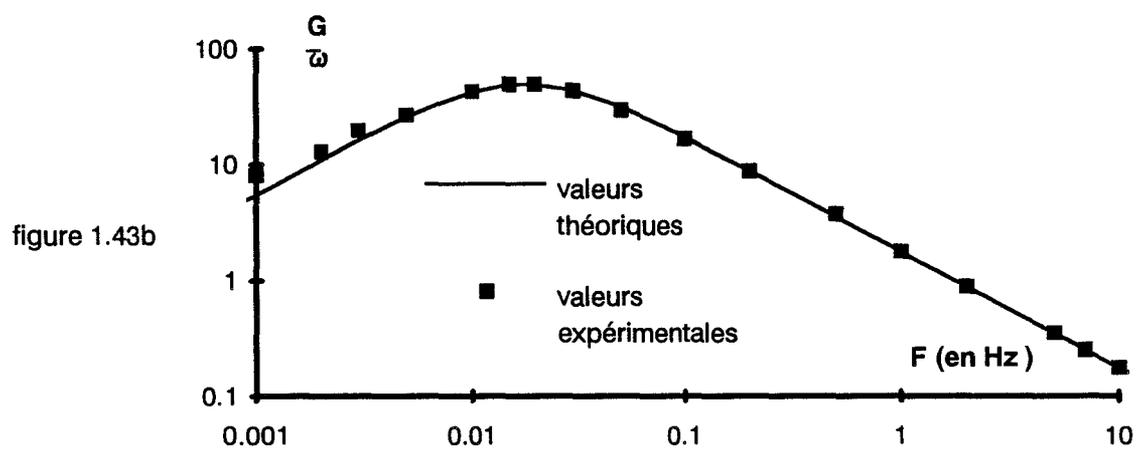


figure 1.43b

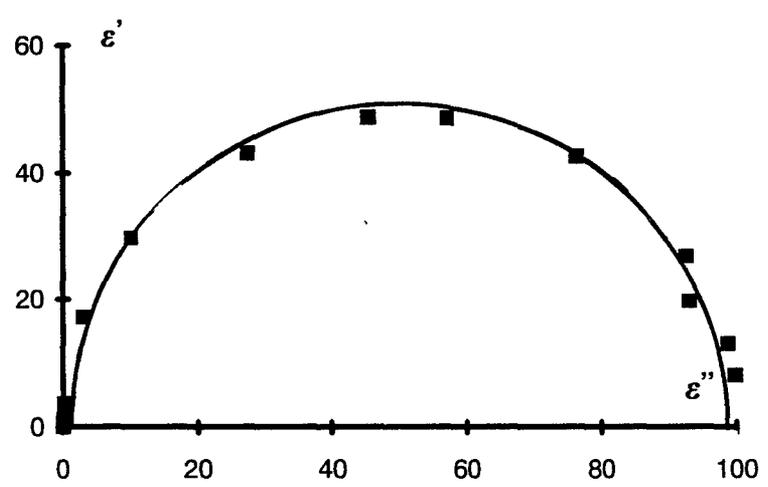


figure 1.43c

figure 1.43: évolutions des grandeurs mesurées ( C fig1.43a et G/ω fig1.43b ) et diagramme de Cole et Cole associé.  
Les courbes obtenues par l' A.H.D et la D.S sont confondues.

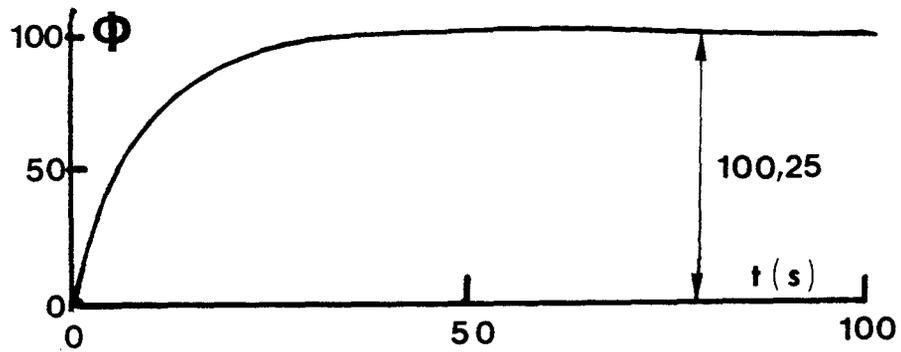


figure 1.44a: réponse à un échelon.

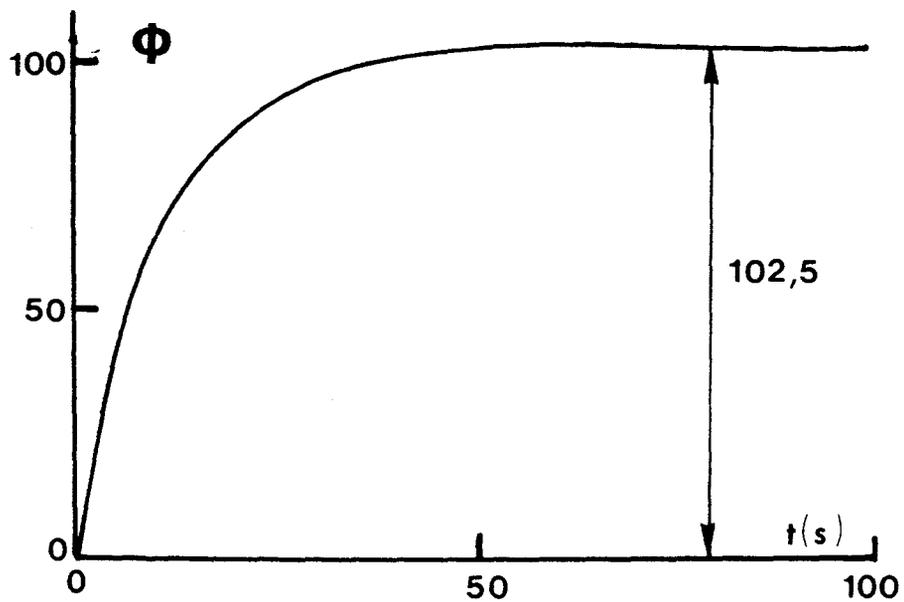


figure 1.44b: reponse à une rampe.

figure 1.44: "fonctions réponses" du dipôle 2 obtenues par la réponse à l'échelon (fig 1.44a) et par la réponse à une rampe de tension (fig 1.44b).

est proche de 1. En revanche la valeur de  $C$  reste correcte sur l'ensemble du spectre.

b) Etude du dipôle 3.

Comme précédemment, les résultats de la mesure sont en accord avec les valeurs théoriques (figures 1.45, 1.46 ; tableau 1.3). La fonction réponse a été obtenue uniquement par la méthode utilisant la réponse à un signal triangulaire pour les raisons exposées au paragraphe 1.4.4.

	$R_x = 89.7G\Omega$		$C_x = 99pF$	$C_\infty = 33 pF$	$F_C = 1,79.10^{-2}Hz$	
	$C_x(pF)$	$\frac{\Delta C_x}{C_x}(\%)$	$C_\infty(pF)$	$\frac{\Delta C_\infty}{C_\infty}(\%)$	$F_c(Hz)$	$\frac{\Delta F_c}{F_c}(\%)$
A.H.D	100,6	1,6	31,5	4,5	$1,8.10^{-2}$	0,56
D.S	100,1	1,1	31,2	5	$1,75.10^{-2}$	2.2
réponse à une rampe	103,4	4,4	31	6	$1,9.10^{-2}$	6

Tableau 1.3 : Dipôle n° 3

**DIPOLE 3**

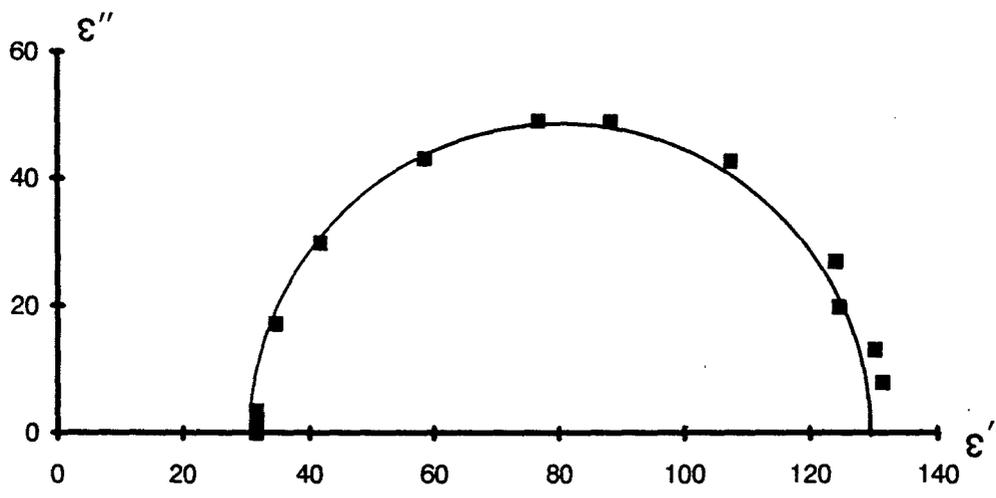


figure 1.45: diagramme de Cole et Cole pour le dipôle 3.

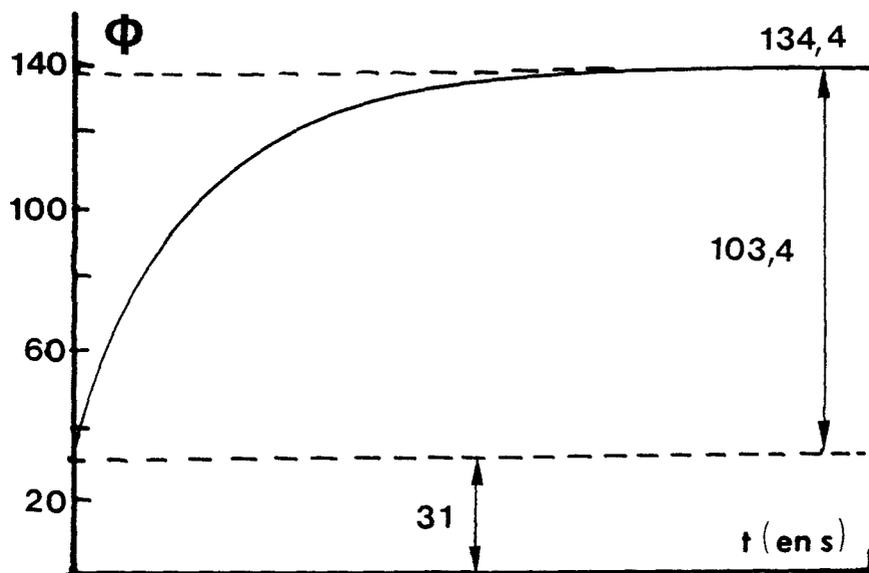


figure 1.46: "fonction réponse" du dipôle 3 par la réponse à une rampe de tension.

## 1.5 Conclusion

Le pont que nous avons décrit dans ce chapitre répond au cahier des charges fixé, en particulier il est adapté à la caractérisation diélectrique dans la gamme des basses et très basses fréquences.

Afin d'automatiser le dispositif, les grandeurs mesurées sont déterminées numériquement à partir de la tension et du courant échantillonnés. A cet effet, un électromètre à amplificateur opérationnel capable de mesurer des courants très faibles a été réalisé. Différentes méthodes reposant sur l'analyse harmonique ou temporelle, permettant de calculer respectivement la permittivité complexe ou la fonction réponse polarisation du matériau, sont également été mises au point. L'analyse temporelle présente l'avantage de ne requérir qu'un temps de mesure minimum. La méthode la mieux adaptée est alors celle utilisant la réponse à un signal triangulaire.

La gamme de fréquences s'étend de  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  Hz à 1 kHz. Une extension vers les basses fréquences peut être envisagée en augmentant la valeur de la résistance de contre-réaction ( $R_o = 500 \text{ G } \Omega$  et  $1000 \text{ G } \Omega$ ). Aux fréquences plus élevées, les erreurs systématiques liées aux imperfections de l'électromètre doivent être prises en compte et une extension vers les hautes fréquences s'avère difficile. La précision des mesures est suffisante comme l'a montré l'étude de dipôles étalons.

Dans les chapitres 2 et 3, nous présentons deux applications du dispositif, l'une à la caractérisation d'un verre d'orientation et l'autre à celle de polymères conducteurs.

# Bibliographie

- [1] Rapports d'activité CNRS, équipe "Nouveaux Matériaux".
- [2] D.H. WHIFFEN  
Spectroscopie, Flammarion, Paris 1972.
- [3] J.J. BONTE  
Thèse de Doctorat de l'Université, Lille, 1990.
- [4] M. EL KADIRI  
Thèse de doctorat d'Etat, Lille, 1986.
- [5] S. GUIROUS  
Diplôme d'Etudes Approfondies, Lille, 1991.
- [6] A. BOUGHRIET  
Diplôme d'Etudes Approfondies, à paraître.
- [7] J.P. AMOUREUX, G. NOYEL, M. FOULON, M. BEE, L. JORAT  
Mol. Phys. 52, 161, 1984.
- [8] S.L. HUTTON, I. FEST, R. BOHMER, M. BRAUNE, B. MERTZ  
Phys. Rev. Lett., 66, 1990, 1991.
- [9] C. LEGRAND, J.P. PARNEIX  
J. Phys., 51, 707, 1990.
- [10] C. LAHMANSI  
Thèse de Doctorat de l'Université, Lille, 1992.
- [11] M. JOURDAIN, J. DESPUJOLS  
J. Phys. C: Solid St. Phys., 13, 1593, 1980.

- [12] M. JOURDAIN, A. DE POLIGNAC, J. DESPUJOLS  
J. Phys. C : Solid St. Phys, 12, 4999, 1979.
- [13] C.J.F. BÖTTCHER, P. BORDEWIJK  
Theory of Electric Polarization, Vol. II, Lond Edition, Elsevier, Amsterdam  
1978.
- [14] C.T. MORSE  
J. Phys. E : Sci. Ins, 7, 657, 1974.
- [15] J.G. BERBERIAN, R.H. COLE  
Rev. Sci. Ins, 40, 811, 1969.
- [16] R.S. LAKES, R.A. HARPER  
Rev. Sci. Ins, 46, 1583, 1975.
- [17] T. PISARKIEWICZ  
J. Phys. E : Sci. Ins, 12, 225, 1979.
- [18] H. KLIEM, H. DEDERICHS  
Rev. Sci. Ins, 55, 995, 1984.
- [19] M.D. BENNADA, JC. CARRU, C. DRUON  
J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 15, 1982.
- [20] Notice d'application de l'analyseur d'impédances HP4192A.
- [21] W. de WILDE  
J. Phys. E : Sci. Ins, 6, 619, 1973.
- [22] J.L. PAULIN  
Thèse de 3ème cycle, Lyon, 1975.
- [23] J. DUFOUR, M.C. FELIX, G. TRAVIN  
J. Phys. E : Sci. Ins, 13, 246, 1980.
- [24] J.R. HANSCOMB, Y. KAAWHA  
J. Phys. E : Sci. Ins, 11, 406, 1978.

- [25] G. NOYEL, J. HUCK, A. BONDEAU  
Rev. Phys. App, 14, 653, 1979.
- [26] A PILLONNET, G. TRAVIN  
J. Phys. E : Sci. Ins, 13, 1005, 1980.
- [27] C. PETIT, E. MERIENNE, F. ROPARS, J. DESPUJOLS  
Ond. El, 62, 1982.
- [28] Electronique Applications, N ° 28, 19.
- [29] J.G. SILVESTRE  
Thèse de Docteur Ingénieur, Lille, 1969.
- [30] A. LE TRAON, F. LE TRAON, S. LE MONTAGNER  
C.R. Acad. Sc. Paris, 282, série B, 271, 1976.
- [31] M. KENT  
J. Phys. E : Sci. Ins, 13, 457, 1980.
- [32] S. TAKEISHI, S. MASHIMO  
Rev. Sci. Ins, 53, 1155, 1982.
- [33] S. TAKEISHI, R. NOZAKI, S. YAGIHARA, S. MASHIMO  
Rev. Sci. Ins, 54, 639, 1983.
- [34] Y. YUSIMI, A. WADA  
Rev. Sci. Ins, 47, 213, 1976.
- [35] Y. YUSIMI, A. WADA  
J. Phys. E : Sci. Ins, 52, 3053, 1981.
- [36] Notice voltmètre Keithley 194A, 1986.
- [37] J.F. KEITHLEY, J.R. YEAGER, R.J. ERDMAN  
Low Level Measurements, 1984.
- [38] P. de LARMINAT, Y. THOMAS  
Automatique de Systèmes Linéaires, tome 2.



## **Chapitre 2**

**Application à la caractérisation diélectrique d'un verre  
d'orientation**



## Chapitre 2

# Application à la caractérisation diélectrique d'un verre d'orientation

### 2.1 Introduction

La trempe d'un matériau permet d'atteindre un état vitreux si la vitesse de la trempe est suffisamment élevée par rapport à la dynamique du matériau. Il est bien connu, que l'approche d'une transition vitreuse, s'accompagne d'un gel des mouvements moléculaires [1]. Si les molécules du matériau présentent un moment dipolaire, ceci se traduit par une diminution plus rapide (avec la température) de la fréquence critique des mécanismes de relaxation associés et celle-ci se trouve généralement rejetée dans le domaine des basses et très basses fréquences. Le pont de mesures B.F. et T.B.F. que nous avons mis au point est donc, tout à fait, adapté à l'étude des propriétés diélectriques de tels matériaux. C'est ainsi qu'une collaboration s'est développée avec le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (L.D.S.M.M.) en vue de l'étude d'un verre d'orientation constitué d'un mélange de cyano-et de chloro-adamantane [2].

L'intérêt d'une telle étude était double: d'une part il s'agissait de tester notre dispositif et d'autre part de compléter les nombreuses études déjà effectuées [3] ou en cours au L.D.S.M.M., en particulier celles de diffraction R.X. Ce

matériau est, en effet, un bon exemple pour l'étude des systèmes hors équilibre qui présentent aussi bien un intérêt pratique en métallurgie (préparation du Duralumin) ou en verrerie (recristallisation contrôlée) qu'un intérêt fondamental dans l'approche théorique des cinétiques des transitions du premier ordre.

Notre travail s'est limité à adapter le dispositif expérimental dont nous disposions à la caractérisation de tels matériaux. Pour cela nous avons réalisé une cellule de mesure originale, amélioré le dispositif de régulation en température et résolu le problème de la mise en forme des échantillons.

## 2.2 Dispositif expérimental

Celui-ci est constitué (figure 2.1) de dispositifs de mesure d'impédances ( $10^{-4}$  Hz - 1 GHz), de cellules de mesure à constantes localisées et d'une régulation de température (73 - 300 K).

### 2.2.1 Dispositif de mesure d'impédance $10^{-4}$ Hz - 1 GHz

Dans la gamme de fréquence  $10^{-3}$  Hz - 1 kHz, nous avons utilisé le pont B.F. et T.B.F. décrit dans le chapitre précédent. Celui-ci vient compléter un dispositif déjà existant au laboratoire utilisant deux analyseurs d'impédances commerciaux HP4192A et HP4191A qui couvrent respectivement les gammes de fréquence 5 Hz-13 MHz et 1 MHz-1 GHz et qui ont été décrits par ailleurs [4].

Un ordinateur permet l'automatisation complète des mesures. Associé à ses périphériques, il permet la visualisation des résultats et leur stockage pour un éventuel traitement ultérieur.

### 2.2.2 Cellules de mesures

Le matériau synthétisé au L.D.S.M.M. se présente sous forme de poudre. Nous avons choisi de travailler avec des cellules dites "pastilles" pour lesquelles l'échantillon est mis en forme par compactage. Ces cellules permettent, si l'épaisseur de l'échantillon est suffisamment faible, d'obtenir une capacité active supé-

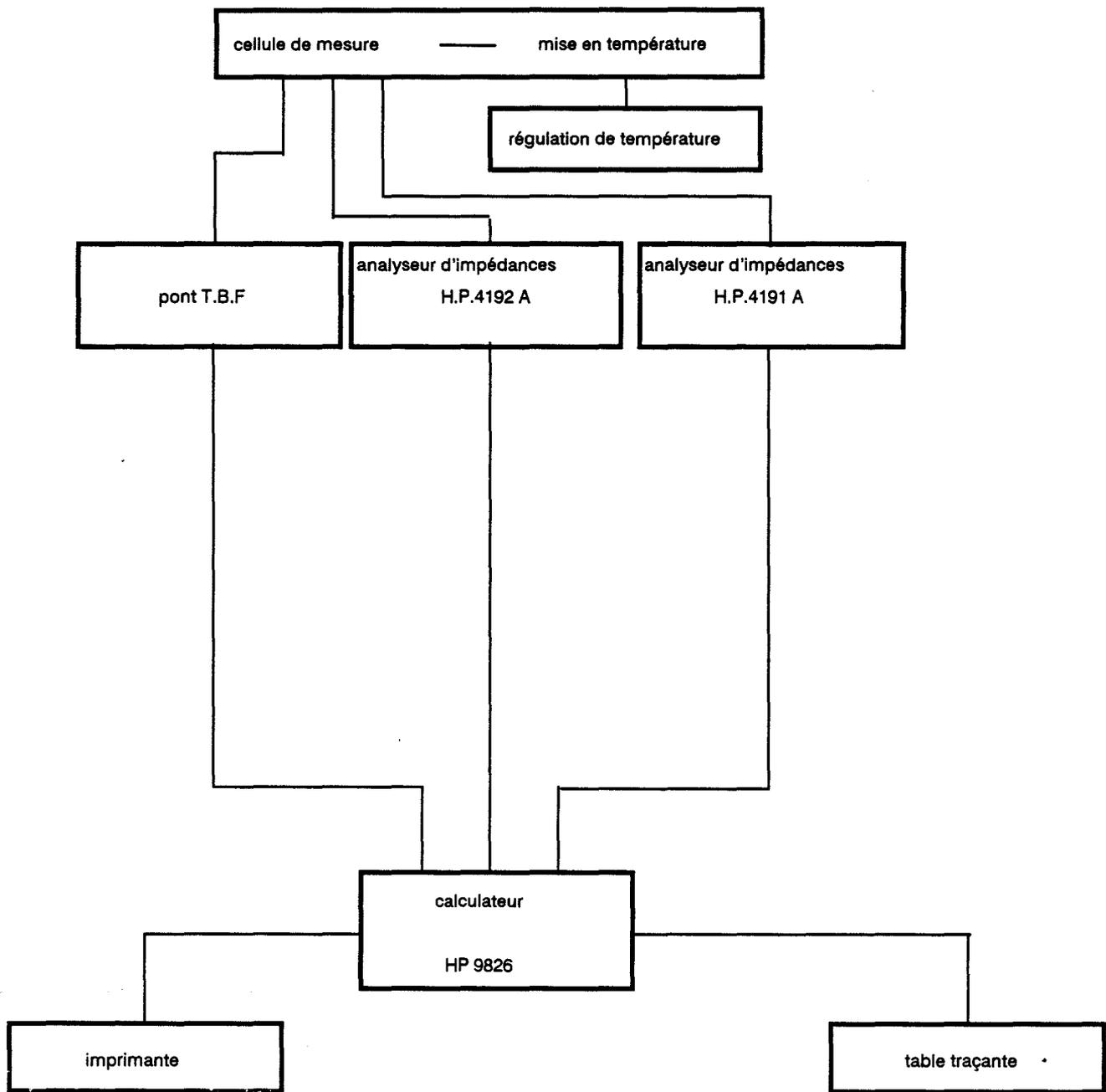


figure 2.1: schéma du dispositif utilisé.

rieure à celle de cellules coaxiales de dimensions comparables [5]. Dans la gamme 5 Hz - 1 GHz, nous avons utilisé la cellule pastille standard GR déjà développée au laboratoire [6]. Cette cellule sera aussi utilisée pour l'étude des polymères conducteurs (chapitre 3).

Une bonne précision des mesures en B.F. et T.B.F. nécessite de minimiser la capacité de liaison pont de mesure - échantillon et d'augmenter la capacité active de la cellule. Nous avons donc développé une nouvelle cellule de mesure répondant à ces impératifs. Auparavant nous présentons la cellule pastille utilisée au laboratoire dans la bande 5 Hz-1 GHz.

### 2.2.2.1 Cellule pastille 5 Hz - 1 GHz

Cette cellule est représentée figure 2.2.

L'échantillon est placé à l'extrémité d'un tronçon de ligne coaxiale standard Général Radio ( $\phi_{int} = 6.02$  mm,  $\phi_{ext} = 14.28$  mm). Les 2 faces de l'échantillon sont métallisées pour avoir de bon contacts électriques. Des études ont montré que dans le cas contraire, les erreurs de mesure peuvent être importantes [7]. Le diamètre de l'échantillon est limité à 7 mm, il est alors possible de considérer que toutes les lignes de champ électrique traversent l'échantillon, la capacité active de la cellule est alors égale à la capacité géométrique. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisamment faible, la cellule peut être considérée à constantes localisées jusque 1 GHz. Dans ce cas, la permittivité complexe s'obtient à partir de l'impédance de la partie active à l'aide des relations suivantes :

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_a} \quad \varepsilon'' = \frac{G}{C_a \cdot \omega} \quad (2.1)$$

avec

$$C_a = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$$

où  $C_a$  représente la capacité active de la cellule ;  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $S$  la surface d'une de ses faces.

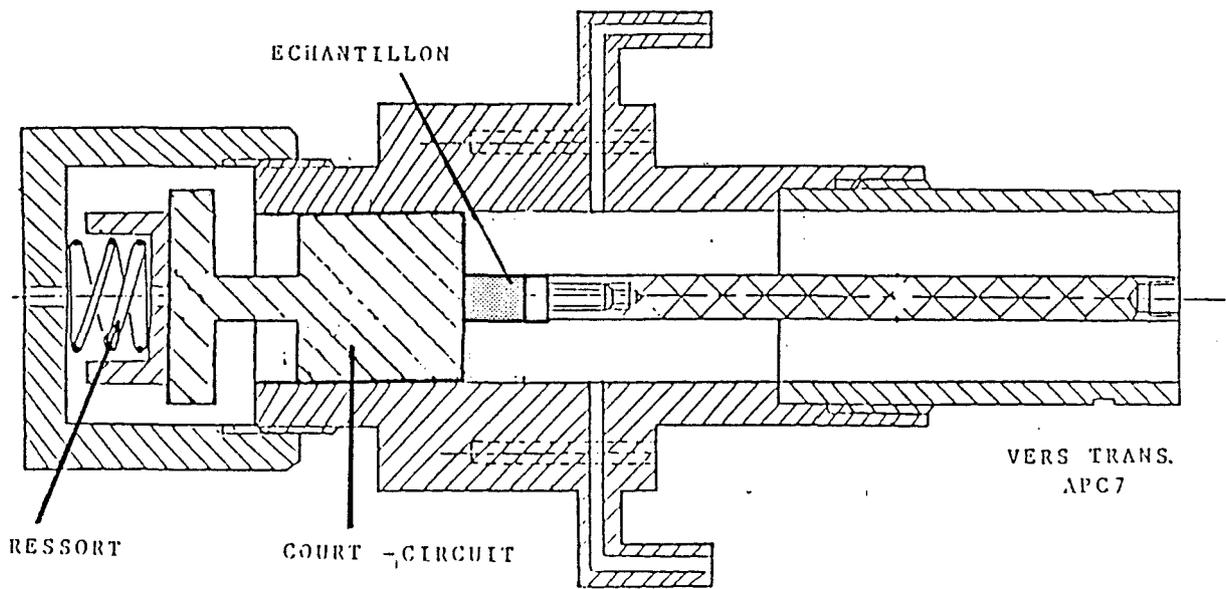


figure 2.2: cellule pastille standard General Radio.

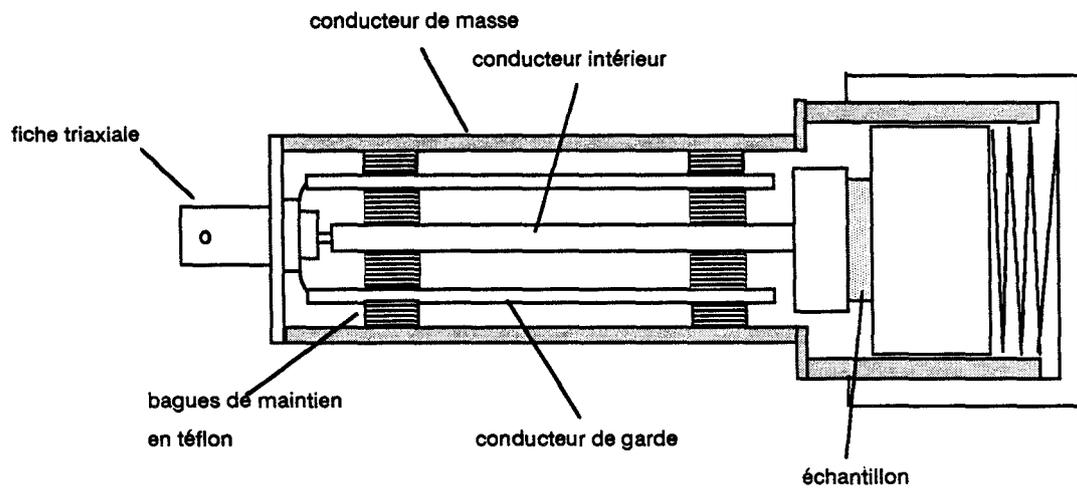


figure 2.3: cellule triaxiale.

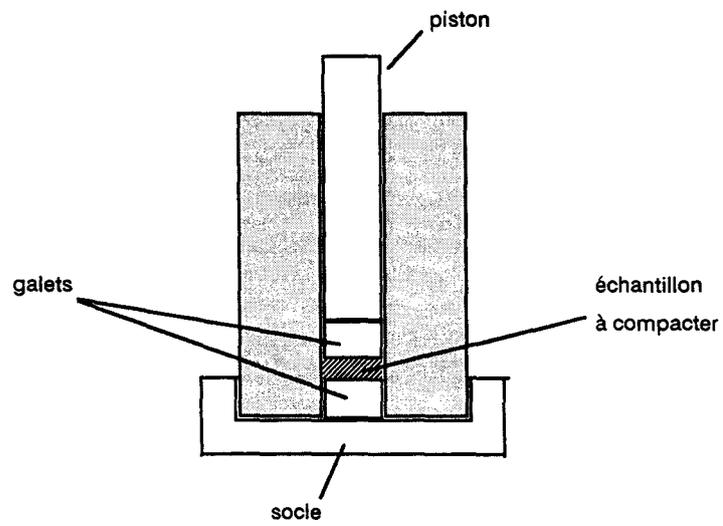


figure 2.4: moule à pastiller.

### 2.2.3 Cellule pastille avec garde ( $10^{-3}$ Hz - 1 kHz)

Le principe est le même que pour la cellule précédente. Celle-ci a été adaptée aux mesures basses fréquences de la manière suivante :

- en diminuant la capacité de liaison pont-échantillon ;
- en augmentant la capacité active de la cellule.

Ceci a été possible en utilisant respectivement la technique de garde et en augmentant le diamètre de l'échantillon. Le schéma de la cellule est donné figure 2.3.

L'utilisation d'une structure à trois conducteurs jusqu'au plan d'entrée de l'échantillon nous permet de bénéficier des avantages de la technique de garde décrite au chapitre précédent. Le pont TBF ne mesure alors que l'impédance de la partie active de la cellule.

Le diamètre de l'échantillon est de 24 mm, la capacité active est ainsi multipliée par un facteur voisin de 15 par rapport à la cellule G.R. On obtient une capacité active voisine de 10 pF par une épaisseur de l'ordre de 0,5 mm (0,5 pF pour la cellule G.R.).

La cellule est prévue pour être intégrée facilement dans le dispositif de mise en température.

### 2.2.4 Mise en forme de l'échantillon

La technique utilisée pour la mise en forme des échantillons disponibles sous forme de poudre est le compactage dans un moule à pastiller (Specac) (figure 2.4) à l'aide d'une presse hydraulique.

Nous avons rencontré un problème d'adhérence du matériau aux galets de la pastilleuse rendant impossible le démoulage. Celui-ci a été résolu dans un premier temps en intercalant des rondelles de téflon entre les galets et l'échantillon. (Le démoulage par trempage dans l'azote liquide ayant conduit à la détérioration de

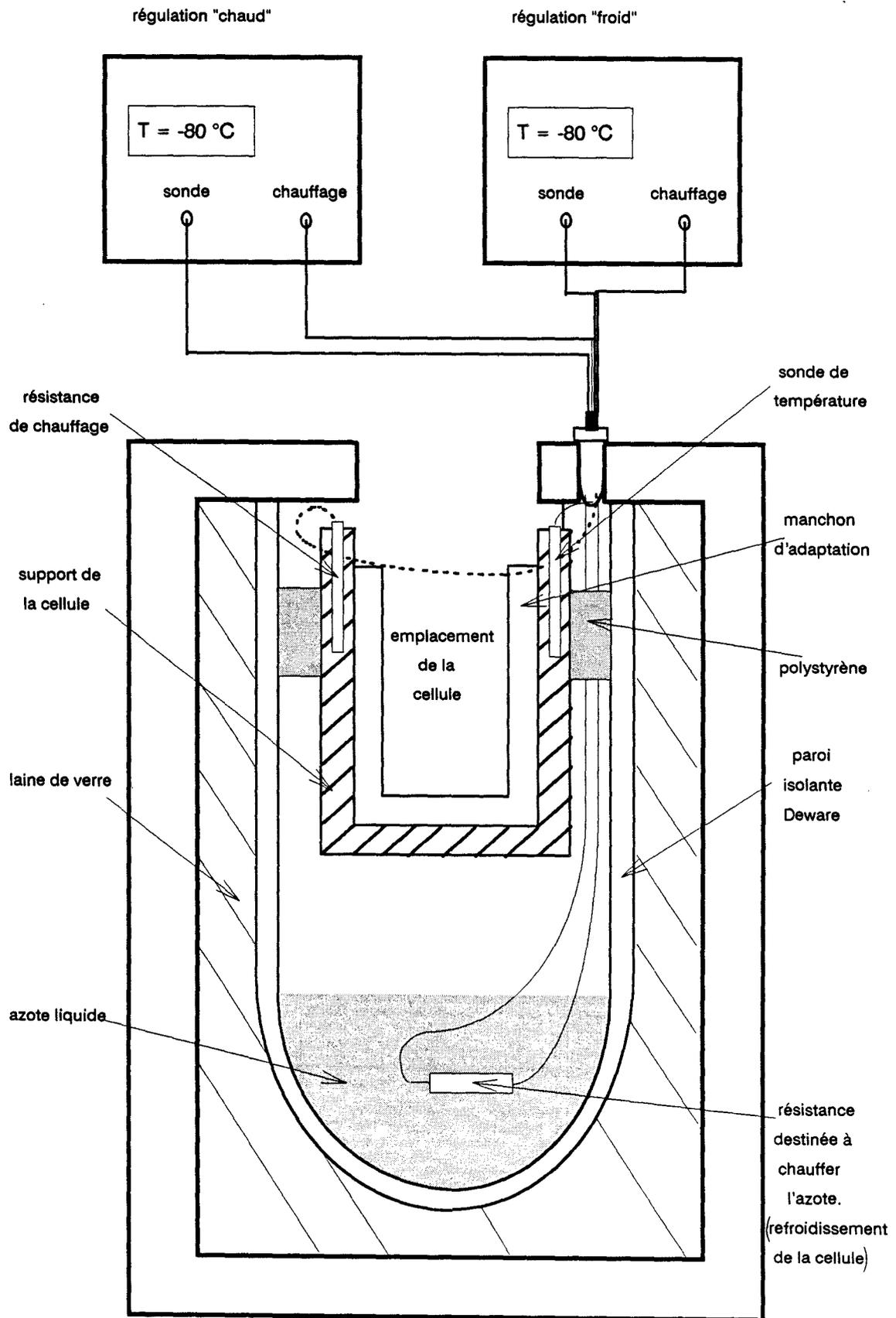


figure 2.4: dispositif de mise en température.

la pastille).

La métallisation sous vide de la pastille n'a pu être effectuée du fait de la faible tension de vapeur du matériau. De même, le dépôt de laque d'argent s'est traduit par une mise en court-circuit de l'échantillon.

La solution retenue a été le pastillage entre deux lames d'aluminium, le tout étant inséré dans la cellule de mesure immédiatement après démoulage. Ceci a permis d'obtenir des pastilles avec de bons contacts échantillon/cellule et d'épaisseur de l'ordre de  $400\mu m$ .

### 2.2.5 Dispositif de mise en température

Nous avons amélioré le dispositif déjà existant au laboratoire permettant de travailler dans la gamme des basses températures (83 - 300K). Le dispositif est représenté figure 2.4.

Nous distinguons une partie "chauffage" classiquement réalisé à l'aide de résistances chauffantes et d'une sonde au platine et une partie "refroidissement" dont le principe repose sur la vaporisation d'azote liquide. L'amélioration apportée consiste à utiliser 2 régulations numériques à correcteur PID. Ceci a permis d'obtenir une régulation à la température de consigne avec une bonne stabilité ( $\pm 0,1^\circ C$ ). Pour la trempe de l'échantillon, l'azote liquide est projeté directement sur la cellule.

## 2.3 Matériau étudié

Le matériau étudié est un verre d'orientation synthétisé et préparé au L.D.S.M.M. Il s'agit d'un mélange  $(CN - ADM)_{1-x}(Cl - ADM)_x$  de cyano-adamantane ( $C_{10}H_{15}CN$ ) et de chloro-adamantane ( $C_{10}H_{15}Cl$ ) avec  $x = 0.25$ . Les molécules présentent toutes deux un moment dipolaire relativement important :  $\mu = 3.9$  Debye pour le  $CN - ADM$  et  $\mu = 2,4$  Debye pour le  $Cl - ADM$ . A haute température ( $T > 243K$ ), ce mélange présente une phase cristalline cubique (c-f-c)

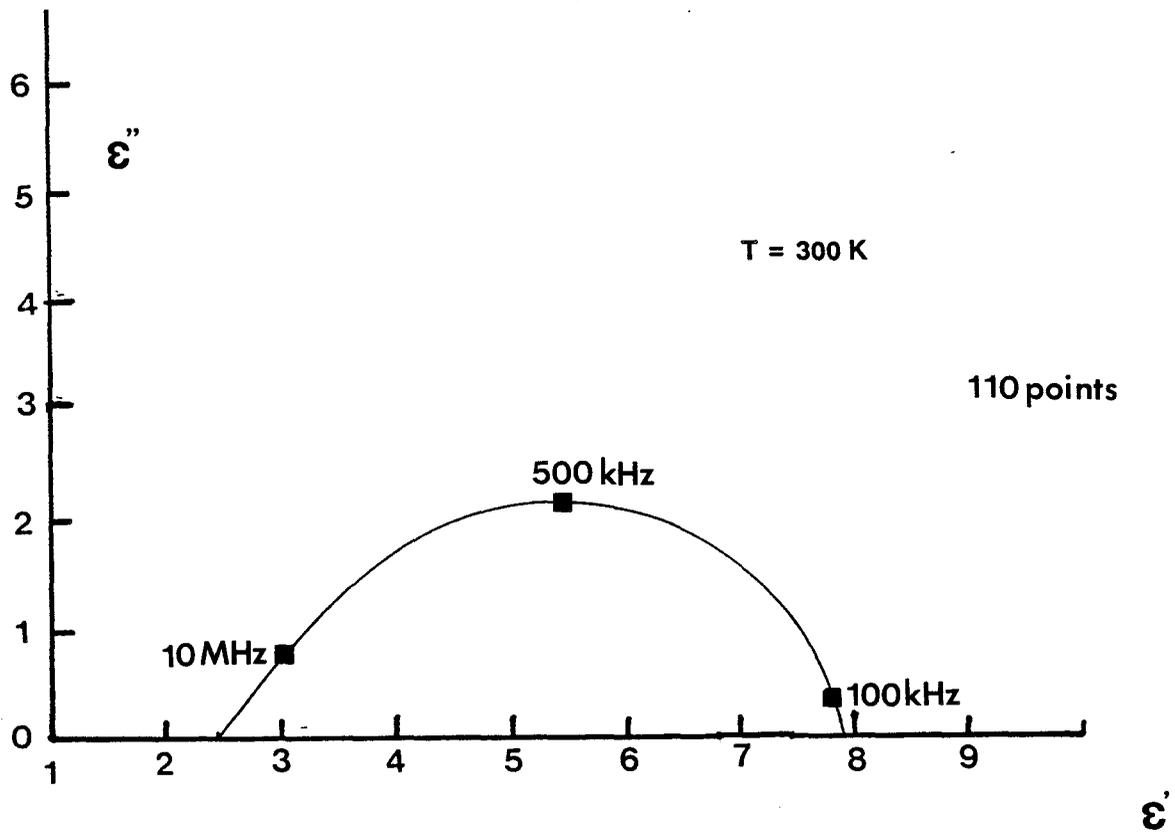


figure 2.5: diagramme de Cole et Cole à 300 K ( phase désordonnée à l'équilibre ).

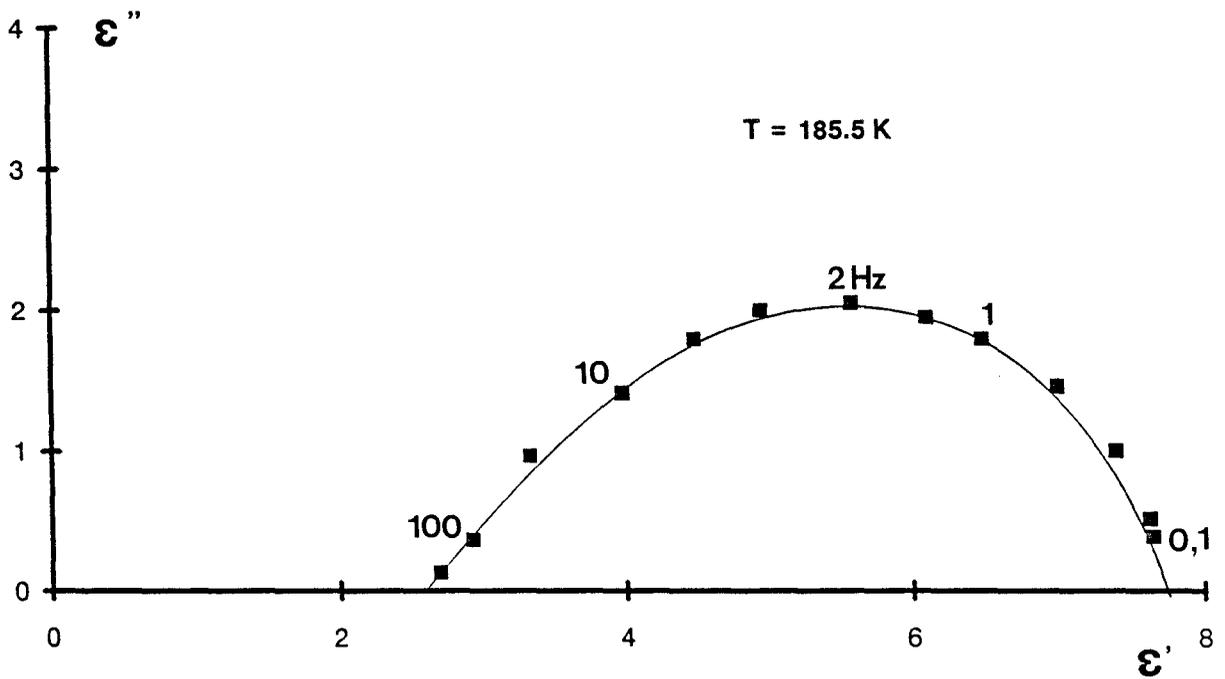


figure 2.6: diagramme de Cole et Cole à 185.5 K ( phase désordonnée sous-refroidie ).

à désordre d'orientation. A plus basse température ( $T < 240\text{K}$ ), on observe une transition de premier ordre vers une phase plus ordonnée (monoclinique) avec une mise en ordre assez complexe des moments dipolaires. L'intérêt de ce mélange est que la phase haute température peut aisément être sous-refroidie par une trempe suffisamment rapide. Le système est alors hors équilibre et évolue très lentement vers la phase ordonnée. Si l'on trempe plus profondément, on fait apparaître un état vitreux ( $T_g \sim 165\text{ K}$ ) qui présente tous les caractères d'un verre conventionnel. Cet état de verre d'orientation s'accompagne d'un gel des mouvements dipolaires.

## 2.4 Résultats expérimentaux et discussion

Nous avons caractérisé la phase désordonnée haute température à l'état d'équilibre (240 K - 300 K) et à l'état sous-refroidi jusqu'au voisinage de la transition vitreuse (228 K - 240 K et 162 K - 185 K). La gamme 240 K - 185 K a été évitée car dans cette zone le temps d'incubation est minimum ( $< 15\text{ min}$ ) et le système évolue donc plus rapidement vers la phase ordonnée.

Des exemples de diagramme de Cole et Cole obtenus sont donnés figures 2.5 et 2.6 pour la phase désordonnée à l'état d'équilibre ( $T = 300\text{ K}$ ) et à l'état sous-refroidi ( $T = 185,5^\circ\text{ K}$ ).

Les permittivités statiques et infinies du mélange sont voisines de celles déterminées par d'autres auteurs (tableaux 2.1 et 2.2) sur le cyano-adamantane [8]. L'allure des diagrammes de Cole et Cole peut s'interpréter par une distribution des temps de relaxation de type William-Watts [9] avec  $\beta$  voisin de 0,5 (dans l'hypothèse de l'existence d'un seul mécanisme de relaxation), ou par des contributions différentes des deux constituants du mélange. Une distribution étant également observée dans le cyano-adamantane (corps pur), la première interprétation nous semble la plus plausible.

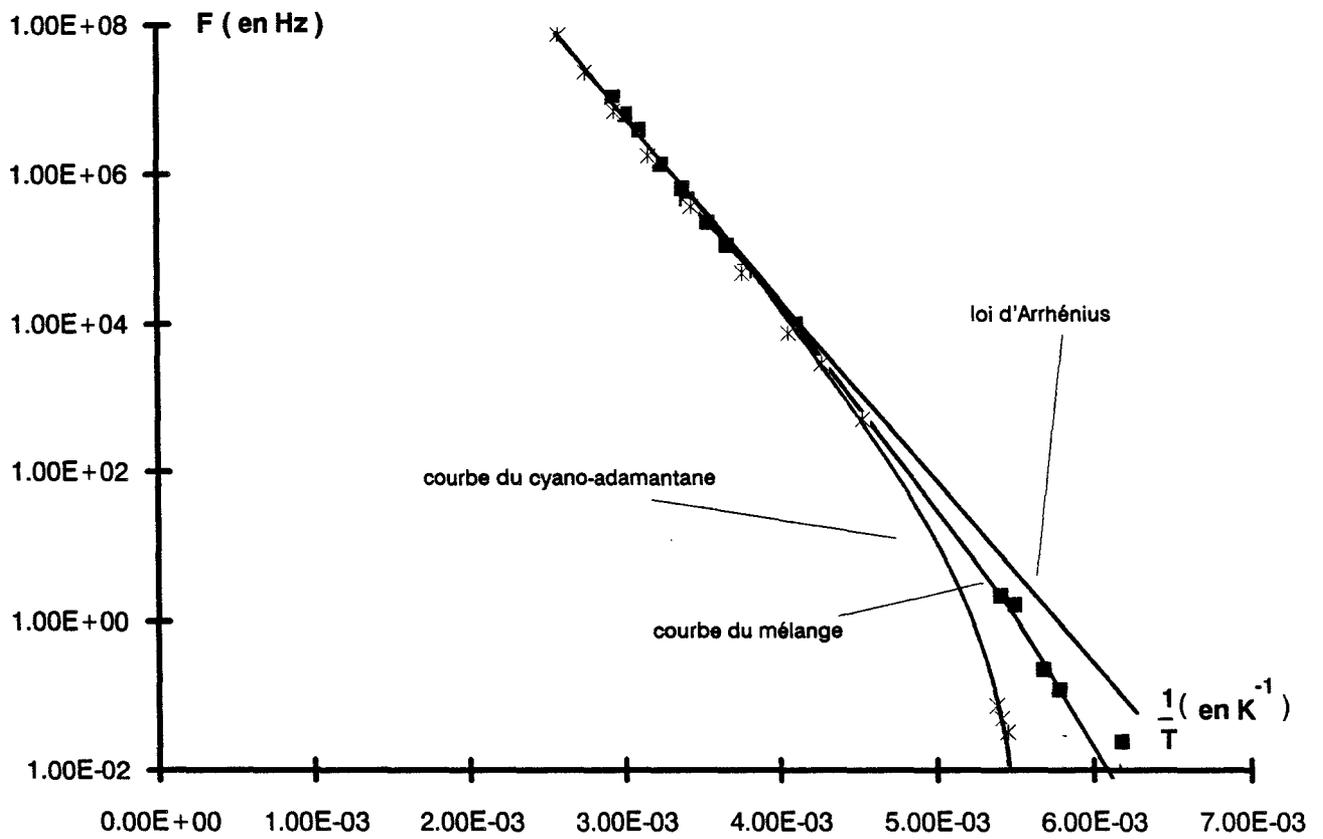


figure 2.7: évolutions de la fréquence critique en fonction de la température du cyano-adamantane et du mélange.

phase désordonnée à l'équilibre T = 300K		
	cyano-adamantane [8]	mélange
$\epsilon_s$	9,2	8,05
$\epsilon_\infty$	2,53	2,7
$F_c$ (kHz)	390	520
distribution	Cole-Cole $\alpha = 0,07$	William-Watts $\beta = 0,54$

Tableau 2.1

phase désordonnée sous-refroidie			
	T = 222 K [8]	T = 227 K [9]	T = 185,5 K
$\epsilon_s$	8,45	6,9	7,7
$\epsilon_\infty$	2,44	-	2,67
$F_c$ (Hz)	520	700	2
distribution	Cole-Cole $\alpha = 0,154$	William-Watts $\beta = 0,51$	William-Watts $\beta = 0,54$

Tableau 2.2

Dans toute la gamme de températures, la fréquence critique du mélange est supérieure à celle de CN-ADM (figure 2.7) ; ceci est en accord avec les résultats de la diffraction R.X. [3]. L'évolution de ce paramètre en fonction de la température est caractéristique d'une loi de type Vogel-Fülcher-Taman, liée à l'existence à plus basse température d'une transition vitreuse. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$F_c = F_0 e^{-\frac{W}{k(T-T_0)}}$$

pour CN-ADM :  $F_0 = 6,02 \cdot 10^{10}$  Hz

$W = 0,10$  eV

$T_0 = 107,1$  K

pour le mélange :  $F_0 = 2,77 \cdot 10^{11}$  Hz

$W = 0,26$  eV

$T_0 = 66,5$  K

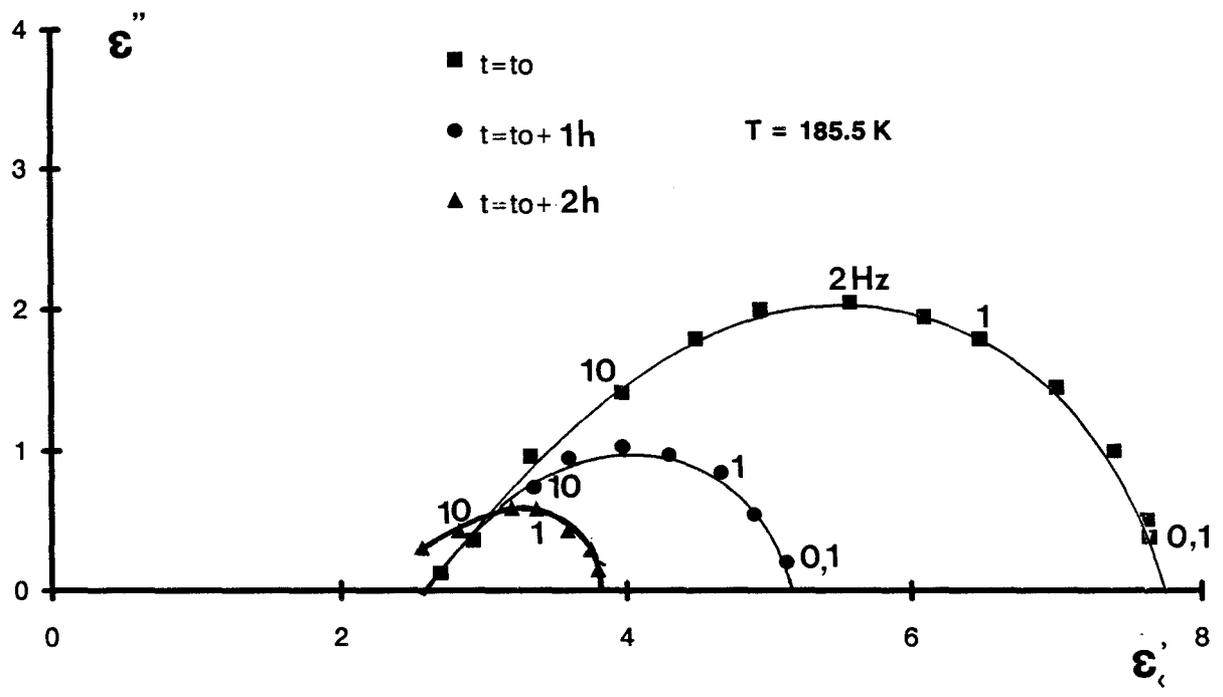


figure 2.8: évolution au cours du temps du diagramme de Cole et Cole.

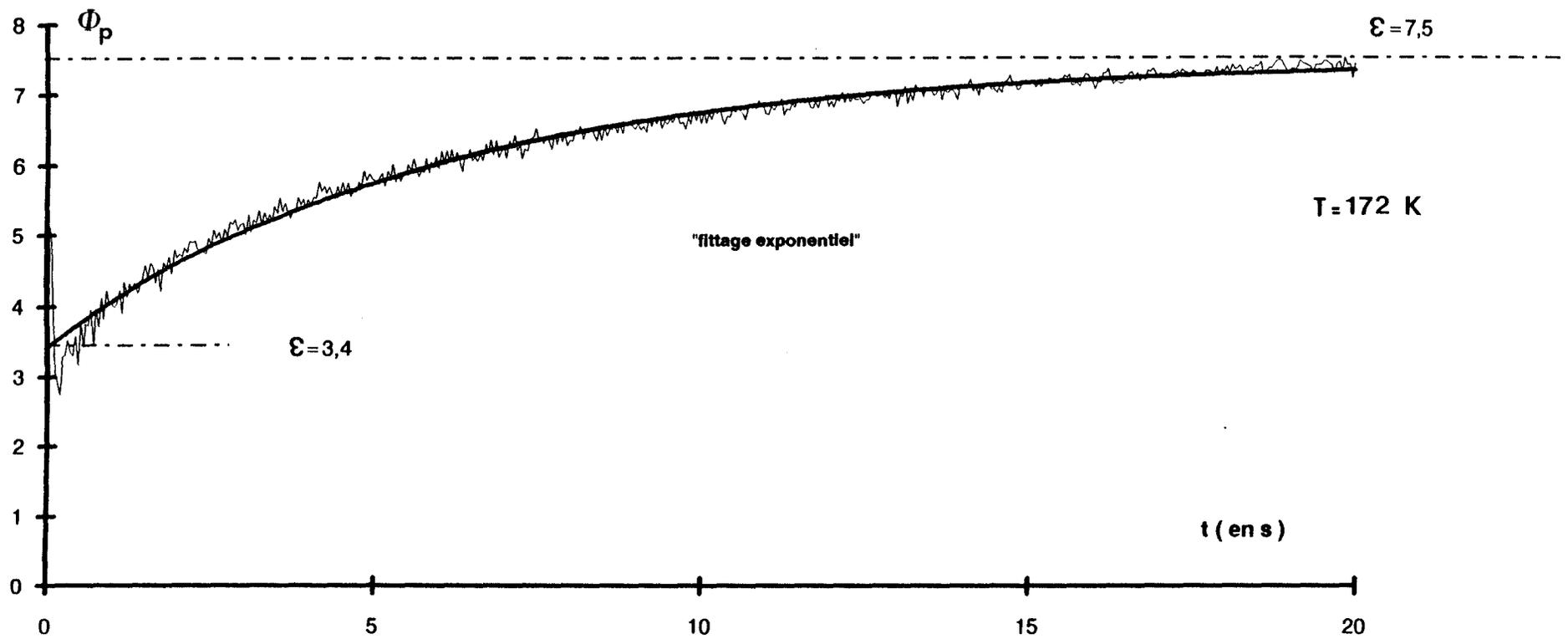


figure 2.9: fonction réponse polarisation du mélange et "fittage exponentiel":

$$\epsilon_s = 7,5$$

$$\epsilon_\infty = 3,4$$

$$f_c = 0,027 \text{ Hz}$$

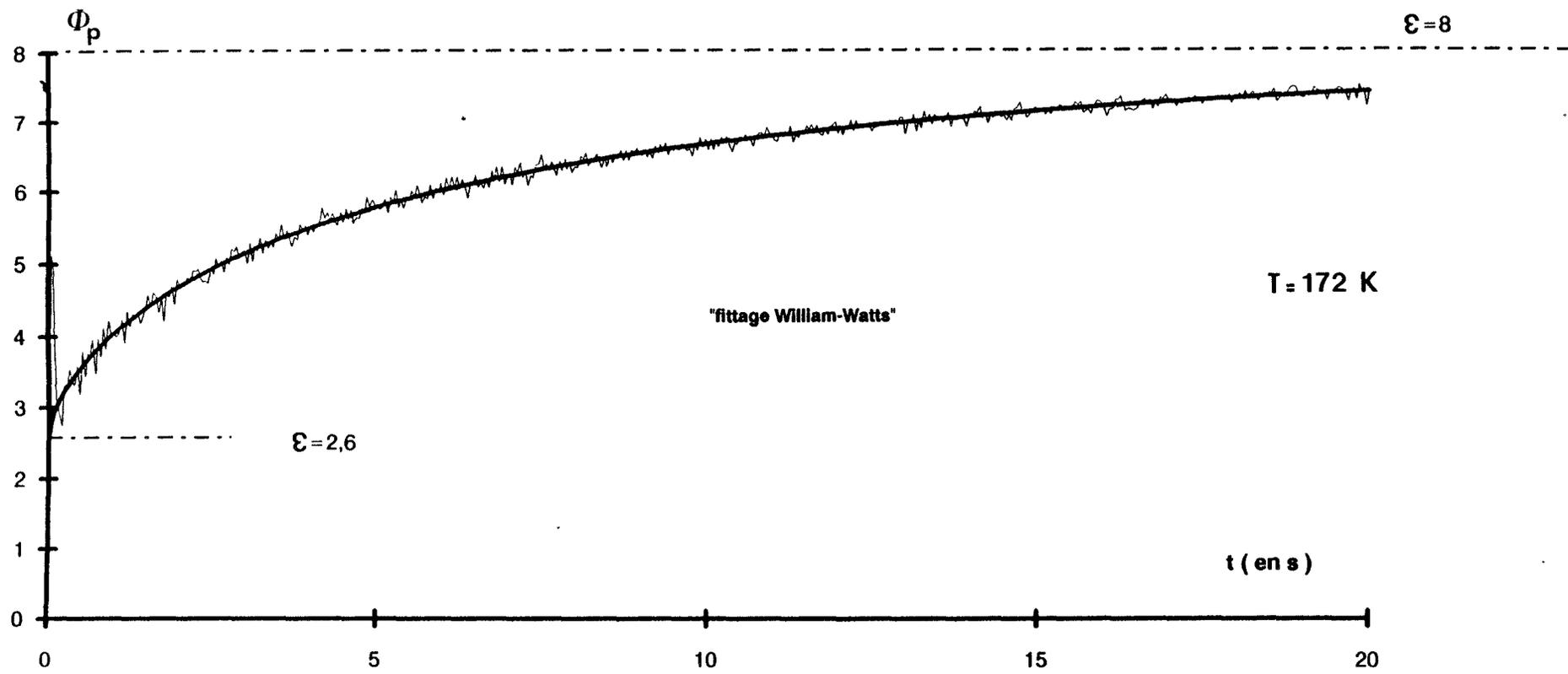


figure 2.10: fonction réponse polarisation du mélange et "fittage de type William-Watts":

$$\epsilon_s = 8$$

$$\epsilon_\infty = 2,6$$

$$\frac{1}{2\pi\tau} = 0,026 \text{ Hz}$$

$$\beta = 0,6554$$

La diminution de la fréquence critique à l'approche de cette transition est moins rapide dans le cas du mélange. Lors de l'étude de la phase désordonnée sous-refroidie, nous avons observé une diminution de l'amplitude du domaine en fonction du temps (figure 2.8). Ceci s'explique par la transition d'une partie de l'échantillon vers la phase ordonnée dans laquelle le mécanisme de relaxation disparaît.

Les résultats de l'analyse harmonique ont été confirmés par ceux de l'analyse temporelle. Les fonctions réponses (figures 2.9 et 2.10) s'écartent d'une évolution du type exponentiel. Les résultats peuvent s'interpréter par une loi en  $e^{-(\frac{t}{\tau_0})^\beta}$  ( $0 < \beta < 1$ ) correspondant à une distribution de type William-Watts. Les valeurs du paramètre  $\beta$  sont voisines de celles obtenues par l'analyse harmonique.

## 2.5 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre sur la caractérisation d'un verre d'orientation ont permis de montrer les possibilités du pont de mesure B.F. et T.B.F. Les performances de celui-ci, quelle que soit la méthode d'analyse utilisée (fréquentielle ou temporelle) sont tout à fait acceptables. Une nouvelle cellule de mesure faisant intervenir la technique de garde a également été réalisée.

Nous avons étudié la phase cristal plastique d'un mélange de cyano- et de chloro-adamantane. De cette première étude, il ressort que la dynamique de réorientation dipolaire est plus rapide que pour le cyano-adamantane. Les énergies d'activation du mécanisme associé sont voisines. A l'approche de la transition vitreuse, la diminution de la fréquence critique est moins prononcée dans le cas du mélange. Une étude en fonction du temps a permis de mettre en évidence la transition d'une partie de l'échantillon de la phase désordonnée sous-refroidie à la phase ordonnée. Ce travail peut avoir de nombreux prolongements, aussi bien sur ce mélange que sur d'autres matériaux. On peut envisager par exemple, des mesures pour des températures plus proches de celles de la transition vitreuse, et un suivi en temps réel de la fonction réponse lors de la transition vers la phase ordonnée.

# Bibliographie

- [1] J.P. AMOUREUX, G. NOYEL, M. FOULON, M. BEE, L. JORAT  
Mol. Phys. vol. 52, n ° 1, 161, 1984.
- [2] M. FOULON  
Thèse d'Etat, Lille, 1987.
- [3] J.F. WILLART  
Thèse de Doctorat d'Université, Lille, 1991.
- [4] C. LEGRAND  
Thèse de 3ème Cycle, Lille, 1984.
- [5] J.J. BONTE, L. FAUCON, C. LEGRAND, J.P. PARNEIX  
Journées "Caractérisation microondes des matériaux absorbants"  
Limoges, 1991.
- [6] J.P. PARNEIX, A. M'KADMI, C. LEGRAND, M. EL KADIRI,  
A. CHAPOTON  
Rapport de contrat Schlumberger, Fév. 1986.
- [7] M. EL KADIRI  
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille, 1986.
- [8] J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN, M.D. BENADDA, M. BEE,  
J.L. SAUVAJOL  
J. Phys., 44, 513, 1983.
- [9] K. PATHMANATHAN, G. P. JOHARI  
J. Phys. C: Solid State Phys. 18, 6535, 1985.

## Chapitre 3

Etude des phénomènes de transport de charge dans des polymères conducteurs dérivés du carbazole



# Chapitre 3

## Etude des phénomènes de transport de charge dans des polymères conducteurs dérivés du carbazole

### 3.1 Introduction

Etant donné leur largeur de bande interdite importante, les polymères sont généralement de bons isolants électriques. En 1977, H. Shirakawa et ses collaborateurs [1] ont pu augmenter la conductivité d'un polymère conjugué (c'est-à-dire présentant une alternance de simples et doubles liaisons). Ce résultat a été obtenu en exposant le polymère (polyacétylène) à des agents oxydants non métalliques et a conduit à une nouvelle famille de polymères dits électroactifs ou conducteurs. La conductivité de ces matériaux peut varier dans une très large gamme : de celle d'un isolant, à l'état non dopé ( $\sigma \simeq 10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$ ) à celle du cuivre pour le polyacétylène de type Naarman [2] ( $\sigma \simeq 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Les propriétés électriques, optiques et mécaniques de ces matériaux permettent d'envisager de nombreuses applications [3] telles que : batteries, blindage électromagnétique, composants électroniques, capteurs, fenêtres électrochromes, revêtement antistatique, etc . . . . A l'aide du dispositif expérimental décrit au chapitre 2, nous avons

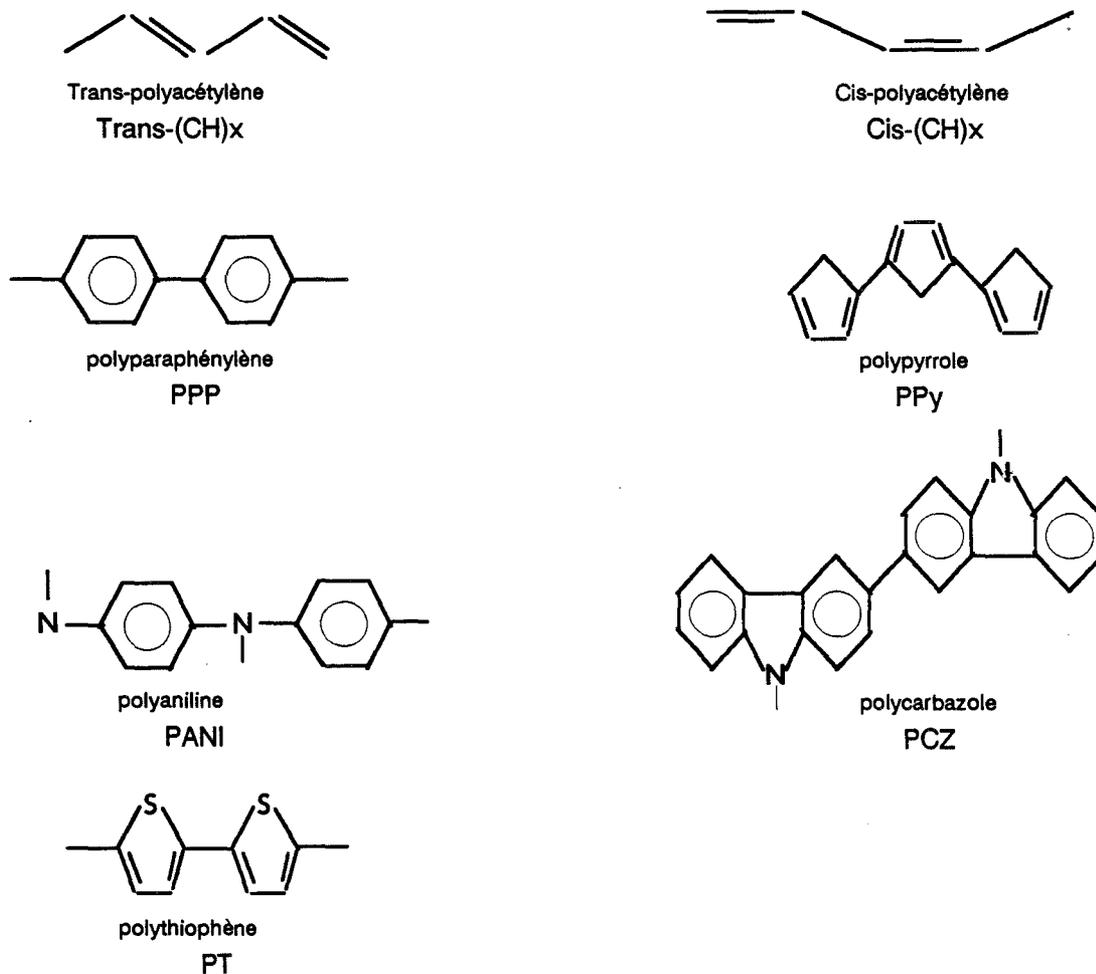


figure 3.1: représentation des principaux polymères conducteurs.

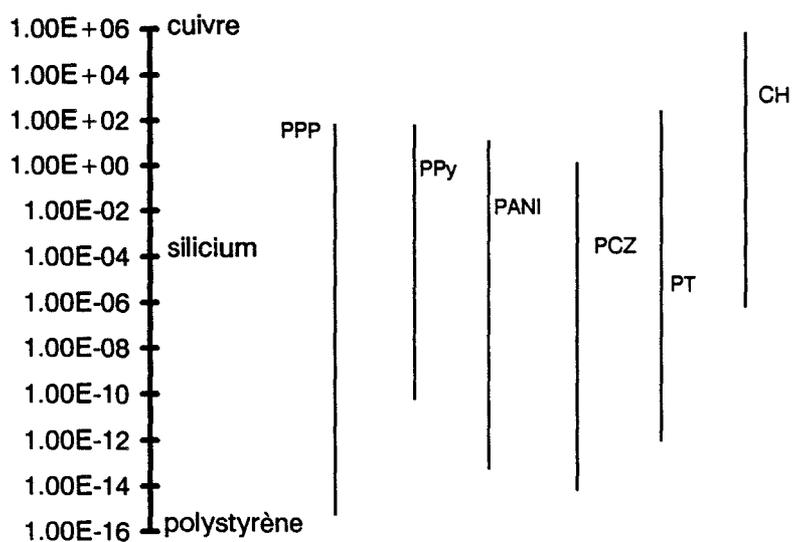


figure 3.2: gammes de conductivité couvertes par les polymères conducteurs.

entrepris une étude du comportement à larges gammes de températures et de fréquences de la conductivité de dérivés du carbazole [4]. Cette étude prolonge celle déjà effectuée au laboratoire sur d'autres polymères conducteurs [5]. Elle permet, d'une part, de préciser les valeurs de conductivité, ce qui est utile dans le cadre des applications et d'autre part, d'obtenir des informations sur les mécanismes de conduction dans ces matériaux désordonnés dont l'étude est toujours un sujet d'actualité [6].

Les propriétés intéressantes de mise en oeuvre du polycarbazole (dépôt sous vide, solubilité) permettent dans le chapitre 4 d'envisager une application à la réalisation de transistors MISFET.

## 3.2 Aspects qualitatifs de la conduction électrique dans les polymères conducteurs

### 3.2.1 Origine de la conductivité

Sur la figure 3.1, nous présentons les principaux polymères électroactifs connus ainsi que celui que nous avons étudié : le polycarbazole. Les larges gammes de conductivité qu'il est possible d'obtenir avec ces matériaux sont rappelées figure 3.2. La conduction dans les polymères conducteurs est de type électronique à transfert de charge. A la différence des semi-conducteurs classiques où les impuretés sont introduites dans le réseau cristallin, les impuretés donatrices ou acceptrices d'électrons sont introduites à côté des chaînes polymériques. Après ionisation des impuretés, les chaînes sont électriquement chargées. L'adjonction de cette charge provoque la déformation locale de la chaîne et un niveau d'énergie localisé apparaît dans la bande interdite, l'électron ou le trou venant s'y placer. La conduction procède par sauts de porteurs de charges d'un état localisé à un autre comme cela peut se produire dans les semi-conducteurs amorphes par opposition à la propagation cohérente des électrons ou des trous dans un réseau cristallin. A titre d'exemple, nous rappelons figures 3.3 et 3.4, le cas du polyacétylène ( $(CH)_x$ ) et du polypyrrole (PPY) ainsi que les structures de bande associées aux différents états localisés [7]. Dans le cas du polyacétylène (figure

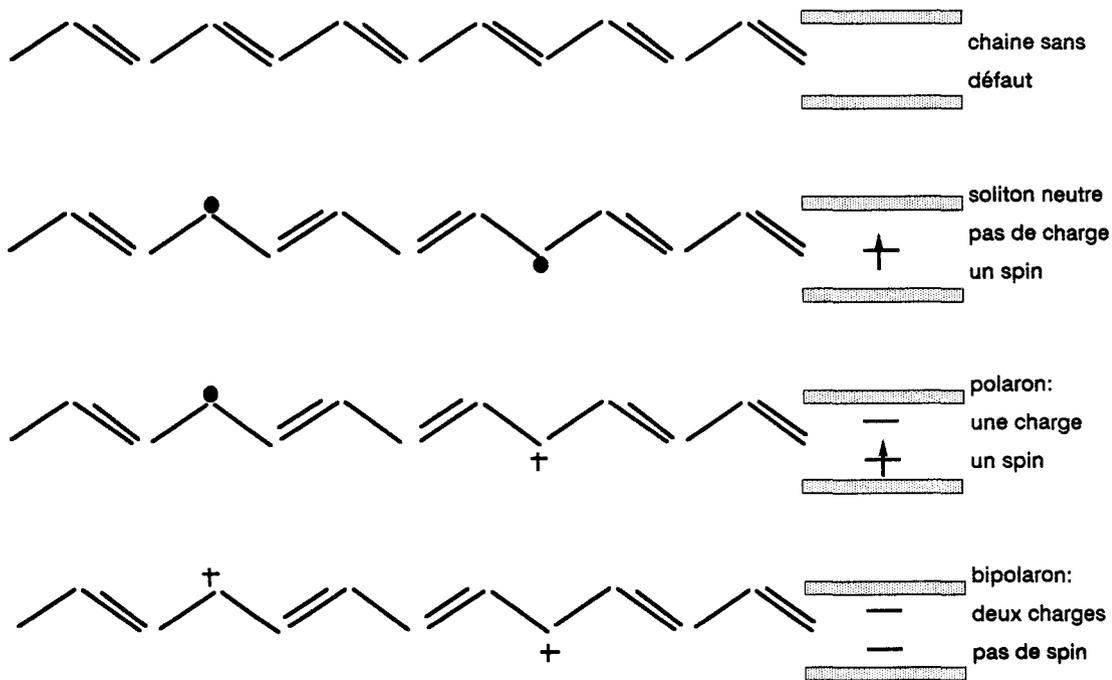


figure 3.3: mécanisme du dopage pour le polyacétylène.

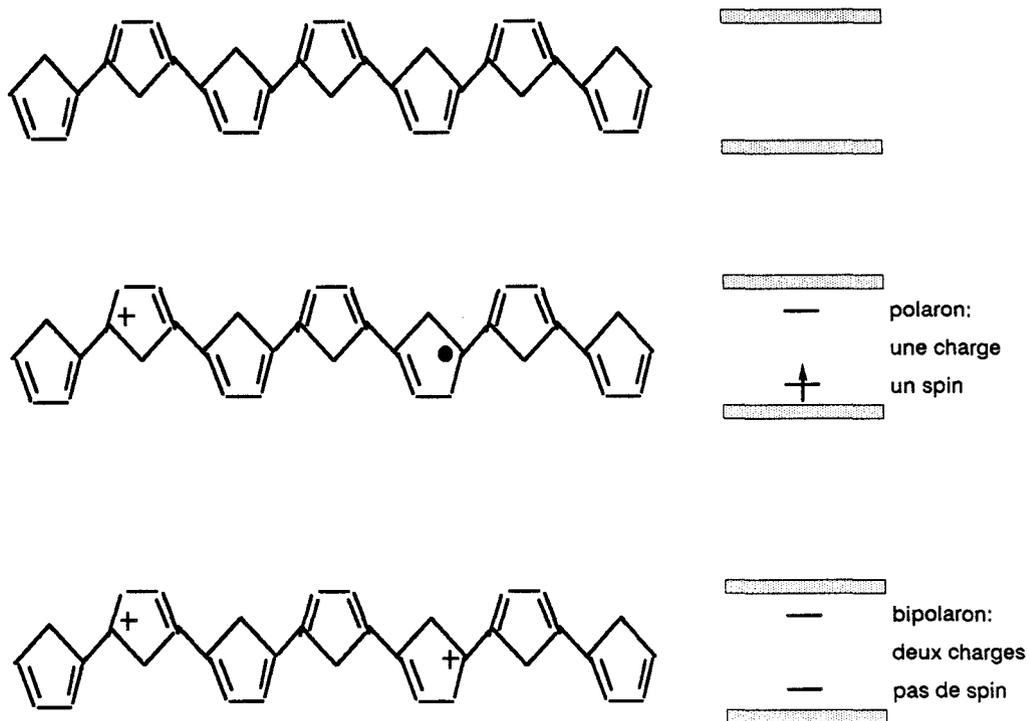


figure 3.4: mécanisme du dopage pour le polypyrrole.

3.3), le défaut (soliton) préexiste à l'adjonction de la charge. Il résulte du fait que les simples et doubles liaisons peuvent être interchangées sans changer l'énergie du système. Le trans-polyacétylène (plus stable que la configuration Cis) (figure 3.1) a donc un état fondamental dégénéré. Lors du dopage, la charge se localise sur la chaîne, ceci s'accompagne d'une distorsion locale autour de la chaîne. On obtient un soliton chargé associé à un anti-soliton neutre qui forment un polaron. A des niveaux de dopage élevés, le polaron se transforme en deux solitons chargés.

Dans le cas du polypyrrole, la forme aromatique est plus stable que la forme quinonique. Le système est à état fondamental non dégénéré et ne peut être le siège de l'existence de soliton. La figure 3.4 montre le mécanisme du dopage du polypyrrole. La déformation de la chaîne dont nous avons parlé, se traduit par l'inversion des simples et doubles liaisons, énergétiquement plus favorable qu'un allongement ou un rétrécissement des liaisons. Cette inversion provoque le passage de la forme aromatique à la forme quinonique. Comme il est trop coûteux en énergie de changer tout le système, la chaîne fabrique un second défaut (anti-soliton neutre), ce qui permet de rétablir l'alternance primitive des simples et doubles liaisons. Ces défauts associés par paires forment des polarons.

A taux de dopage élevé, Brédas a montré [8] que les polarons s'associent par paires pour former des bipolarons énergétiquement plus favorables. Ceci a été mis en évidence expérimentalement [9] par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.); en effet lorsque le taux de dopage augmente, on constate une augmentation du nombre de spins (polarons) puis une décroissance. Cette diminution est caractéristique de la formation de bipolarons (2 charges, pas de spin). Ce raisonnement est valable pour tous les polymères conducteurs à état fondamental non dégénéré, c'est-à-dire le polythiophène, la polyaniline, le polycarbazole, etc ... Enfin, avec l'accroissement du taux de dopage, les polymères conducteurs évoluent vers un comportement métallique, les défauts commencent à se recouvrir et il est possible d'interpréter certaines propriétés en termes de bandes de polarons (ou d'autres états électroniques).

### 3.2.2 Comportement macroscopique

Dans un polymère conducteur, il faut distinguer la conductivité le long de la chaîne polymérique (conductivité intra-chaîne) et la conductivité entre chaînes (conductivité inter-chaînes). A l'échelle macroscopique, cette distinction n'est pas sensible et le caractère désordonné est prépondérant pour la plupart des matériaux. Des études réalisées sur des films orientés [10] par étirement ont permis de montrer l'influence de ces contributions (figure 3.5) : la conductivité mesurée dans la direction de l'étirement (chaînes parallèles au champ électrique) est supérieure de deux ordres de grandeur à celle mesurée dans la direction perpendiculaire. Globalement, le comportement électrique des polymères conducteurs se situe à mi-chemin de ceux d'un semi-conducteur cristallin et d'un métal :

- comme pour un semi-conducteur, la conductivité et la mobilité d'un polymère conducteur décroissent avec la température :

$$\sigma_{dc} \sim \exp \left( \left( - \frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right)$$

$\alpha = 1$  pour un semi-conducteur.

$\alpha = \frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{3}$  pour un polymère conducteur.

Cette décroissance est moins rapide que pour un semi-conducteur. Dans un métal, on a le comportement inverse.

- comme dans les métaux, les porteurs de charge dans les polymères conducteurs sont en nombre constant alors que dans les semi-conducteurs, ces porteurs doivent être excités thermiquement au-dessus de la bande interdite et leur nombre décroît et tend vers zéro à basse température.

La conductivité dépend également d'autres paramètres tels que la longueur de conjugaison, le taux de dopage, etc ... La longueur de conjugaison caractérise la longueur d'une chaîne sans défauts de structure. En raccourcissant délibérément la longueur de conjugaison de chaînes du polyacétylène par introduction d'atomes d'oxygène (figure 3.6), Roth a mis en évidence [10] la dépendance de la conductivité vis-à-vis de ce paramètre (figure 3.7), et a traduit l'augmentation de la conductivité avec la longueur de conjugaison par une loi de type :

$$\ln(\sigma_{dc}) \sim l_{conj}$$

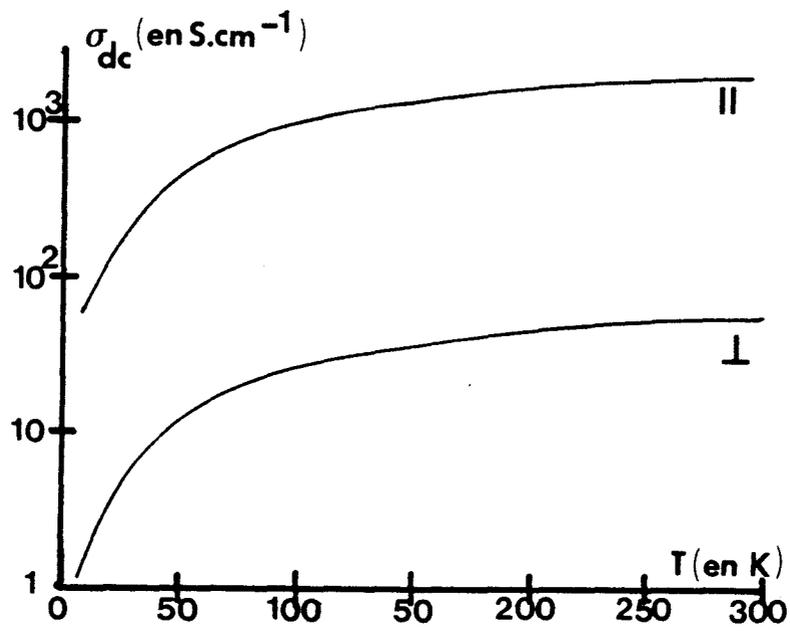


figure 3.5: mise en évidence des deux types de conductivité [10].

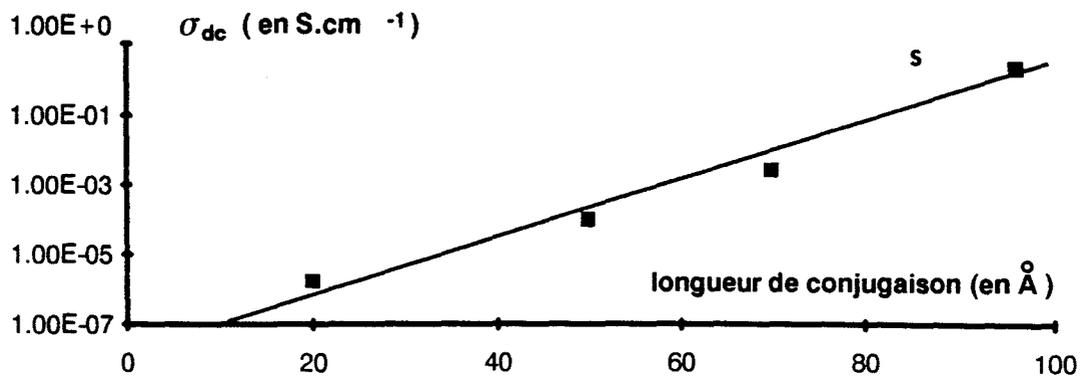
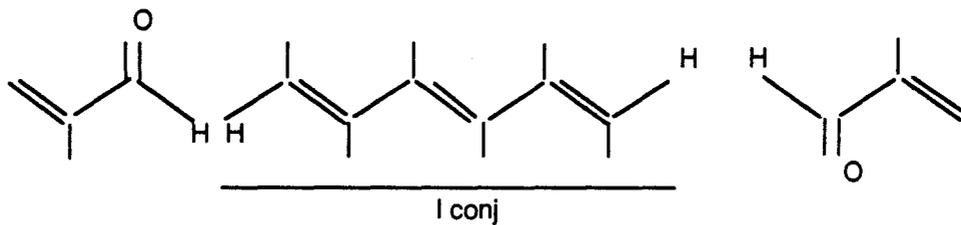


figure 3.6 et 3.7: mise en évidence de l'influence de la longueur de conjugaison dans le polyacétylène par adjonction d'atomes d'oxygène [10].



ou

$$\text{Ln}(\sigma_{dc}) \sim - (l_{conj})^{-1/2}$$

### 3.2.3 Techniques de dopage des polymères conducteurs

Le dopage consiste à introduire au voisinage des chaînes des impuretés donneuses ou acceptrices d'électron afin d'obtenir un polymère dopé p (oxydation) ou dopé n (réduction). L'agent dopant n'étant pas inséré dans les chaînes, le dopage est réversible notamment par voie électrochimique. Ceci a également des conséquences sur la stabilité du dopage. Les taux de dopage atteints dans les polymères conducteurs sont nettement plus importants que ceux obtenus dans les semi-conducteurs cristallins [11]. Les techniques de dopage utilisées sont le dopage chimique, électrochimique et par implantation ionique.

#### 3.2.3.1 Dopage chimique

Le dopage chimique consiste à placer le polymère directement au contact de l'agent dopant qui se présente généralement sous forme gazeuse (iode  $I_2$ , pentafluorure d'Arsenic  $AsF_5$ , ...) ou plus rarement en phase liquide. La diffusion du dopant est facilitée par la morphologie du polymère conducteur (grande surface spécifique) et peut se faire à température ambiante pour la plupart des matériaux. Cette technique, facile à mettre en oeuvre, ne permet pas un contrôle aisé du niveau de dopage. De plus, il est préférable de doper à saturation si l'on désire un dopage homogène.

#### 3.2.3.2 Dopage électrochimique

Cette technique est très différente de la précédente. Lorsque le polymère est déjà synthétisé, celui-ci est fixé sur une des deux électrodes d'une cellule électrochimique [12], l'autre électrode étant constituée d'un métal adéquat (Li, Pt ...). L'ensemble est plongé dans une solution contenant les ions dopants. Le dopage s'effectue en faisant passer un courant dans cette solution. Il est également possible d'effectuer simultanément la synthèse du polymère et son dopage en ajoutant le monomère à la solution. Le dopage électrochimique permet de contrôler aisément le taux de dopage, il est réversible (par inversion des polarités) et donne les

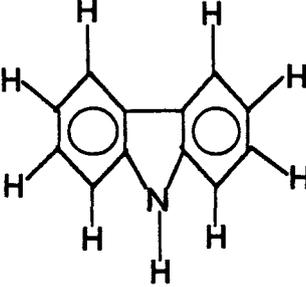
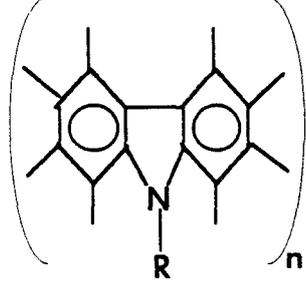
NOM DU MATERIAU	MOLECULE	ORIGINE
<p style="text-align: center;"><b>Carbazole</b></p>		<p style="text-align: center;"><b>Commerciale ( Carlo Erba )</b></p>
<p style="text-align: center;"><b>Polybutylcarbazole</b></p>	 <p style="text-align: center;"><math>R = C_4H_9</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules</b></p>

tableau 3.0: présentation des matériaux étudiés.

matériaux les plus stables [13].

### 3.2.3.3 Dopage par implantation ionique

Comme pour les semi-conducteurs classiques, cette technique consiste à bombarder le polymère par des ions ayant une importante énergie incidente ( $> 100$  keV). Cette technique est la moins utilisée, elle a néanmoins permis d'obtenir des dopages stables et contrôlables dans le cas du polyparaphénylène [14].

## 3.3 Dispositif expérimental et matériaux étudiés

### 3.3.1 Dispositif expérimental

Pour l'étude à larges gammes de température ( $-190$  à  $25$  °C) et de fréquence ( $10^{-2}$  Hz à  $10^9$  Hz) de la conductivité de polymères conducteurs, le dispositif expérimental est identique à celui décrit au chapitre 2. La conductivité complexe est déduite de la permittivité complexe par la relation suivante :

$$\sigma^* = \sigma' - j \sigma'' = j\omega \varepsilon_0 \varepsilon^*$$

ce qui donne :

$$\sigma' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''$$

$$\sigma'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'$$

La cellule utilisée est de type pastille de standard Général Radio (sans garde, paragraphe 2.2.1) pour laquelle les échantillons sont des pastilles de diamètre 7 mm, ce qui facilite leur mise en forme et réduit la quantité de produit nécessaire. Le pont T.B.F. a été utilisé pour étendre la gamme de fréquences jusqu'à  $10^{-2}$  Hz et permettre la mesure des conductivités les plus faibles ( $\sigma' \leq 10^{-9}$  S.cm $^{-1}$ ).

### 3.3.2 Matériaux étudiés

Nous avons étudié le carbazole et un dérivé N substitué du polycarbazole (tableau 3.0) : le polybutylcarbazole. Le monomère (carbazole) est un produit bien



connu, disponible commercialement (Carbo Erba). Le polymère a été synthétisé par voie électrochimique au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à Villetanneuse (collaboration avec C. Chevrot et A. Siove [15]).

Les polymères à groupe carbazole latéral tels que le polyvinylcarbazole ont été abondamment étudiés pour leurs remarquables propriétés photoconductrices [16] (photocopieur [17]).

Bien que les premières études sur le polycarbazole remontent à la fin des années 60 [18], le nombre de publications faisant état de ses propriétés semi-conductrices reste très faible à côté de la littérature surabondante existant sur les autres polymères conducteurs tels que le polyacétylène, le polythiophène, etc ... Ceci s'explique peut être par sa conductivité relativement faible ( $1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [19]. Il était donc intéressant d'entreprendre l'étude de la conductivité présentée par ces matériaux. La comparaison des conductivités du monomère (en réalité dimères ou trimères à l'état dopé) et du polymère doit permettre de mettre en évidence l'influence de la longueur des chaînes.

Du point de vue des applications, le choix du polybutylcarbazole est justifié par les propriétés suivantes :

- Le dopage est relativement stable. En particulier ceci évite de travailler en milieu inerte.
- La conductivité peut être ajustée par modification de la longueur de la chaîne latérale alkyl.
- Les propriétés intéressantes de solubilité de ce matériau (solvants polaires : chloroforme, tétrahydrofurane, etc ...) permettent d'envisager des dopages et dépôts de films en solution (tournette).
- Nous montrerons au chapitre 4, la possibilité de dépôt sous vide des oligomères.

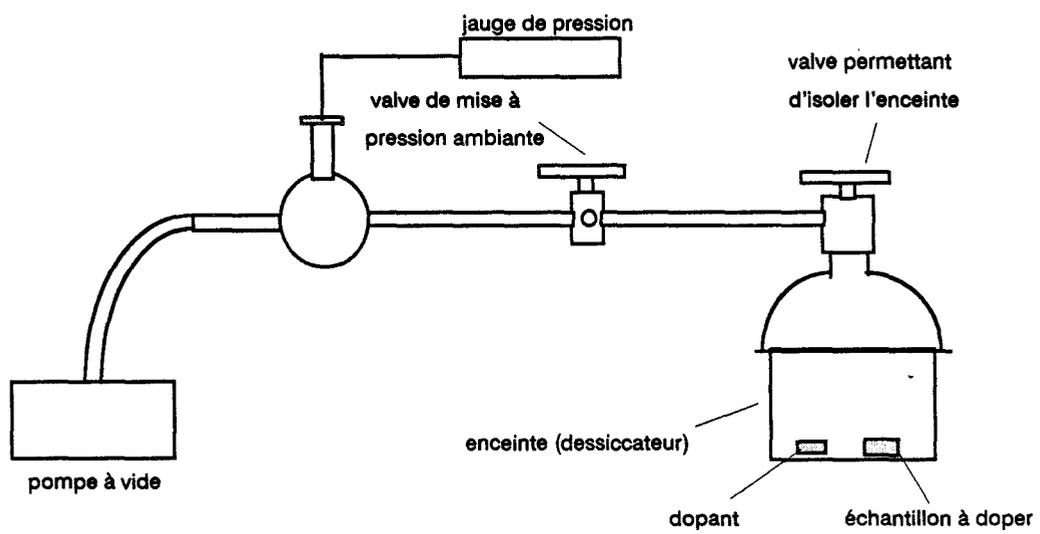


figure 3.8: dispositif utilisé pour réaliser le dopage chimique en phase vapeur.

### 3.3.3 Dopage et mise en forme des échantillons

#### 3.3.3.1 Dopage

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage peut s'effectuer suivant trois voies : électrochimique, chimique ou par implantation ionique. Cette dernière technique n'a pas encore été expérimentée sur le polycarbazole.

Nous avons opté pour le dopage chimique à l'iode car sa facilité de mise en oeuvre permettait de la réaliser au laboratoire. Le dopage peut être mené de trois manières différentes : en phase gazeuse [20], en phase liquide [21] et en solution [22]. Les échantillons que nous avons caractérisés, ont été préparés par la première méthode. Pour cela nous avons réalisé le dispositif présenté figure 3.8. Le produit (poudre) ainsi que quelques cristaux d'iode bisublimée sont placés dans un dessiccateur. La réaction est amorcée en faisant un léger vide [23], l'iode se sublime et diffuse dans la poudre. L'enceinte est ensuite isolée pendant environ trois jours, ce temps dépend en fait de la quantité de matériau à doper (trois jours  $\leftrightarrow$  200 mg). Le dopage du polymère s'effectue à température ambiante, la poudre de couleur beige à l'état non dopé devient vert foncé-brun à l'état dopé. Dans le cas du monomère, il est nécessaire de chauffer l'enceinte à 80 ° C pendant la durée de l'expérience, la réaction s'accompagne alors d'une polymérisation partielle du matériau (chaînes courtes). La poudre initialement blanche devient vert foncé.

Dans ces conditions, les matériaux sont dopés à saturation, ce qui améliore l'homogénéité du dopage. L'excès d'iode est ensuite éliminé par pompage sous vide. Dans la suite, nous appellerons "matériau A" le matériau obtenu après dopage du monomère (chaînes courtes : dimères, trimères) et "matériau B" le polybutylcarbazole dopé (chaînes longues : environ 15 unités monomère).

#### 3.3.3.2 Mise en forme

Les échantillons sont des pastilles de 7 mm de diamètre obtenues par compactage de la poudre sous une pression de deux tonnes (moule à pastiller). L'épaisseur est de l'ordre de 100  $\mu m$ . Ils ont ensuite été métallisés sur les deux faces par

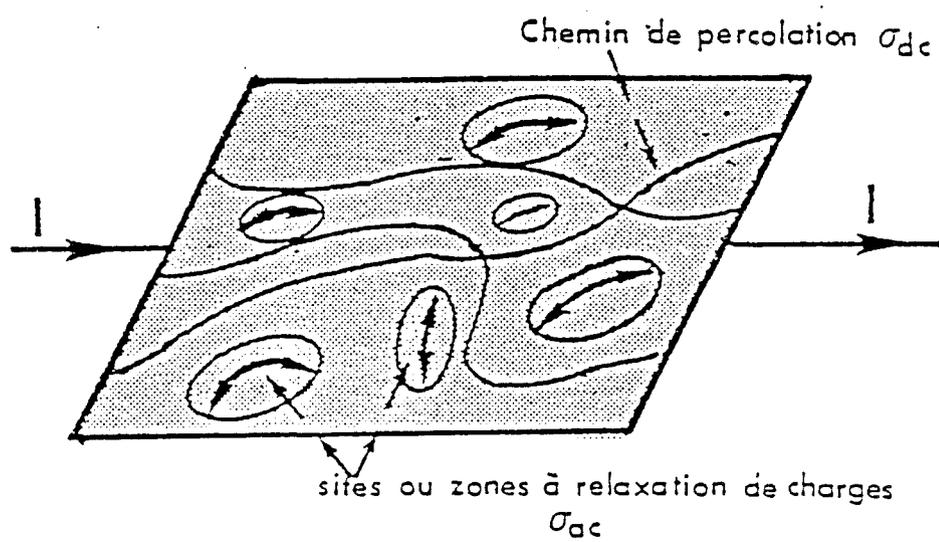


figure 3.9: mouvements des charges en régime statique et dynamique.

dépôt sous vide d'une couche d'or d'environ 2000 Å. En effet, des contacts non "ohmiques" peuvent conduire à des comportements parasites faussant complètement les mesures et leur interprétation [24,25]. Pour cette raison, le pastillage entre lames d'aluminium (chapitre 2) a été rejeté n'ayant pas donné de résultats satisfaisants.

## 3.4 Modèles théoriques des phénomènes de transport

### 3.4.1 Introduction

La modélisation des phénomènes de transport dans les matériaux désordonnés est toujours d'actualité [6]. Il existe de nombreux modèles essayant d'expliquer les évolutions des conductivités statique et dynamique dans ces matériaux. A titre d'exemple, on peut citer les modèles de Kivelson [26], des sauts au sein d'une distribution d'états localisés [27], du fort couplage polaronique au réseau [28], de la diffusion de solitons chargés [29], du saut interchaîne de paires de solitons corrélées [30], etc ...

En régime statique, la charge traverse la totalité de l'échantillon (figure 3.9), la théorie de la percolation est souvent utilisée pour la calculer. Une étude en fonction de la fréquence donne accès à des informations complémentaires sur les mécanismes à l'origine de la conduction : les charges ne peuvent alors se déplacer que dans des zones d'autant plus réduites que la fréquence est élevée (figure 3.9). La conductivité dynamique est évaluée par l'approximation des paires et la formule d'interpolation  $\sigma_{tot} = \sigma_{dc}(T) + \sigma_{ac}(f, T)$  donne la conductivité totale [31]. Dans ce chapitre, nous décrirons trois types de modèles :

- le modèle de mélanges ou du milieu apparent ;
- le modèle de Kivelson ;
- les modèles de saut de charge.

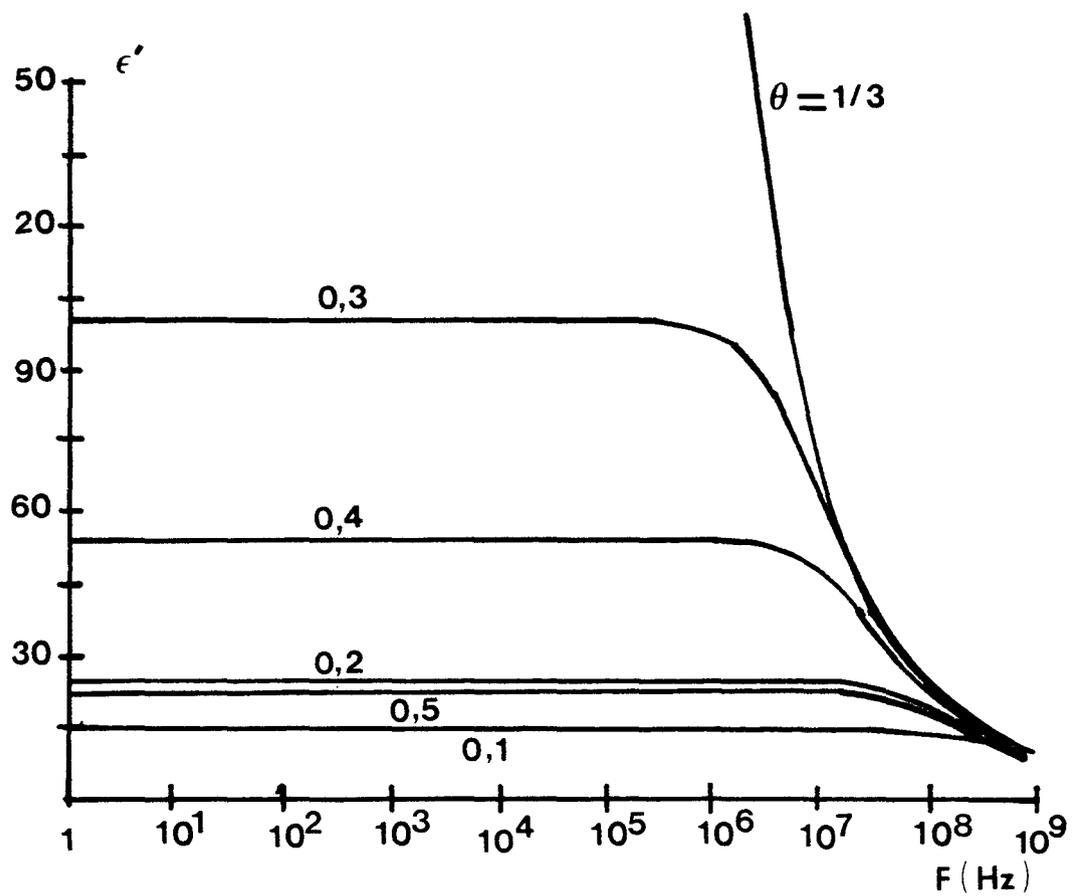
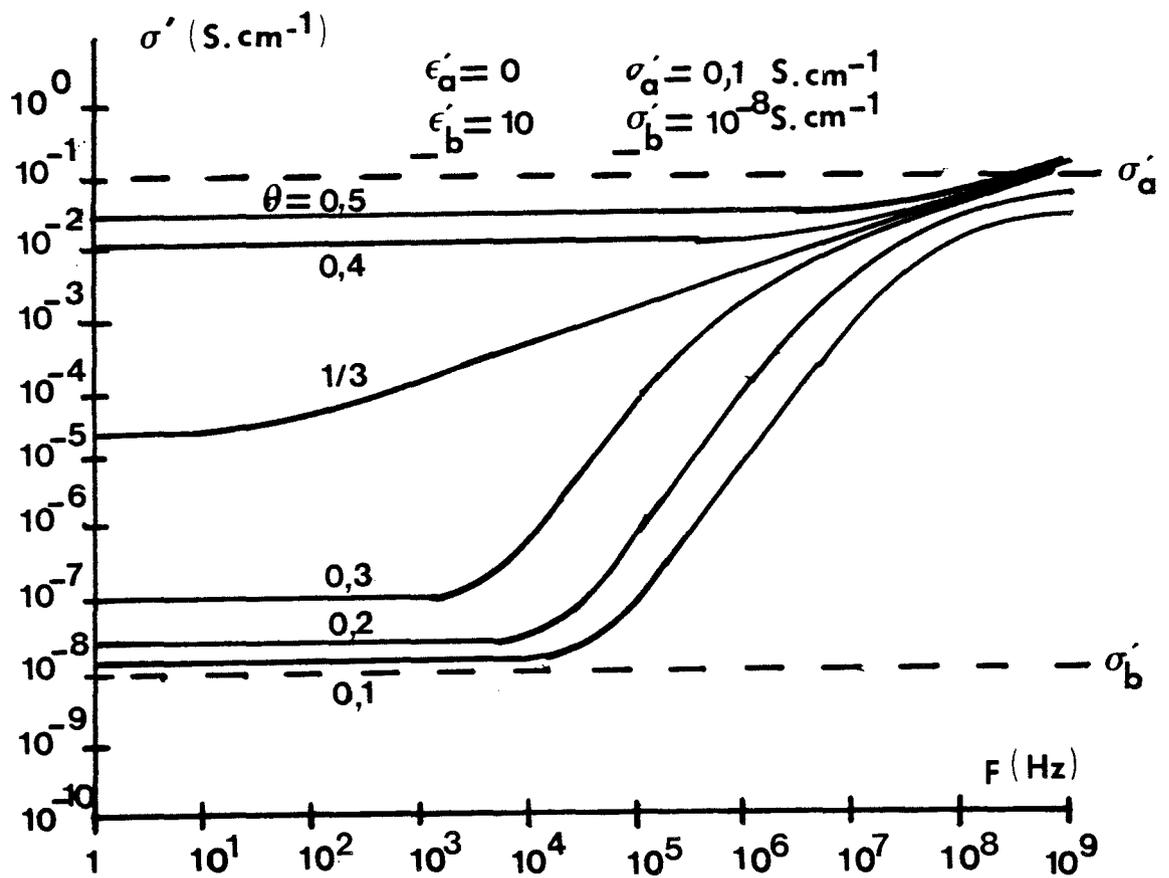


figure3.10: évolutions de la conductivité et de la permittivité données par le modèle des mélanges.

### 3.4.2 Modèle des mélanges ou du milieu apparent

Les polymères conducteurs étant des matériaux essentiellement désordonnés, on peut envisager qu'ils se comportent comme des mélanges constitués de zones conductrices séparées par des zones isolantes [32].

Dans l'hypothèse de matériaux constitués de grains sphériques, la conductivité apparente  $\sigma_{app}$  du milieu composite peut être calculée [33] à partir des caractéristiques des milieux conducteurs (matériau a) et isolant (matériau b) :

$$\theta \frac{\varepsilon_a^* - \varepsilon_{app}^*}{\varepsilon_a^* + 2\varepsilon_{app}^*} + (1 - \theta) \frac{\varepsilon_b^* - \varepsilon_{app}^*}{\varepsilon_b^* + 2\varepsilon_{app}^*} = 0 \quad (3.1)$$

avec

$$\varepsilon_{app}^* = \varepsilon'_{app} - j \frac{\sigma'_{app}}{\omega \varepsilon_0} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_a^* = -j \frac{\sigma'_a}{\omega \varepsilon_0} \quad \text{avec} \quad \frac{\sigma'_a}{\sigma'_b} \gg 1 \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_b^* = \varepsilon'_b - j \frac{\sigma'_{app}}{\omega \varepsilon_0} \quad (3.4)$$

$\theta$  représente la concentration volumique du composé "a" qui augmente avec le taux de dopage dans le cas des polymères conducteurs [34].

Les évolutions en fonction de la fréquence de la conductivité et de la permittivité apparente sont présentées figure 3.10 pour différentes concentrations.

En ce qui concerne la conductivité, on distingue plusieurs types de comportement suivant la concentration :

- Pour  $\theta > \theta_c = \frac{1}{3}$

en basse fréquence, la conductivité apparente est constante. Pour des fréquences plus élevées, elle évolue en  $\omega^s$  avec  $s = 0,5$ .

- Pour  $\theta = \theta_c = \frac{1}{3}$

la zone basse fréquence ( $\sigma = \text{constante}$ ) disparaît et l'évolution est en  $\omega^{0,5}$  dans toute la gamme de fréquence.

- Pour  $\theta < \theta_c$

il apparaît une zone supplémentaire située en moyenne fréquence ou la conductivité évolue en  $\omega^2$ .

- Pour  $\theta < \theta_R = 0,2$

dans toute la gamme de fréquence la loi de variation est en  $\omega^2$ .

Quant à la permittivité, elle reste constante en basse fréquence excepté lorsque la concentration  $\theta$  vaut 1/3. Elle prend alors des valeurs très élevées. Aux plus hautes fréquences, la permittivité décroît vers celle du matériau isolant quelle que soit la concentration.

### 3.4.3 Modèle de Kivelson

Ce modèle a été initialement développé pour l'étude du polyacétylène et s'applique au cas d'un matériau faiblement dopé. Il peut néanmoins être utilisé pour les autres polymères conducteurs [35]. Il décrit à la fois les conductivités statique et dynamique. La conduction se fait par saut de charge d'un soliton chargé vers un soliton neutre dans les conditions suivantes :

- Le soliton chargé est lié à une impureté chargée de signe opposé.
- Le soliton neutre est près d'une autre impureté sur une chaîne voisine.
- Le saut se fait à énergie constante assisté par phonon.

Les autres hypothèses sont :

- Les solitons chargés ont des interactions coulombiennes avec les impuretés (dopant).
- La notion de désordre est traduite sous la forme d'un potentiel d'impuretés.

Les résultats sont les suivants :

- La loi d'évolution de la conductivité statique avec la température est du type :

$$\sigma_{dc} = K T^n$$

avec  $n$  voisin de 10.

$K$  est une constante dépendant de la concentration en solitons neutres, de la distance moyenne entre impuretés, de la concentration de ces impuretés, de l'extension spatiale des solitons ...

- l'expression de la conductivité dynamique est la suivante :

$$\sigma_{ac} = K' \left( \frac{\omega}{T} \right) \left\{ Ln \left( \frac{D\omega}{T^{n+1}} \right) \right\}^4 \quad (3.5)$$

où  $K'$  et  $D$  sont des constantes qu'il faut ajuster en fonction des résultats expérimentaux.

Elle correspond à une évolution de la forme  $\sigma_{dc} \sim \omega^s$  avec :

$$s = \frac{d(Ln\sigma_{ac})}{d(Ln\omega)} = 1 + \frac{4}{Ln \left( \frac{D\omega}{T^{n+1}} \right)} \quad (3.6)$$

Dans les gammes de fréquence et de température considérées  $\frac{D\omega}{T^{n+1}} \ll 1$ ,  $s$  est donc inférieur à 1. Le modèle prévoit une augmentation de ce paramètre avec la température et une diminution avec la fréquence. Ces évolutions sont caractéristiques du modèle de Kivelson car elles ne dépendent pas des paramètres ajustables du matériau. Leur vérification expérimentale est un bon test du modèle.

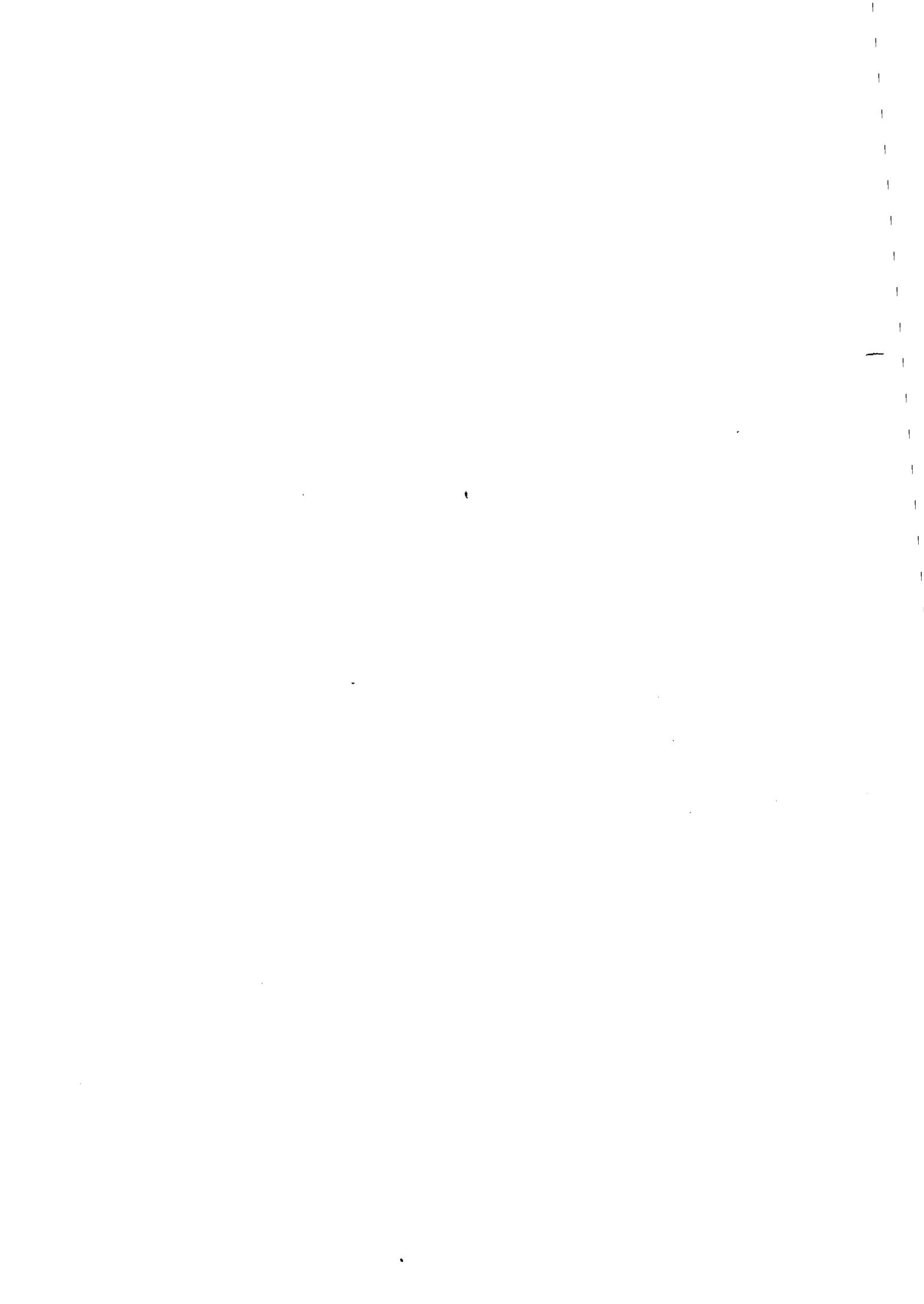
### 3.4.4 Modèles de saut de charge

Il existe un nombre considérable de modèles de saut de charge permettant de décrire le comportement des conductivités statique ou dynamique dans les matériaux désordonnés [36]. Ils diffèrent par le mécanisme de passage des charges d'un état localisé à un autre.

#### 3.4.4.1 Régime statique

La caractéristique commune des modèles de saut de charge est de prévoir une évolution de la conductivité statique de la forme :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp \left( - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right)$$



Suivant l'approche théorique  $\alpha$  peut valoir  $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ . Dans le cas du modèle avec saut à distance variable développé par Mott à la fin des années 60 pour décrire le comportement de la conductivité dans les semiconducteurs amorphes (Ge amorphe) le paramètre  $\alpha$  vaut  $\frac{1}{4}$ . Plus généralement  $\alpha$  est relié à la dimension du système étudié par la formule  $\alpha = \frac{1}{1+d}$ . Dans ces modèles, le préfacteur  $\sigma_0$  est en général dépendant de la température :  $\sigma_0 \sim \frac{1}{T}$ . Dans la suite, nous décrirons plus particulièrement le modèle de saut à distance variable.

D'autres démarches ont pu mettre en évidence des comportements similaires ; ainsi Butcher et Hayden ont montré [37] que le comportement en  $T^{-1/4}$  se retrouvait en basse température par l'utilisation de la théorie de la percolation. Summerfield et Butcher [38] l'ont obtenu par "l'approximation des paires étendues".

L'évolution en  $T^{-1/3}$ , hormis le saut à distance variable à deux dimensions, peut également s'obtenir de diverses manières. Baughman et Shacklette [39] ont récemment retrouvé cette dépendance et ont mis en évidence le rôle de la longueur de la chaîne polymérique.

#### 3.4.4.2 Régime dynamique

Ces modèles sont issus de l'étude des semi-conducteurs amorphes ou verres chalcogénures. Austin et Mott [40] ont développé un modèle dit de saut par effet tunnel, Elliott [41] celui du saut au-dessus d'une barrière de potentiel. C'est ce dernier que nous décrirons plus en détail. Ces modèles ont comme caractéristique commune de décrire le comportement de la conductivité dynamique par une relation du type :

$$\sigma_{ac} = A(T)\omega^s \quad (3.7)$$

$A$  et  $s$  ayant des expressions variables suivant les modèles.

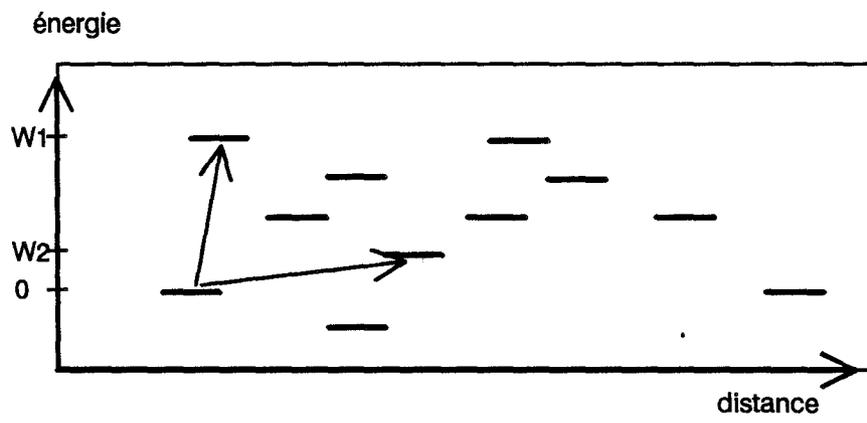


figure 3.11: mécanisme de saut à distance variable.

### 3.4.4.3 Modèle de saut à distance variable (Variable Range Hopping : V.R.H.)

Le terme de saut à distance variable recouvre une réalité qui est en fait un processus de passage par effet tunnel quantique assisté par phonon [42]. Chaque site peut être occupé par un électron (pour chaque direction de spin) et les sites libres sont habituellement d'énergie plus élevée (figure 3.11). Aux hautes températures, le nombre de phonons disponibles est important et les sauts sont par conséquent fréquents. Aux basses températures, seuls quelques sites se trouvent dans la bande d'énergie permise, plus cette bande sera étroite, plus l'état accessible par saut sera éloigné (figure 3.11). Les sauts devant s'effectuer sur de longues distances, ils sont peu fréquents.

La distance moyenne de saut dépend de la température d'où le terme de saut à distance variable. Mott a estimé la distance la plus probable de saut  $R$  et la différence d'énergie associée  $W$ . Le nombre d'états accessibles dans un rayon  $R$  avec une différence d'énergie  $W$  s'écrit :

$$\frac{4}{3} \pi R^3 W N(W)$$

L'électron pourra passer d'un état à un autre lorsque ce nombre vaudra 1. Dans ce cas, on obtient l'énergie moyenne entre deux états au voisinage du niveau de Fermi par la relation

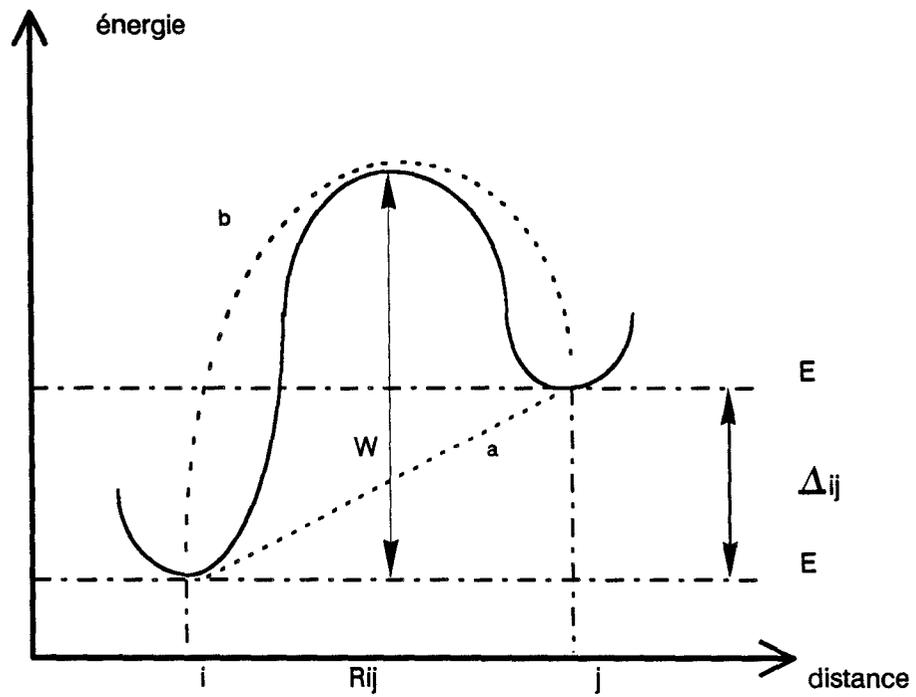
$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (3.8)$$

$N(E_F)$  = densité d'états au voisinage du niveau de Fermi.

La probabilité de saut vaut :

$$p = \nu_{ph} \exp \left( -2\alpha R - \frac{W}{kT} \right) \quad (3.9)$$

- $\nu_{ph}$  est une fréquence de phonon.
- $\alpha$  est la longueur de localisation.



a: saut par effet tunnel

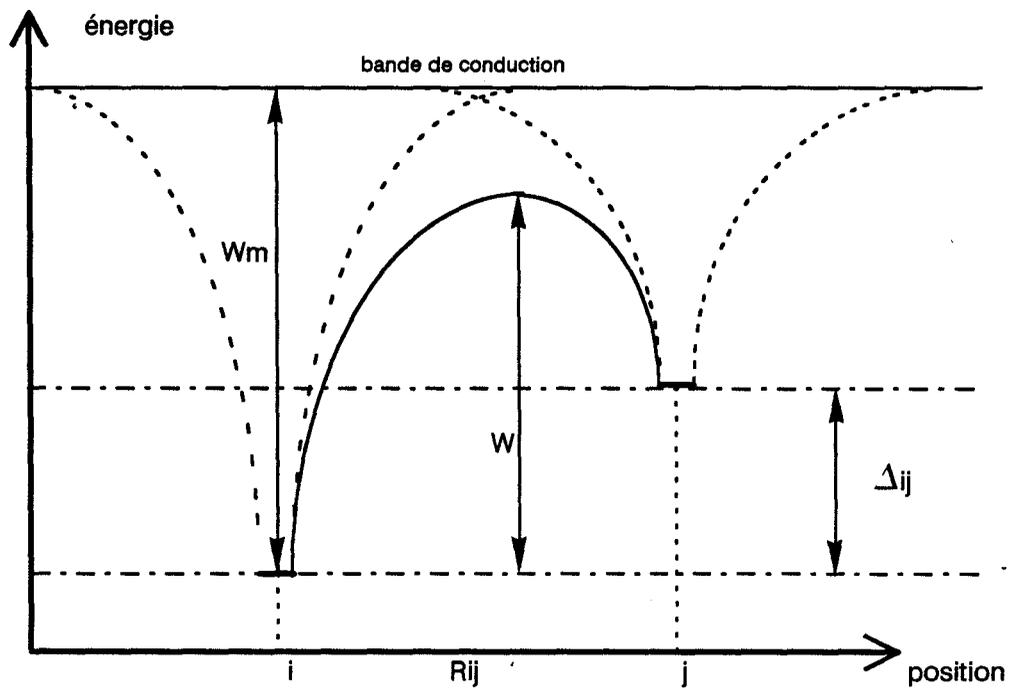
b: saut au-dessus d'une barrière de potentiel

$\Delta_{ij}$ : différence d'énergie entre l'état  $i$  et l'état  $j$

$R_{ij}$ : distance entre  $i$  et  $j$

$W$ : hauteur de la barrière de potentiel

figure 3.12: processus de saut au-dessus d'une barrière de potentiel (b) par opposition au saut par effet tunnel (a).



$\Delta_{ij}$ : différence d'énergie entre l'état  $i$  et l'état  $j$

$R_{ij}$ : distance entre  $i$  et  $j$

$W_m$ : différence d'énergie entre l'état  $i$  et la bande de conduction

$W$ : hauteur de la barrière de potentiel

figure 3.13: processus de saut au-dessus d'une barrière de potentiel.

La distance de saut la plus probable s'obtient en rendant maximale cette probabilité, ce qui est obtenu lorsque l'exposant est minimal, ce qui donne :

$$R = \left( \frac{9}{8\pi\alpha N(E_F)kT} \right)^{1/4} \quad (3.10)$$

Finalement la conductivité s'écrit :

$$\sigma = \sigma_o \exp \left( - \left( \frac{T_o}{T} \right)^\alpha \right) \text{ avec } \alpha = \frac{1}{4} \quad (3.11)$$

où  $T_o \sim \frac{\alpha^3}{N(E_F)}$  et  $\sigma_o \sim \sqrt{\frac{N(E_F)}{\alpha kT}}$ .

#### 3.4.4.4 Modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel

Ce modèle a été développé à l'origine par Elliott [41] pour expliquer les variations de la conductivité dynamique dans les verres chalcogénures. Il considère que les porteurs de charge transitent entre deux sites non pas par effet tunnel (chemin a) (figure 3.12) mais par saut au-dessus de la barrière de potentiel les séparant (chemin b).

Les hypothèses sont les suivantes :

- Les états sont supposés suffisamment proches pour qu'une interaction puisse se manifester, ce qui donne lieu à une distribution des hauteurs de barrière les séparant.
- La distance entre deux états,  $R$ , est plus grande que le rayon  $a$  de la fonction d'onde localisée associée à chaque site.
- Les potentiels sont de type coulombien.
- L'énergie  $W_M$  nécessaire pour faire passer un porteur de charge d'un site  $i$  (figure 3.13) à la bande de conduction en l'absence d'un autre site à proximité est supposée constante.

La hauteur de la barrière de potentiel  $W$ , par dessus laquelle doivent sauter les porteurs, est une variable aléatoire liée à la distance  $R$  séparant deux sites. L'interaction coulombienne entre deux sites voisins diminue l'énergie de liaison  $W_M$  et on a alors :

$$W_M - W = \frac{4en^2}{\varepsilon R} \quad (3.12)$$

- où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique effective.  
 $n$  est le nombre de porteurs engagés dans un saut ( $n$  vaut 1 pour un polaron et 2 pour un bipolaron [43]).  
 $e$  est la charge de l'électron.

Les sites sont groupés par paires et le temps de relaxation de la paire s'écrit :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (3.13)$$

où  $\tau_0$  est de l'ordre d'une période de vibration atomique.

La conductivité dynamique se calcule au moyen de l'intégrale suivante :

$$\sigma(\omega) = \frac{N^2}{2} \int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} \alpha(\tau, \xi) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \rho(\tau) d\tau \quad (3.14)$$

$N$  est la concentration d'états localisés et donc  $\frac{N^2}{2}$  est la densité combinée de paires.

$p(\tau)d\tau$  est la probabilité d'une paire d'avoir un temps de relaxation compris entre  $\tau$  et  $\tau + d\tau$ ; elle est posée égale à  $p(R)dR = 4\tau R^2 dR$ .

$\alpha(\tau, \xi)$  est la polarisabilité moyenne d'une paire caractérisée par  $\tau$

$\xi$  désigne un ensemble de paramètres dont pourrait éventuellement dépendre  $\alpha$ .

Cette polarisabilité a été calculée [44] et vaut :

$$\alpha = \frac{e^2 R^2 \frac{n}{2}}{3kT \cos^2 h\left(\frac{\Delta_{ij}}{2kT}\right)}$$

où  $\Delta_{ij}$  est la différence d'énergie entre deux sites  $i$  et  $j$ .

Le calcul aboutit alors à la formule suivante en supposant  $\Delta_{ij} \ll kT$  :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 N^2 \varepsilon}{24} \cdot \frac{n}{2} \cdot \omega R_\omega^6 \quad (3.15)$$

où  $R_\omega$  est la distance moyenne entre sites participant effectivement à la conductivité et pour lesquels  $\omega\tau = 1$ , son expression tirée de  $n$  est :

$$R_\omega = \frac{4ne^2}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{W_M - W_\omega} \quad (3.16)$$

En première approximation et en supposant  $W_M \gg W_\omega$ , le terme  $(W_M - W_\omega)^{-6}$  peut s'écrire :

$$(W_M - W_\omega)^{-6} = \frac{1}{W_M^6} \left(1 - \frac{W_\omega}{W_M}\right)^{-6} \simeq \frac{1}{W_M^6} \exp\left(\frac{6W_\omega}{W_M}\right)$$

ce qui donne en utilisant l'équation (3.12) :

$$(W_M - W_\omega)^{-6} = \frac{1}{W_M^6} \exp\left\{Ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)^{\frac{6kT}{W_M}}\right\} \quad (3.17)$$

$$= \frac{1}{W_M^6} \left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)^\beta \quad \text{avec } \beta = \frac{6kT}{W_M} \quad (3.18)$$

La conductivité dynamique s'écrit donc finalement :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 N^2 \varepsilon}{24} \cdot \frac{n}{2} \cdot \left[\frac{8e^2}{\varepsilon W_M}\right]^6 \frac{\omega^s}{\tau_0^\beta} \quad (3.19)$$

avec

$$s = 1 - \beta = 1 - \frac{6kT}{W_M} \quad (3.20)$$

L'expression de  $s$  peut être affinée, le terme  $\frac{1}{(W_M - W_\omega)^6}$  pouvant être approximé au second ordre :

$$s = 1 - \beta - \gamma \quad (3.21)$$

avec :

$$\gamma = 6 \left( \frac{kT}{W_M} \right)^2 \text{Ln} \left( \frac{1}{\omega\tau_o} \right) \quad (3.22)$$

L'expression 3.20 sera valable aux basses températures alors que l'influence du terme  $\gamma$  ne sera sensible qu'aux hautes températures. Dans la suite, c'est la relation 3.20 que nous utiliserons.

La représentation de l'évolution de  $s$  en fonction de la température sera donc un critère de validation du modèle, de plus sa pente valant  $\frac{6K}{W_M}$ , il sera donc aisé d'en déduire  $W_M$ .

Parallèlement, la conductivité dynamique varie avec la température (éq. 3.19), nous pouvons écrire que :

$$\log \sigma = \theta + \log \omega - 6 \log (W_M - kT \text{Ln} \omega \tau_o) \quad (3.23)$$

avec

$$\theta = \log \left( \frac{\pi^2 N^2 \varepsilon}{24} \cdot \frac{n}{2} \cdot \left( \frac{4ne^2}{\varepsilon} \right)^6 \right)$$

En dérivant par rapport à la température, ceci nous donne :

$$\frac{d \log \sigma}{d\tau} = \frac{-6k \text{Ln} \omega \tau_o}{W_M + kT \text{Ln} \omega \tau_o} = \frac{6}{T} \frac{W_\omega}{W_M - W_\omega} \quad (3.24)$$

En tenant compte de l'hypothèse déjà formulée  $W_M \gg W_\omega$ , il est clair que :

$$\frac{d \log \sigma}{d\tau} \simeq \frac{6}{T} \frac{W_\omega}{W_M} = p > 0$$

En conséquence, à fréquence fixe,  $\log \sigma$  évolue linéairement avec la température et dans le même sens :

$$\log \sigma = \theta + \log \omega + pT \quad (3.25)$$

Nom du mécanisme	$\sigma_{DC}$		$\sigma_{AC} = A(T)\omega^s$			
			A(T)	s	variations de s avec	
					T	$\omega$
Activation thermique avec états étendus	$\mu(T)exp\left(\frac{-W}{kT}\right)$					
Saut thermiquement activé en queues de bande	$\sigma_0 exp\left(\frac{-W}{kT}\right)$		$\sim T exp\left(\frac{-W}{kT}\right)$			
Saut de polaron (petit) (réseau ordonné)	$\sigma_0 exp\left(\frac{-W}{2kT}\right)$		$\sim exp\left(\frac{-W(1-s)}{2kT}\right)$	$1 - \frac{4}{Ln\left(\frac{1}{\omega r_0}\right) - \frac{W_H}{kT}}$ #1 + $\frac{4kT}{W_H}$ s < 1	T ↗ s ↗	
Saut dans une densité d'états au voisinage du niveau de Fermi	saut à distance variable		saut par effet tunnel			
	$\sigma_0 exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right)$	$T_0 = \frac{16\alpha^3}{kN(E_F)}$ $\sigma_0 = \frac{0,39}{\sqrt{T}} \sqrt{\frac{N(E_F)}{\alpha k}} \nu_0 e^2$	$\sim T$	$1 - \frac{4}{Ln\left(\frac{1}{\omega T}\right)}$		$\omega \nearrow$ s ↘
Saut entre solitons (Kivelson)	$x.T^n$	n # 10	$\sim T^{-1}$	$1 + \frac{4}{Ln\left(\frac{D\omega}{T^n+1}\right)}$ s < 1	T ↗ s ↗	$\omega \nearrow$ s ↘
Modèles des mélanges			variable suivant les cas	s ≤ 2		variables suivant les cas
Modèle tenant compte de la longueur des chaînes polymériques	$\sigma_0 exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}\right)$	$T_0 = \frac{15,1K_z}{ku_w}$ $\sigma_0 = \frac{Af_2(w)u_w}{T}$				
Saut au-dessus d'une barrière de potentiel			$\sim T^n$		T ↗	
			$\Delta_{ij} \ll kT$ n = 0 $\Delta_{ij} \gg kT$ n = 2	#1 - $\frac{6kT}{W_M}$	s ↘	
Saut d'un grand polaron				$1 - \frac{1}{R} \frac{4+6W.r_0/kTR^2}{(W.r_0/kTR^2)}$	cas où $r_0$ est faible	
					T ↗ s ↘	$\omega \nearrow$ s ↘ faiblement

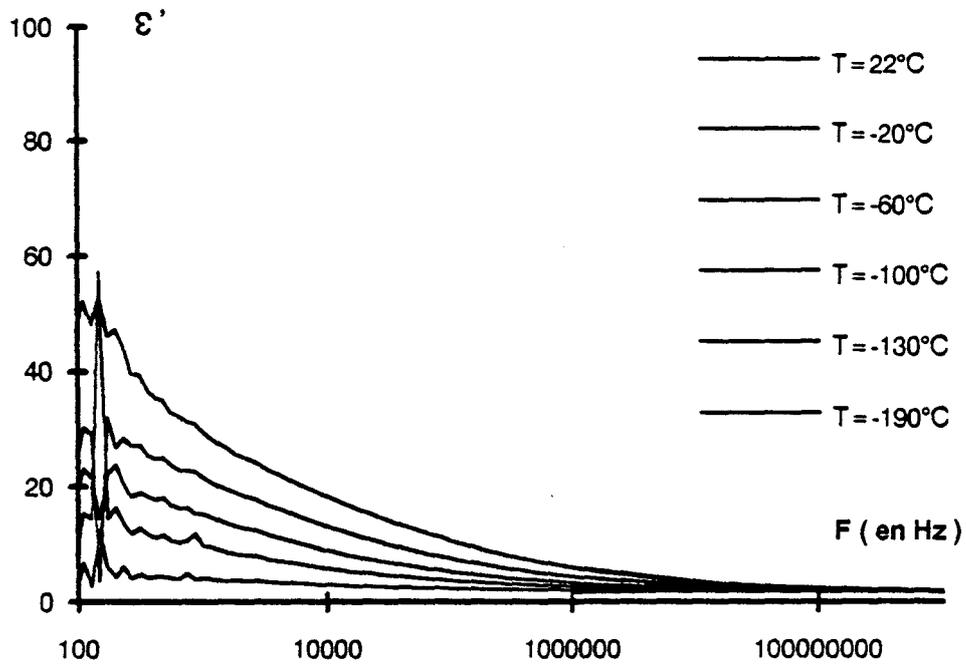


figure 3.14a

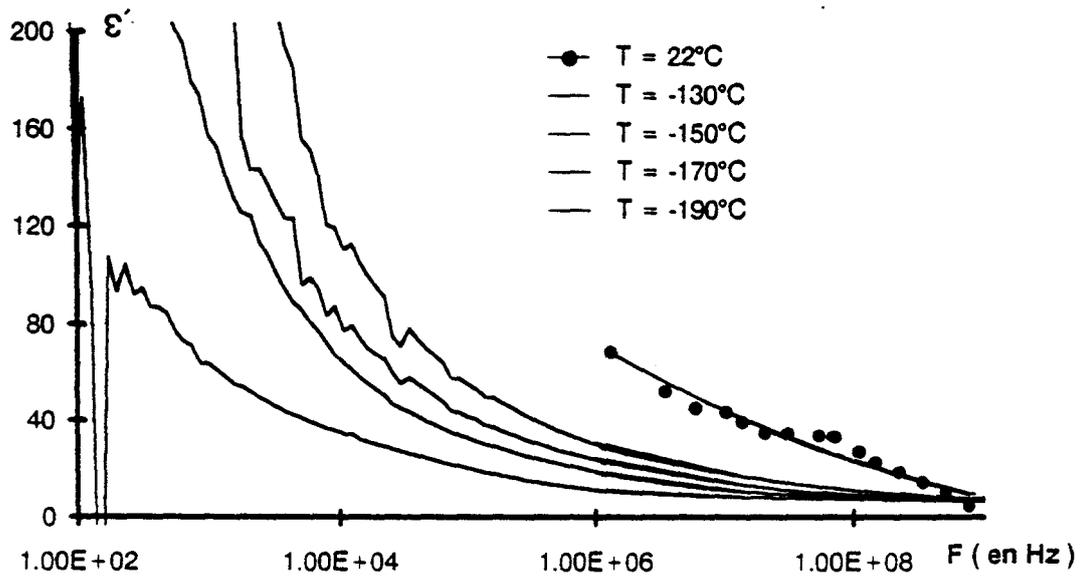


figure 3.14b

figure 3.14: évolutions des permittivités  $\epsilon'$  en fonction de la fréquence et de la température pour les deux matériaux.

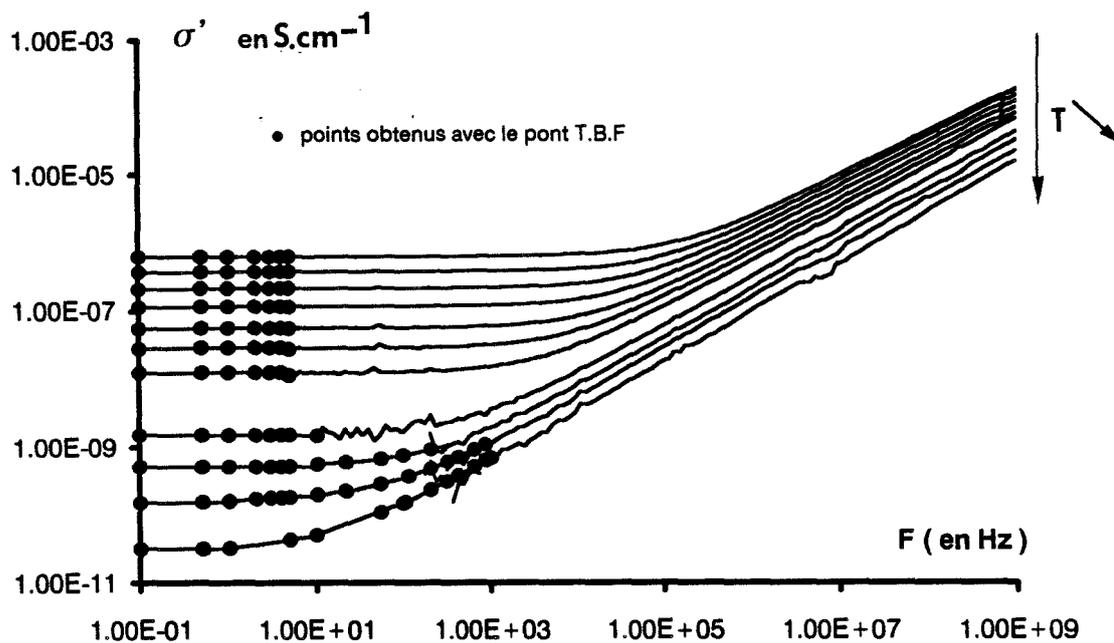


figure 3.15a: évolution de la conductivité  $\sigma'$  en fonction de la fréquence et de la température du matériau A,  $T = 22, 0, -20, -40, -60, -80, -100, -130, -150, -170, -190^\circ C$ .

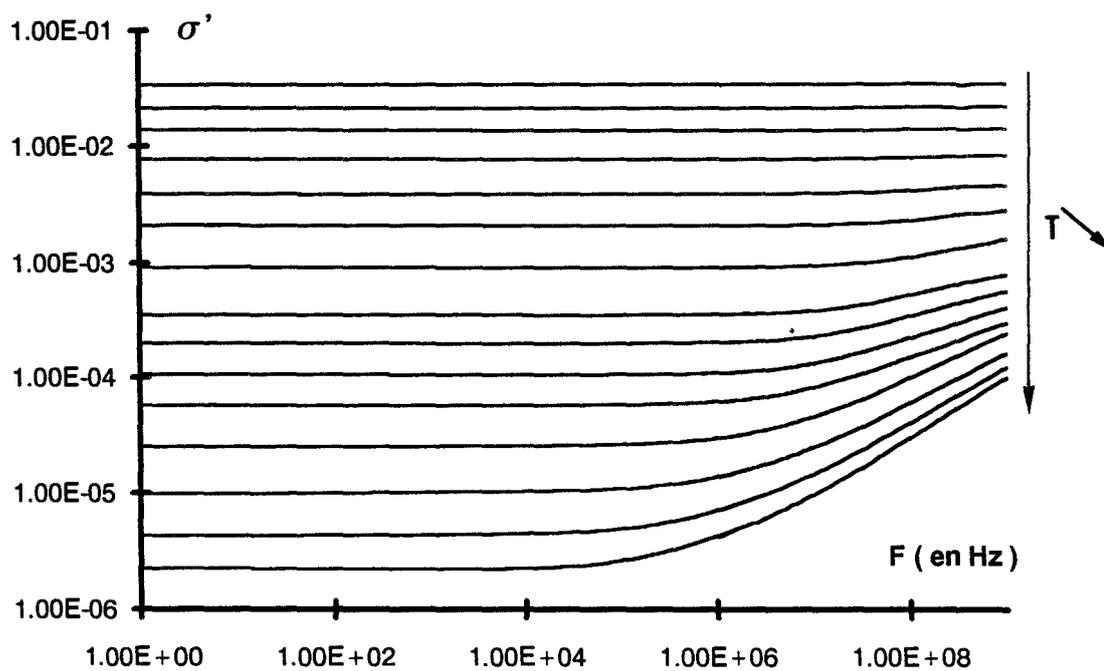


figure 3.15b: évolution de la conductivité  $\sigma'$  en fonction de la fréquence et de la température du matériau B,  $T = 22, -20, -40, -60, -80, -100, -120, -130, -140, -150, -160, -170, -180, -190^\circ$

La relation

$$p = \frac{-6k}{W_M} L_n \omega \tau_o \quad (3.26)$$

permet de retrouver la valeur de  $W_M$  :

$$\frac{dp}{d(Ln\omega)} = -\frac{6k}{W_M} \quad (3.27)$$

Remarque : Pour effectuer ces calculs, nous nous sommes placés dans le cas de l'approximation dite de "bande étroite" dans laquelle  $\Delta_{ij}$  est supposé très petit devant le T. Dans le cas contraire ( $\Delta_{ij} \gg kT$ , bande large), l'expression de  $s$  n'est pas modifiée. Dans le premier cas, le terme indépendant de la fréquence, l'est également vis-à-vis de la température alors que dans le second il devient proportionnel à  $T^2$  [44]. Cette remarque aura son importance dans l'interprétation des résultats.

#### 3.4.4.5 Conclusion sur les modèles

Comme nous l'avons déjà expliqué, il existe de nombreux modèles qui tentent de décrire les évolutions des conductivités statiques et dynamiques dans les matériaux désordonnés. Une présentation exhaustive dépasserait le cadre de ce travail. Néanmoins, dans le tableau 3.1, nous donnons un panorama assez large des modèles existants. Ceci permettra dans l'interprétation des résultats expérimentaux de discuter de leur validité dans le cas des polymères conducteurs.

### 3.5 Résultats expérimentaux et discussion

Sur les figures 3.14 et 3.15, nous donnons les évolutions en fonction de la fréquence et de la température de la permittivité  $\epsilon'$  et de la conductivité  $\sigma'$  des deux matériaux étudiés : le premier noté A, résultant du dopage du carbazole commercial et le second noté B.

La permittivité  $\epsilon'$  prend des valeurs élevées aux fréquences les plus basses et décroît lorsque la fréquence augmente. Les valeurs obtenues pour une fréquence de

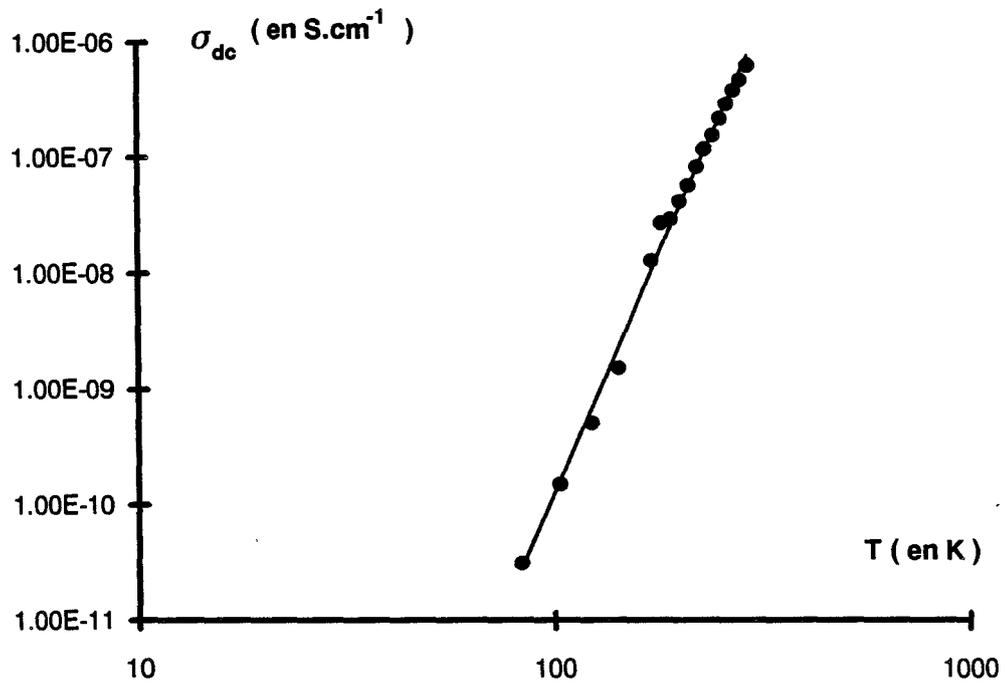


figure 3.16a

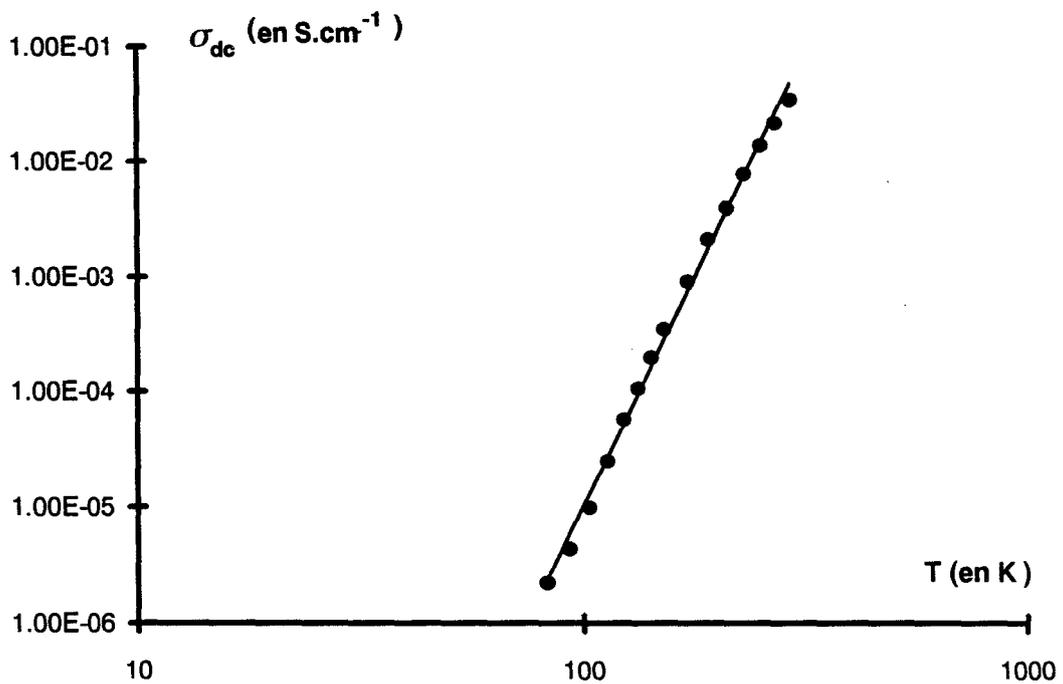


figure 3.16a

figure 3.16: évolutions des conductivités statiques:  
matériau A figure 3.16a, matériau B figure 3.16b

1 GHz sont respectivement  $\varepsilon' = 2,1$  pour le matériau A et  $\varepsilon' = 6$  pour le matériau B. Les études déjà effectuées au laboratoire sur d'autres polymères conducteurs [45] ont donné des résultats semblables qui s'expliquent bien par les relations de Kramers-Kronig appliquées au cas de matériaux pour lesquels la conductivité suit une loi en  $\omega^s$  [46].

Les courbes de la conductivité en fonction de la fréquence peuvent se décomposer en deux zones :

- une zone "basse fréquence" où la conductivité est indépendante de la fréquence ;
- une zone "haute fréquence" où la conductivité augmente fortement avec la fréquence.

Les valeurs des conductivités et les étendues respectives de ces zones dépendent à la fois de la température et du matériau.

Nous discutons nos résultats en introduisant les notions de conductivité statique et dynamique [31]. La conductivité totale s'écrit alors :

$$\sigma_{tot}(f, T) = \sigma_{dc}(T) + \sigma_{ac}(f, T)$$

La conductivité statique est déduite de la valeur de la conductivité en basse fréquence (figure 3.16). La conductivité dynamique s'obtient par soustraction de  $\sigma_{dc}$  à la conductivité totale (figure 3.17).

Les conductivités statiques des deux matériaux diminuent avec la température (quatre ordres de grandeur de 25 à -190 ° C). Ce résultat est typique des polymères conducteurs [6]. A température ambiante, la conductivité statique du matériau A est nettement inférieure à celle du matériau B (cinq ordres de grandeurs) et cette différence s'accroît légèrement lorsque la température diminue.

La détermination de la conductivité dynamique est moins précise dans le cas du polymère du fait de la forte valeur de sa conductivité statique. En conséquence,

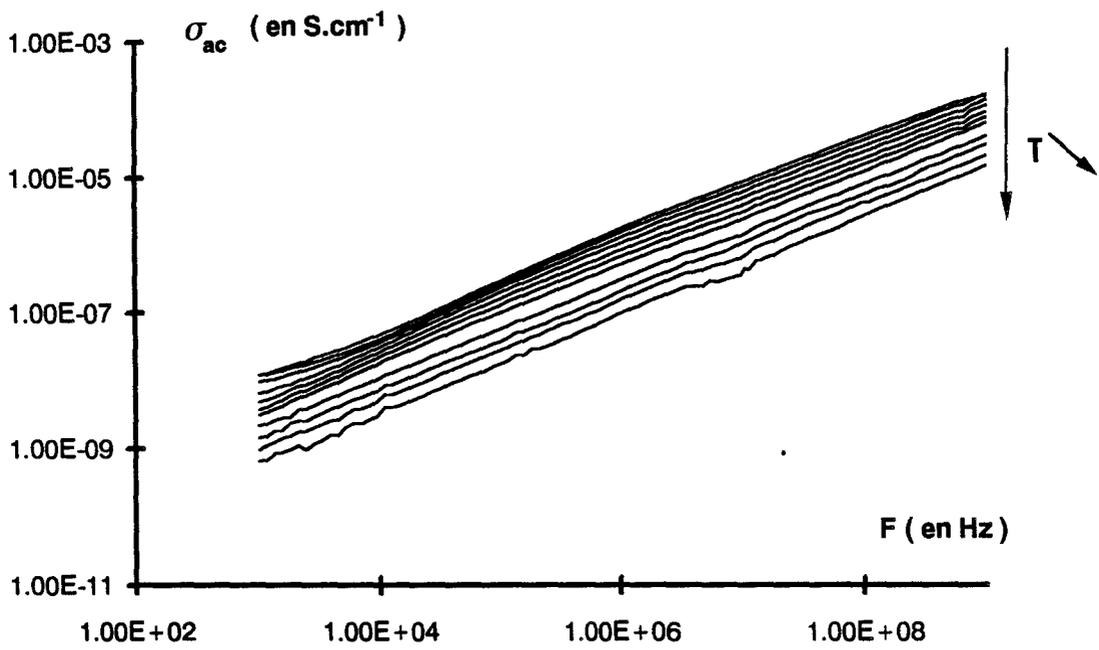


figure 3.17a

T = 22,0,-20,-40,-60,-100,-130,-150,-170,-190 °C.

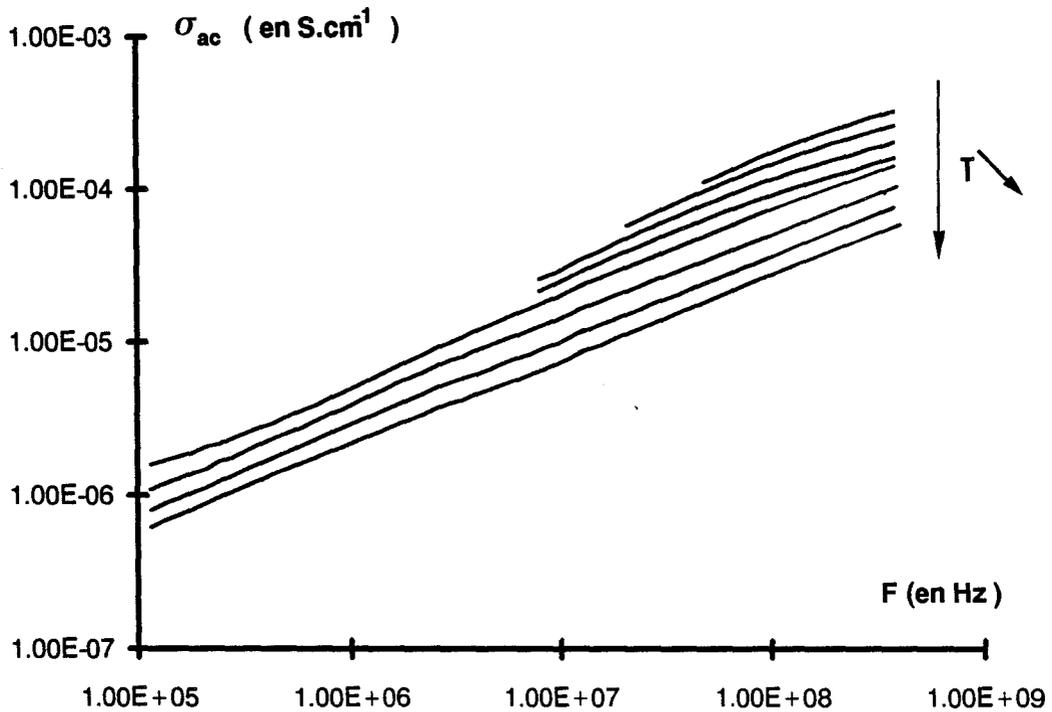


figure 3.17b

T = -120,-130,-140,-150,-160,-170,-180,-190 °C.

figure 3.17: évolutions des conductivités dynamiques:  
matériau A figure 3.17a, matériau B figure 3.17b.

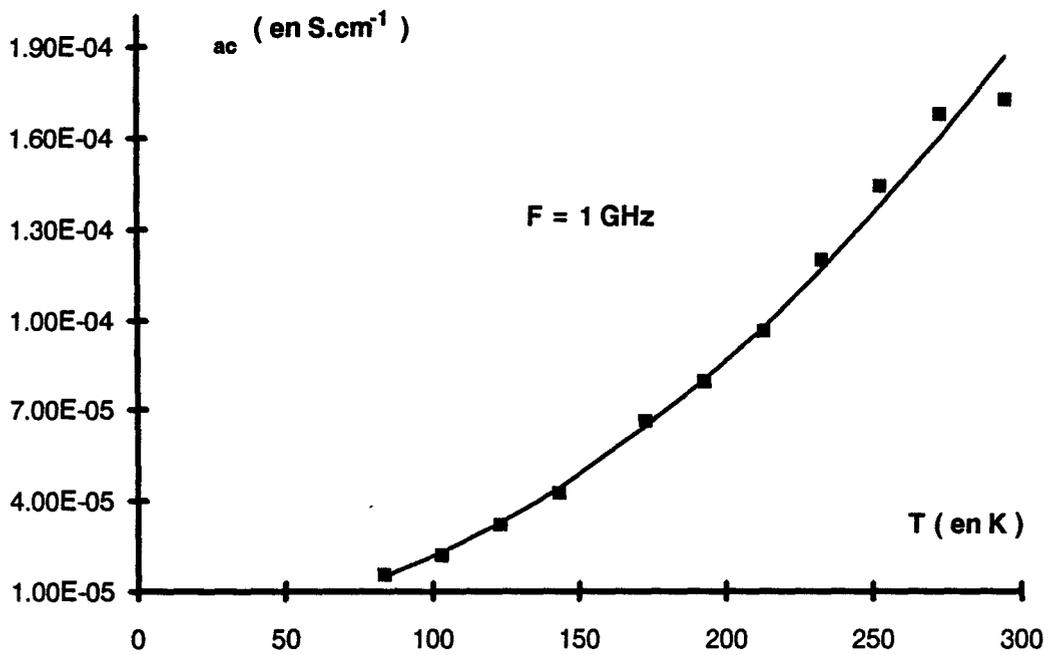


figure 3.18a

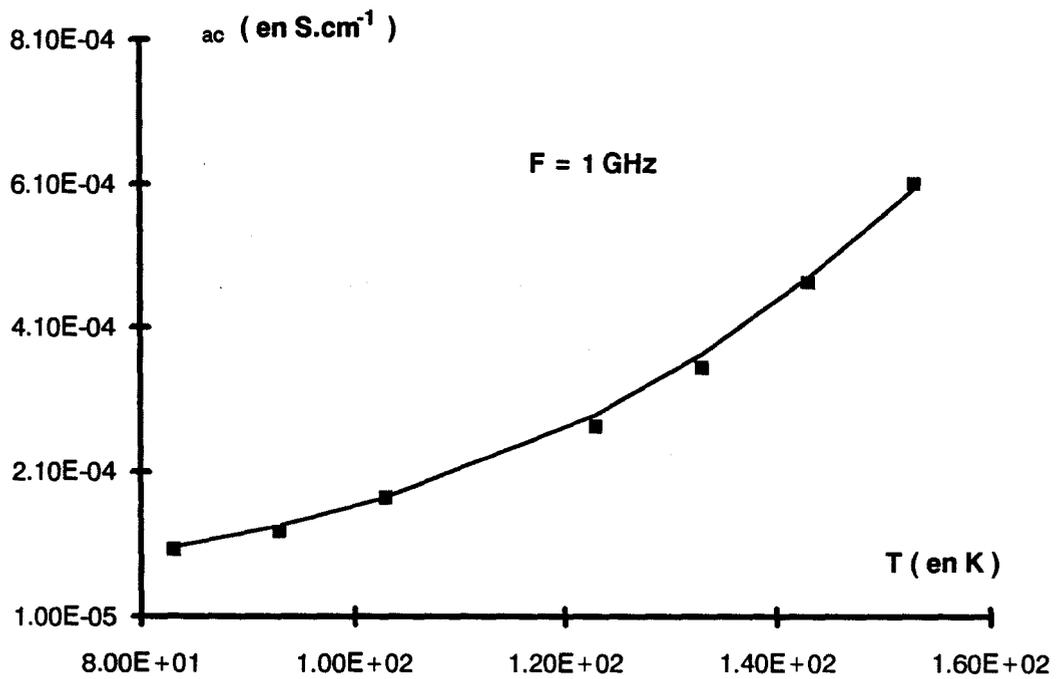


figure 3.18b

figure 3.18: évolution de la conductivité dynamique en fonction de la température à une fréquence de 1 GHz.

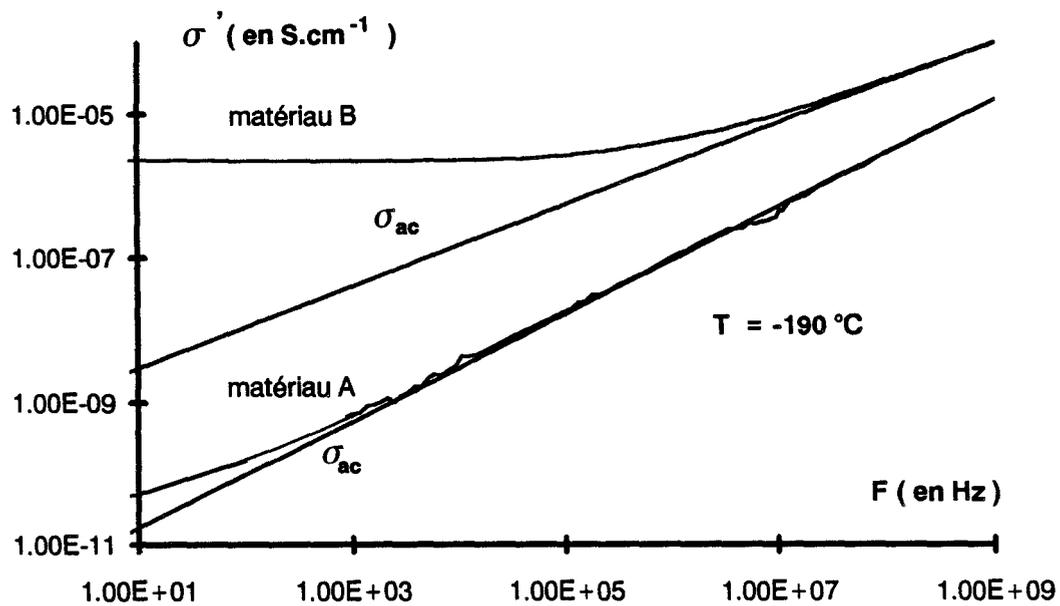


figure 3.19: comparaison des conductivités dynamiques à une même température  $T = -190$  °C.

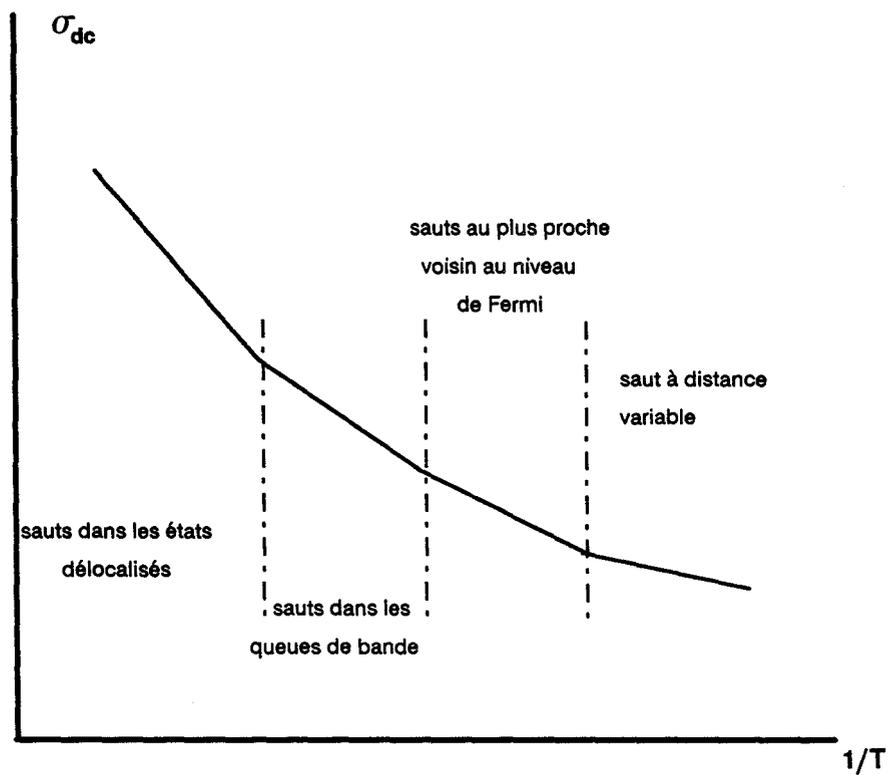


figure 3.20: évolution schématique de la conductivité statique en fonction de la température et mécanismes associés.

nous n'avons retenu que les résultats à basse température (entre  $-120$  et  $-190$  °C). Les évolutions de  $\sigma_{ac}$  en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques (figure 3.17) sont linéaires et traduisent une loi du type  $\sigma_{ac} \sim \omega^s$ . Sur la figure 3.18, nous donnons les évolutions de  $\sigma_{ac} = f(T)$  pour une fréquence de 1 GHz : cette grandeur diminue avec la température, la variation observée est nettement inférieure à celle constatée pour  $\sigma_{dc}$ . Pour une même température, la conductivité dynamique du matériau A, plus faible que celle du matériau B, augmente plus vite avec la fréquence (figure 3.19).

En conclusion, l'ensemble des résultats montre des comportements distincts pour les deux matériaux :

- Les conductivités sont plus faibles pour le matériau A.
- Les variations des conductivités statiques en fonction de la température, et dynamiques en fonction de la fréquence, sont plus importantes pour le matériau A.

Nous allons maintenant interpréter ces résultats à l'aide des modèles théoriques que nous avons présentés au paragraphe 3.4.

## 3.6 Interprétation des résultats

### 3.6.1 Régime statique

#### 3.5.1.1 Modèle de Kivelson

Les courbes de la figure représentant  $\log \sigma_{dc} = f(\log(T))$  étant des droites, l'évolution des conductivités statiques des deux matériaux peut se traduire par les relations :

$$\begin{aligned}\sigma_{dcA} &= C_A T^{n_A} && \text{pour le matériau A} \\ \sigma_{dcB} &= C_B T^{n_B} && \text{pour le matériau B}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{avec } C_A &= 10^{-26} & C_B &= 2.43 \cdot 10^{-21} \\ n_A &= 8,03 & n_B &= 7,81\end{aligned}$$

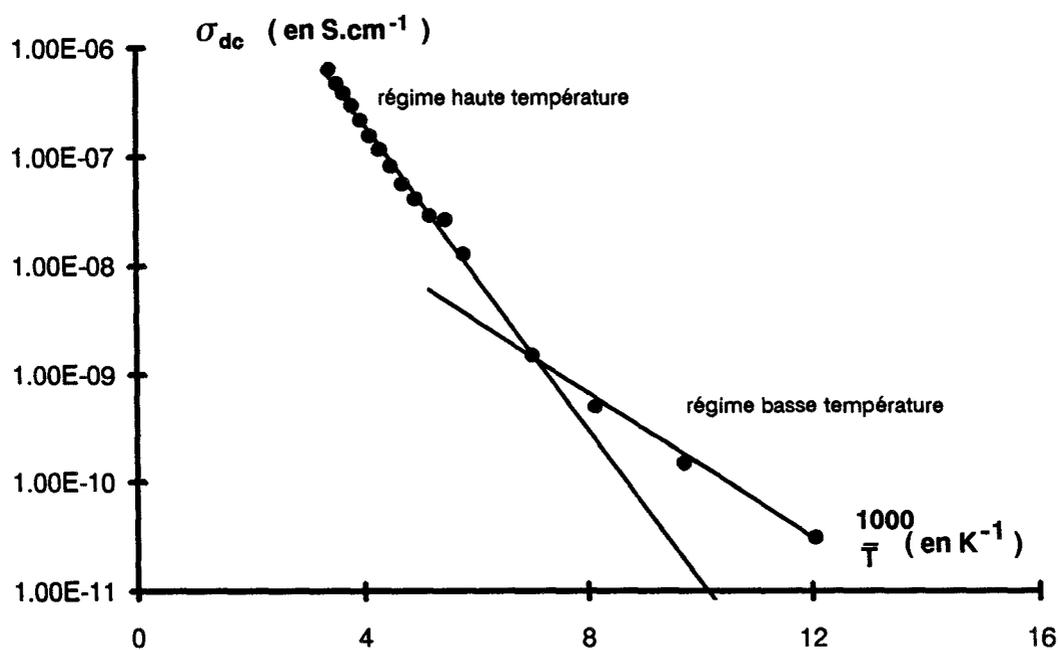


figure 3.21a: matériau A

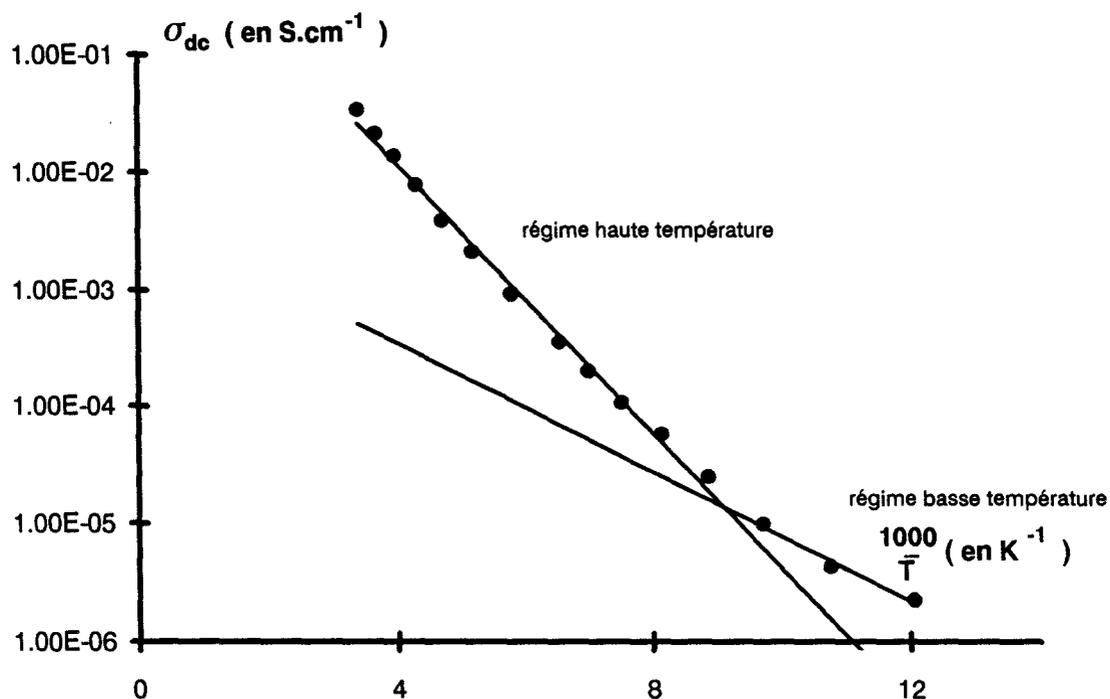


figure 3.21b: matériau B

figure 3.21: régimes thermiquement activés: évolution des conductivités statiques en fonction de  $1/T$ .

Le modèle prévoyant effectivement une évolution de ce type, il semble a priori convenir. Les valeurs des paramètres  $n_A$  et  $n_B$  sont inférieures à celles trouvées pour le polyméthylthiophène ( $n = 12,5$  [45]) ou pour le polyparaphénylène faiblement dopé ( $n = 11$  à  $13,8$  suivant les échantillons [35]).

L'étude de la conductivité statique ne permet pas de conclure ; l'examen de la conductivité dynamique nous fournira les arguments nécessaires pour statuer sur la validité du modèle.

### 3.5.1.2 Régimes thermiquement activés

La relation donnant la conductivité dans le cas d'un mécanisme thermiquement activé est de la forme :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (3.28)$$

La courbe  $\log \sigma_{dc} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est alors une droite dont la pente donne la valeur de l'énergie d'activation  $W$  du mécanisme considéré.

Dans les matériaux désordonnés, suivant la gamme de température, il est possible d'observer plusieurs régimes [47]. L'évolution de la conductivité statique est alors celle schématisée figure 3.20. Lorsque la température décroît, les mécanismes à l'origine de la conduction peuvent être les suivants : sauts dans les états délocalisés, sauts dans les queues de bande, sauts au plus proche voisin au niveau de Fermi. A plus basse température, on retrouve le saut à distance variable décrit au paragraphe 3.4.4.3.

L'évolution de la conductivité pour les matériaux A et B dans la gamme de température considérée (figure 3.21) ne peut être expliquée par l'existence d'un mécanisme unique.

En supposant que nous étions en présence de deux régimes, nous avons calculé les énergies  $W$ , les températures de transition et les valeurs de  $\sigma_0$  (tableau 3.2). Les résultats du régime haute température sont en accord avec ceux obtenus

par Wellinohoff [48] ( $W = 0,172$  eV ;  $\sigma_0 = 21,4$  S cm<sup>-1</sup>) sur le polyméthylcarbazole dopé à l'iode. La valeur plus élevée de  $\sigma_0$  peut s'expliquer par une longueur de chaîne latérale alkyl plus courte. Des valeurs d'énergie d'activation comparables ont également été obtenues sur d'autres polymères conducteurs fortement dopés [5]. L'allongement des chaînes (comparaison des matériaux A et B) se traduit par une augmentation de  $\sigma_0$  et une diminution de  $W$ . L'augmentation de  $\sigma_0$  est très sensible dans le cas du mécanisme haute température. Etant donné la gamme de température d'étude, le régime haute température le plus probable est celui du saut au plus proche voisin au niveau de Fermi et ceci pour les deux matériaux. A plus basse température, la conduction se ferait par saut à distance variable. Néanmoins une étude à plus large gamme de températures est nécessaire pour confirmer une telle interprétation.

	Régime haute température	Régime basse température
$W_A$ (eV)	0,14	0,07
$W_B$ (eV)	0,11	0,055
$\sigma_{oA}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$1.35.10^{-4}$	$2,72.10^{-7}$
$\sigma_{oB}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	2,232	$4,37.10^{-7}$
température de transition (en °C)	$T_A = - 130$	$T_B = - 160$

**Tableau 3.2 :** Paramètres caractéristiques des différents régimes activés.

### 3.5.1.3 Modèles en $T^{-\alpha}$

Les courbes  $\log(\sigma_{dc}) = f\left(\frac{1000}{T^\alpha}\right)$  montrent que les évolutions en  $T^{-1/4}$  et en  $T^{-1/3}$  s'appliquent aux deux matériaux (figures 3.22 et 3.23).

a) Saut à distance variable.

Dans le cas de ce modèle, la loi de variation de la conductivité statique est la suivante :

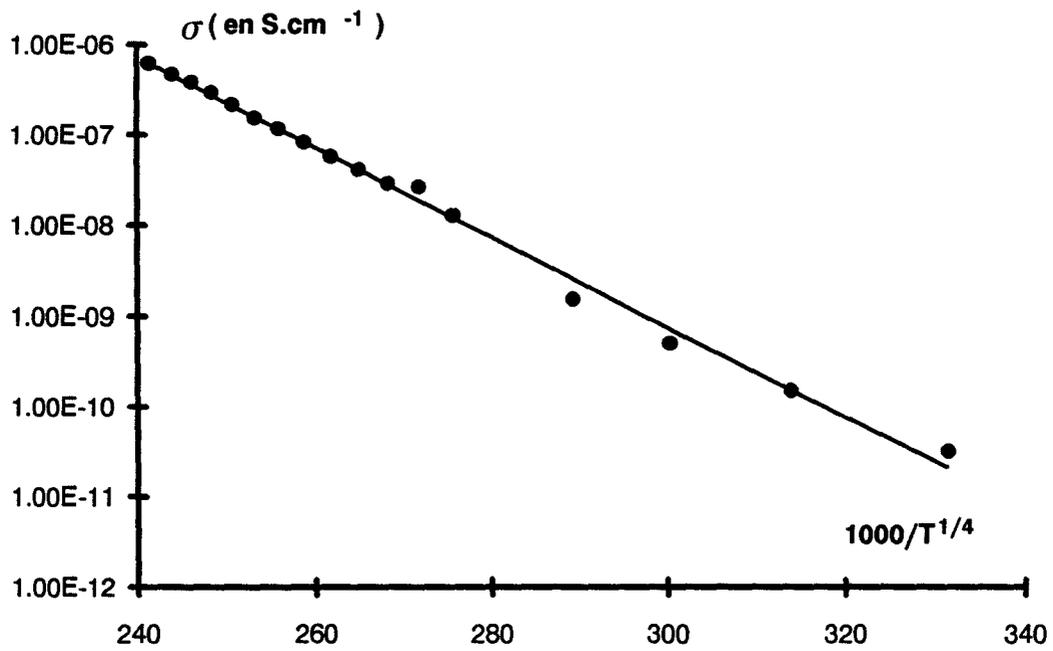


figure 3.22a: matériau A

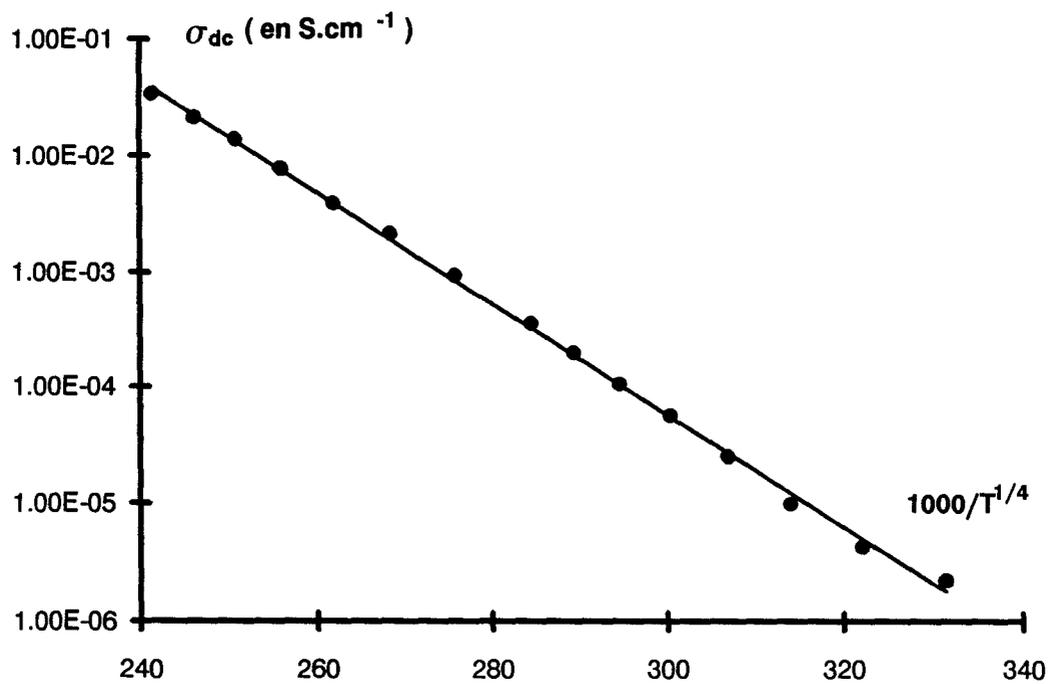


figure 3.22b: matériau B

figure 3.22: évolutions de la conductivité statique en fonction de  $T^{-1/4}$

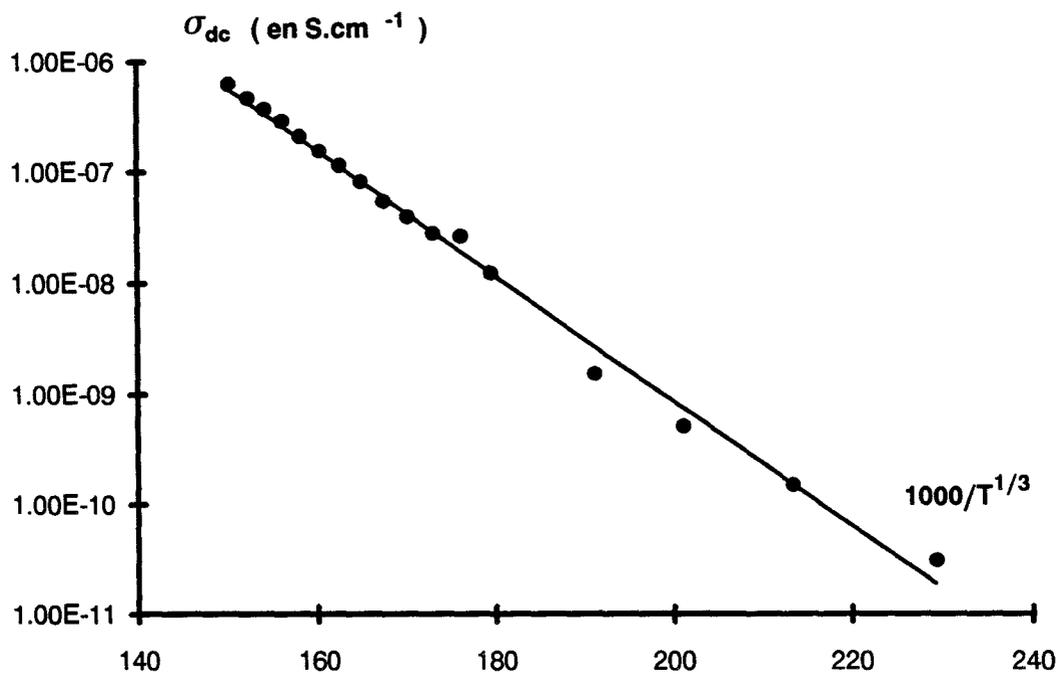


figure 3.23a: matériau A

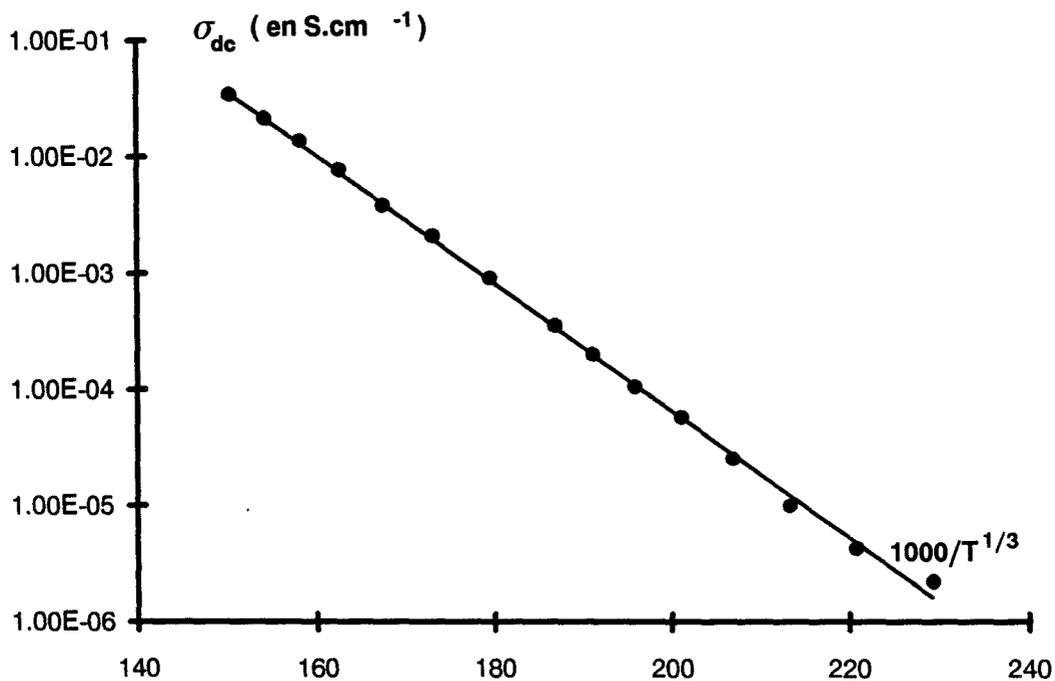


figure 3.23b: matériau B

figure 3.23: évolutions de la conductivité statique en fonction de  $T^{-1/3}$

$$\sigma_{dc} = \frac{C}{\sqrt{T}} \exp \left( - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right) \quad (3.29)$$

Ce modèle n'est applicable que pour des températures telles que [49] :

$$\left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \geq 10 \quad (3.30)$$

Les constantes  $T_0$  et  $C$  sont déduites de la courbe représentée figure 3.24 :

$$\begin{aligned} T_{0A} &= 2,174.10^8 K & C_A &= 55,3.10^6 \text{ Scm}^{-1}.K^{1/2} \\ T_{0B} &= 1,9.10^8 K & C_B &= 1,4.10^6 \text{ Scm}^{-1}.K^{1/2} \end{aligned}$$

Les valeurs de  $T_0$  sont voisines de celles du germanium amorphe pour lequel  $T_0 \simeq 7.10^7$  K [50]. La plage de validité de ce modèle pour les deux matériaux (figure 3.25) excède largement la gamme de température considérée dans cette étude.

A partir des valeurs de  $T_0$  et  $C$ , le calcul des paramètres  $\alpha$  et  $N(E_F)$  peut être effectué au moyen des relations suivantes [36].

$$T_0 = \frac{16\alpha^3}{kN(E_F)} \quad (3.31)$$

$$C = 0,39 \sqrt{\frac{N(E_F)}{\alpha k}} \nu_0 e^2 \quad (3.32)$$

avec  $\nu_0$  = fréquence de phonon optique  $\simeq 3,6.10^{13} s^{-1}$  [51] , nous obtenons :

$$\begin{aligned} \alpha_A^{-1} &= 25,35 \text{ \AA} & \alpha_B^{-1} &= 0,031 \text{ \AA} \\ N(E_F)_A &= 5,23.10^{16} \text{ états/eV.cm}^3 & N(E_F)_B &= 3,33.10^{25} \text{ /eVcm}^3 \end{aligned}$$

Dans le cas du matériau A, la valeur de l'extension spatiale de la fonction d'ondes associée aux porteurs de charge  $\alpha^{-1}$  est voisine de la longueur de deux motifs carbazole. Cette valeur correspond également à la longueur de localisation du polaron et à celle de la chaîne (le matériau A étant essentiellement constitué de chaînes courtes : dimères ou trimères). La valeur de ce paramètre est donc tout à fait acceptable pour le matériau A. Il en est de même pour la densité d'états

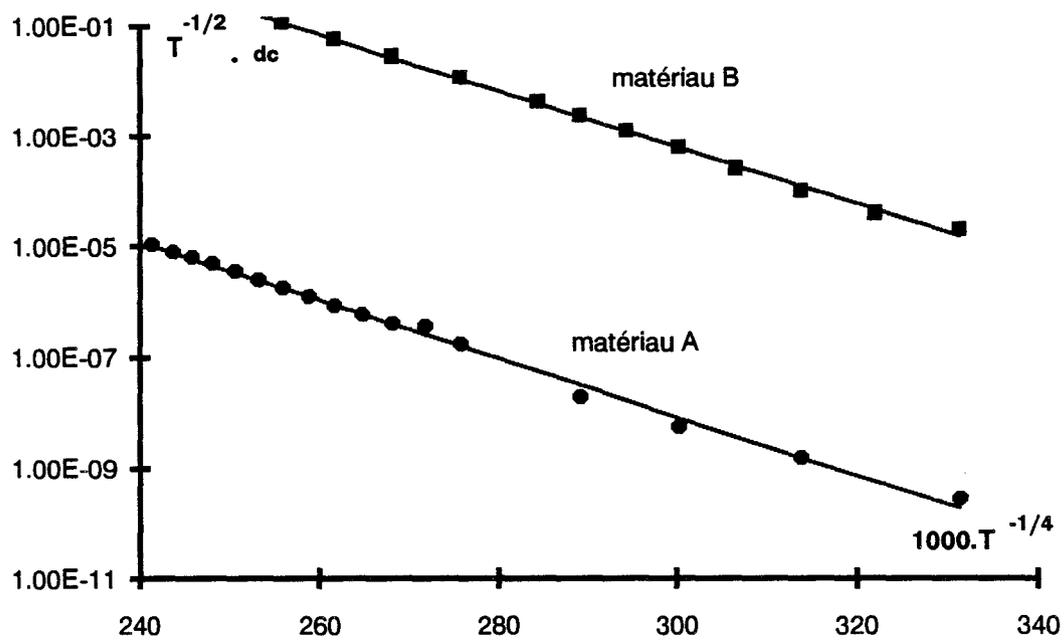


figure 3.24: évolution des conductivités statiques dans le cadre du modèle de saut à distance variable.

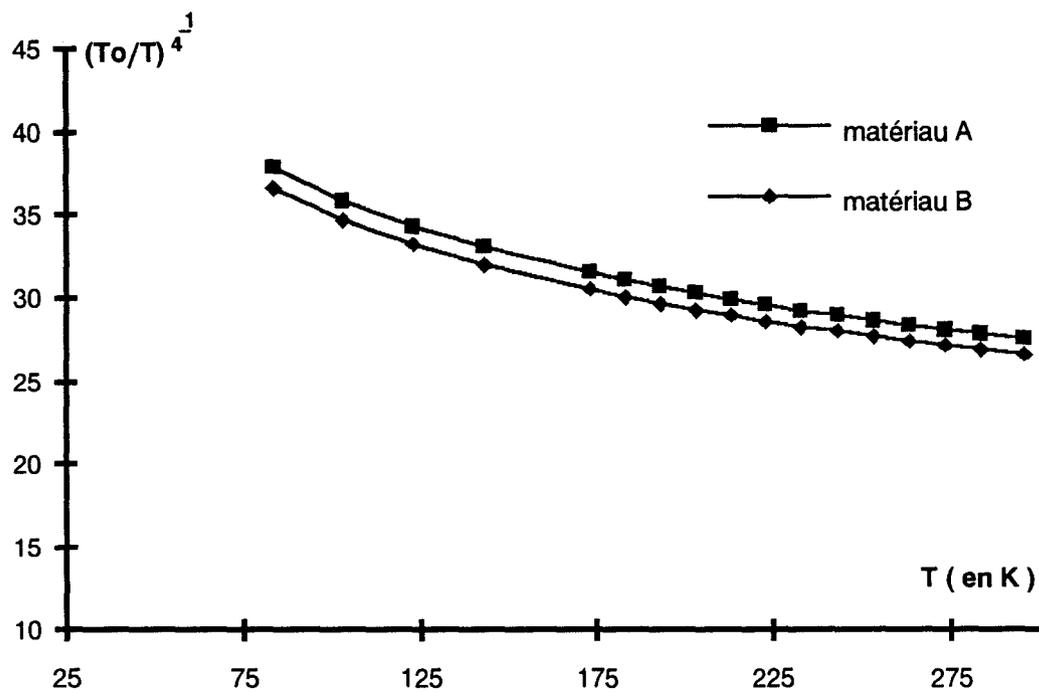


figure 3.25: plages de validité du modèle de saut à distance variable.

au niveau de Fermi  $N(E_F)$ . En revanche pour le polymère des valeurs réalistes nécessiteraient d'utiliser une fréquence de phonons beaucoup plus élevée que celle communément admise [49].

En conclusion, le modèle de saut à distance variable peut expliquer la conductivité statique observée pour le matériau A pour lequel la conduction interchaîne est prédominante.

b) Modèle en  $T^{-1/3}$  ( $\alpha = \frac{1}{3}$ ).

Nous n'allons pas ici aborder le saut à distance variable à deux dimensions qui donne ce type de comportement mais nous attacher à une approche différente mieux adaptée aux polymères conducteurs. Baughman et Shacklette ont évalué la dépendance de la fréquence de saut en fonction de la longueur de conjugaison [39]. Ils en ont déduit celle de la conductivité statique et ont trouvé que  $\sigma_{dc} \sim \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}\right)$ . Reghu et al [52] ont pour une approche similaire proposé une explication, et ont trouvé que :

$$\sigma_{dc} \sim \exp\left(\left(\frac{-E_I}{kT}\right)^{\frac{1}{x+1}} - \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right) \quad (3.33)$$

où  $E_I$  est l'énergie d'ionisation.

L'exposant  $\alpha$  de la température varie donc approximativement entre  $\frac{1}{x+1}$  et  $\frac{1}{d+1}$  où  $x$  est un paramètre strictement positif dépendant de la conformation des chaînes, des effets d'écrantage, etc . . . . Dans la plupart des cas  $x$  vaut 1 et  $d$  vaut 3,  $d$  étant la dimension du système. La dépendance en fonction de la température est donc comprise entre  $T^{-1/2}$  et  $T^{-1/4}$  ce qui expérimentalement donne une évolution en  $T^{-1/3}$ . La conductivité statique se met alors sous la forme :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}\right) \quad (3.34)$$

$$\text{avec : } T_0 = \frac{15,1K_2}{ku_w} \quad \text{et} \quad \sigma_0 = \frac{Af_2u_w^2}{T} \quad (3.35)$$

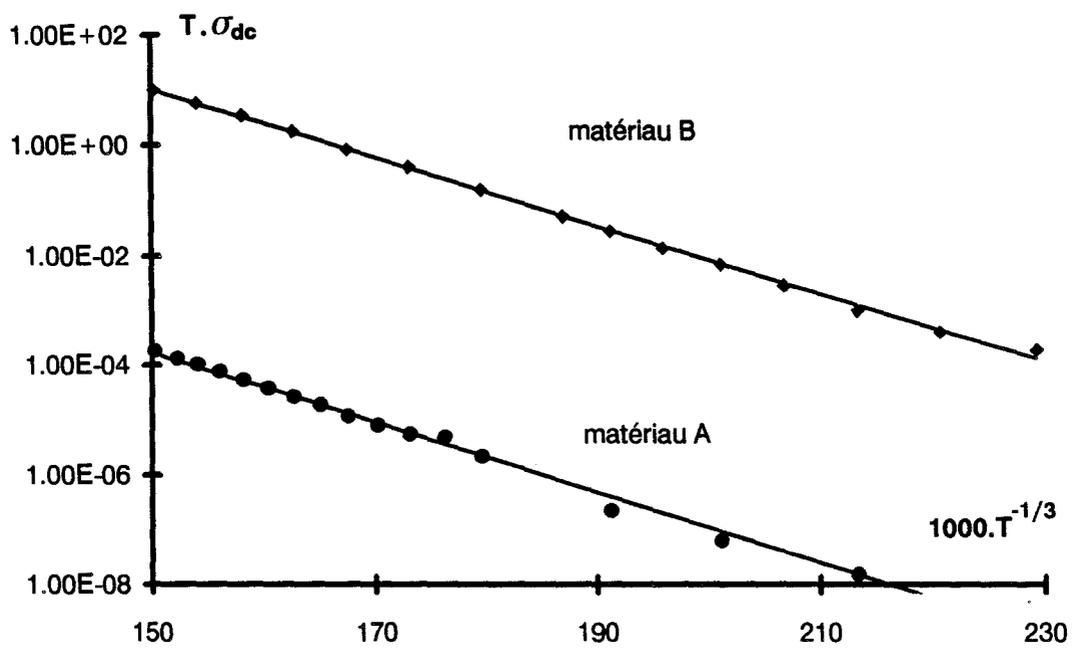


figure 3.26: évolutions de la conductivité statique dans le cadre du modèle de Baughman.

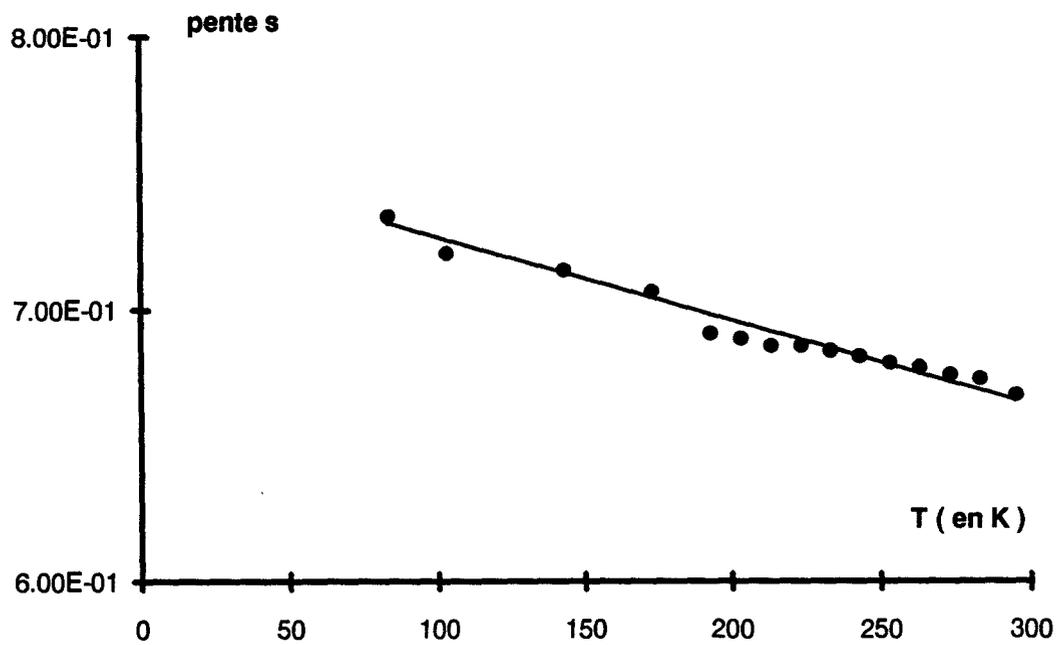


figure 3.27a: matériau A

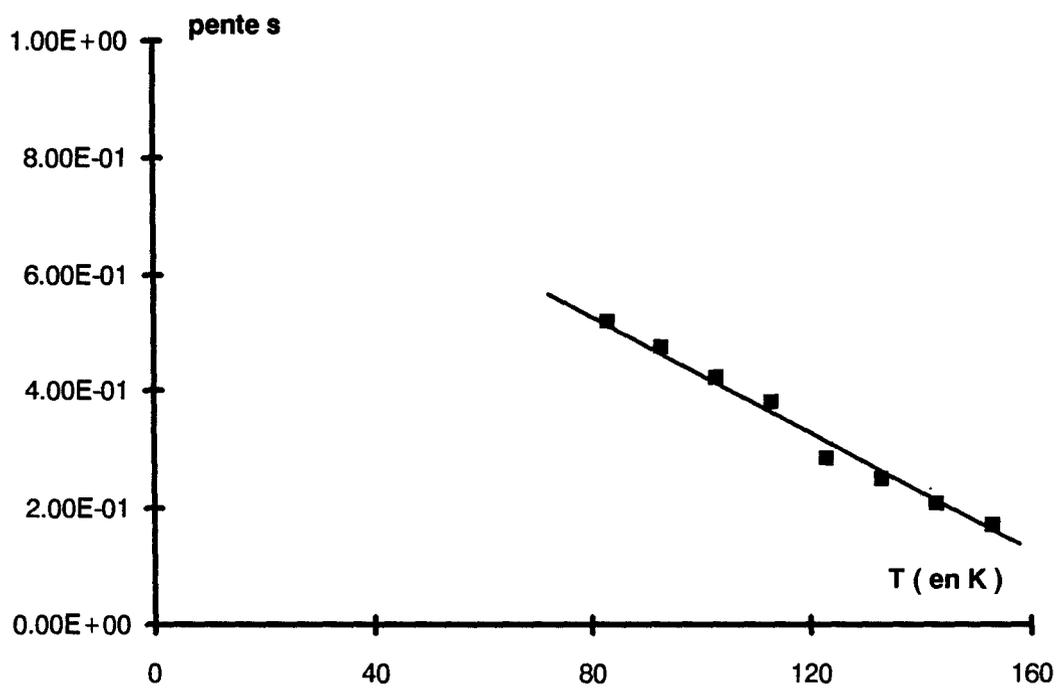


figure 3.27b: matériau B

figure 3.27: évolution de l'exposant  $s$  en fonction de la température (modèle des mélanges).

- où :  $k$  est la constante de Boltzmann.  
 $u_w$  est la longueur de conjugaison moyenne en poids.  
 $f_2$  est la fréquence de saut par unité de volume.  
 $K_2$  est une constante dépendante de la nature du polymère, du dopant et en particulier des premiers potentiels d'oxydation et de réduction ainsi que de la largeur du gap ( $K_2$  vaut en général de 2 à 4 eV/électron).  
 $A$  est une constante.

Les valeurs déduites pour le paramètre à partir des valeurs de  $T_0$  (tableau 3.3) et du paramètre  $u_w$  sont anormalement élevées. En fait ce modèle n'avait jusqu'à présent été exploité que pour le polyacétylène dont les valeurs de  $T_0$  sont plus faibles d'un facteur 100 ( $T_0 \sim 2 \cdot 10^4 K$ ). Par conséquent ce modèle semble inadapté aux dérivés du carbazole quels qu'ils soient. Cette inadéquation peut éventuellement s'expliquer par une distribution de longueurs de chaînes différente de celle utilisée dans ce modèle (distribution de Poisson). Il faut enfin remarquer que le carbazole a un "motif" plus complexe que ceux des autres polymères conducteurs, ce qui peut avoir une influence sur ses propriétés conductrices et en particulier sur leur dépendance vis-à-vis de la longueur de conjugaison.

	$u_w$	$K_z$ (eV/électron)	$Af_2u_w^2$	$T_0$ (K)
matériau A	2,5	45,63	$2,388 \cdot 10^3$	$3,193 \cdot 10^6$
matériau B	15	241,87	$1,297 \cdot 10^9$	$2,823 \cdot 10^6$

Tableau 3.3 : Paramètres caractéristiques du modèle en  $T^{-1/3}$

## 3.6.2 Régime dynamique

### 3.5.2.1 Modèle des mélanges

Les résultats expérimentaux montrent une loi de variation en  $\omega^s$  aux hautes fréquences (figure 3.15). Le paramètre  $s$  semble indépendant de la fréquence et décroît linéairement lorsque la température augmente (figure 3.27).

Quelle que soit la concentration volumique  $\theta$ , le modèle des mélanges ne permet pas d'expliquer les résultats expérimentaux (figures 3.14 et 3.15)

- pour les faibles concentrations ( $\theta < \frac{1}{3}$ ), le modèle prévoit une pente  $s$  égale à 2 qui n'a pas été observée.
- pour  $\theta > \frac{1}{3}$ , la théorie donne un  $s$  de 0,5 plus proche des valeurs obtenues. Cependant ce paramètre devrait être indépendant de la température et des concentrations aussi importantes sont irréalistes dans le cas des polymères conducteurs.
- la permittivité mesurée  $\varepsilon'$  continue de croître lorsque la fréquence diminue contrairement aux prévisions du modèle.

De plus, même en supposant une concentration  $\theta$  égale à  $1/3$ , Epstein [34] a rejeté ce modèle qui ne lui a pas permis d'expliquer les variations ou la conductivité en fonction du taux de dopage dans le  $(CH)_x$  dopé chimiquement à l'iode.

### 3.5.2.2 Modèle de Kivelson

Pour ce modèle et les suivants, la conductivité dynamique (figure 3.17) s'obtient en utilisant la relation :

$$\sigma_{AC}(f, T) = \sigma_{tot}(f, T) - \sigma_{dc}(T) \quad (3.36)$$

$\sigma_{ac}$  est proportionnelle à  $\omega^s$  où  $s$  est indépendant de la fréquence. De cette observation et de l'évolution de  $s$  en fonction de la température (figure 3.28) nous tirons les conclusions suivantes :

- le modèle de Kivelson prévoit une valeur de  $s$  inférieure à 1, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.
- en revanche les évolutions de ce paramètre en fonction de la fréquence et surtout de la température prévues par ce modèle sont inverses de celles observées expérimentalement ceci indépendamment des valeurs des paramètres concernés.

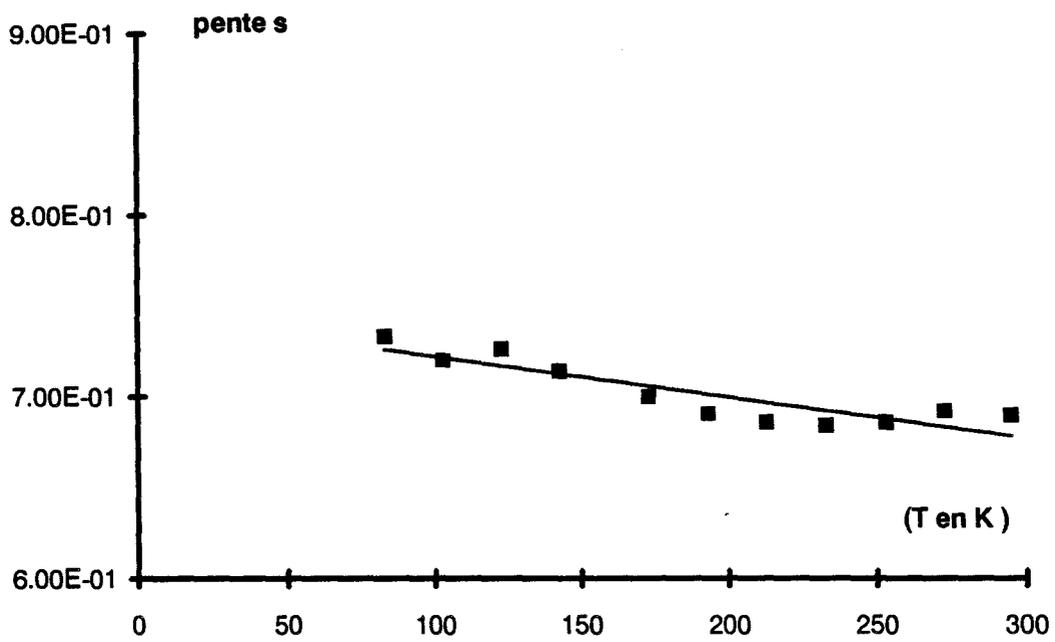


figure 3.28a: matériau A

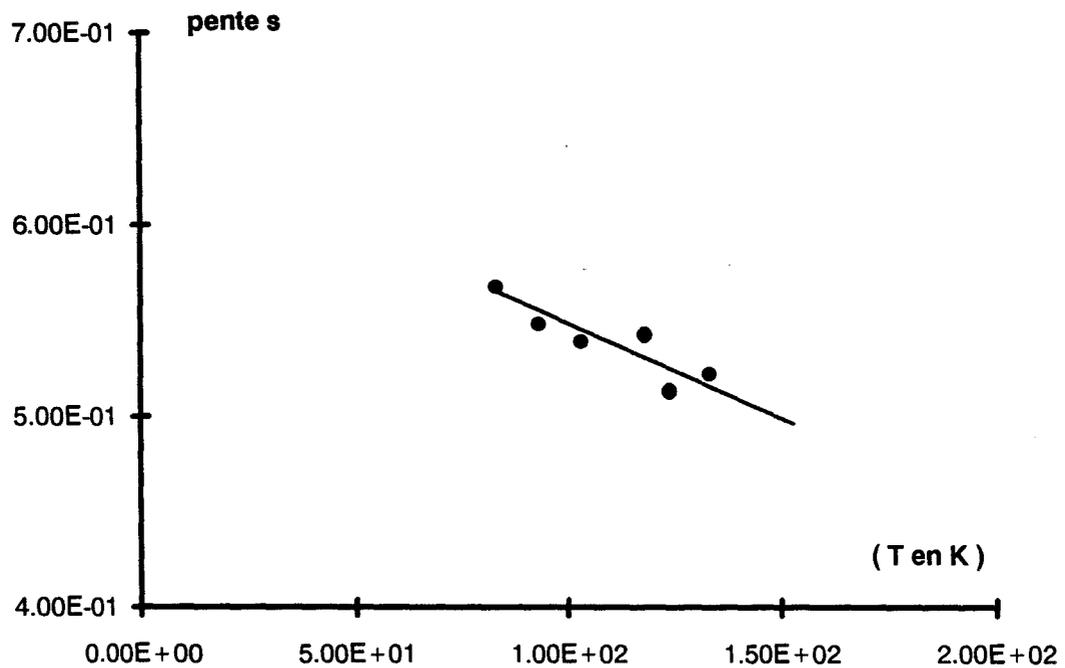


figure 3.28b: matériau B

figure 3.28: évolutions de la pente  $s$ .

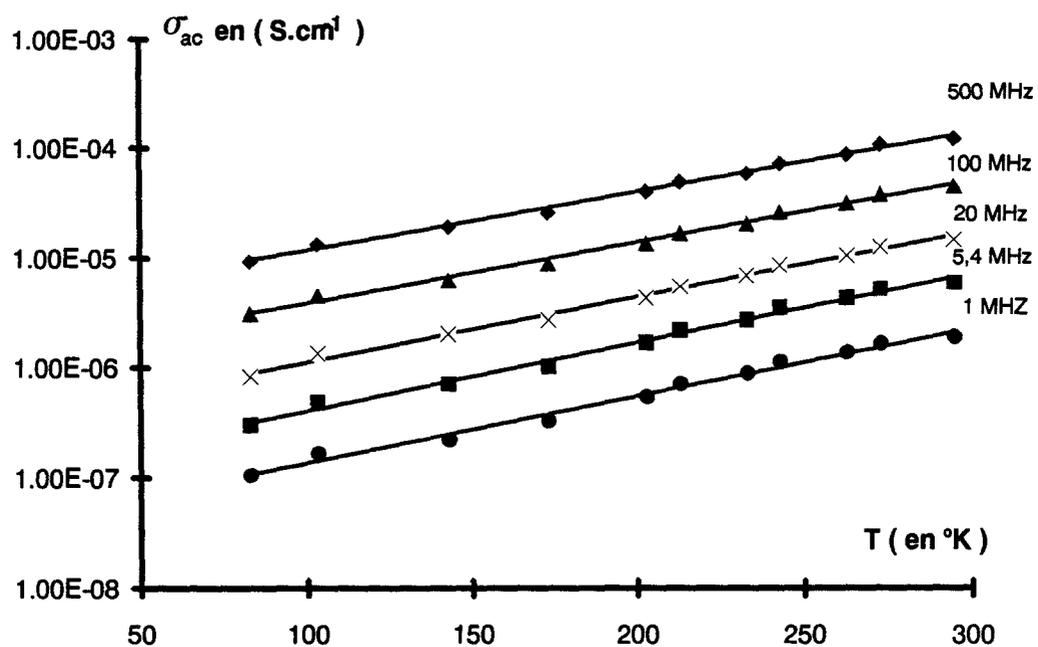


figure 3.29a: matériau A

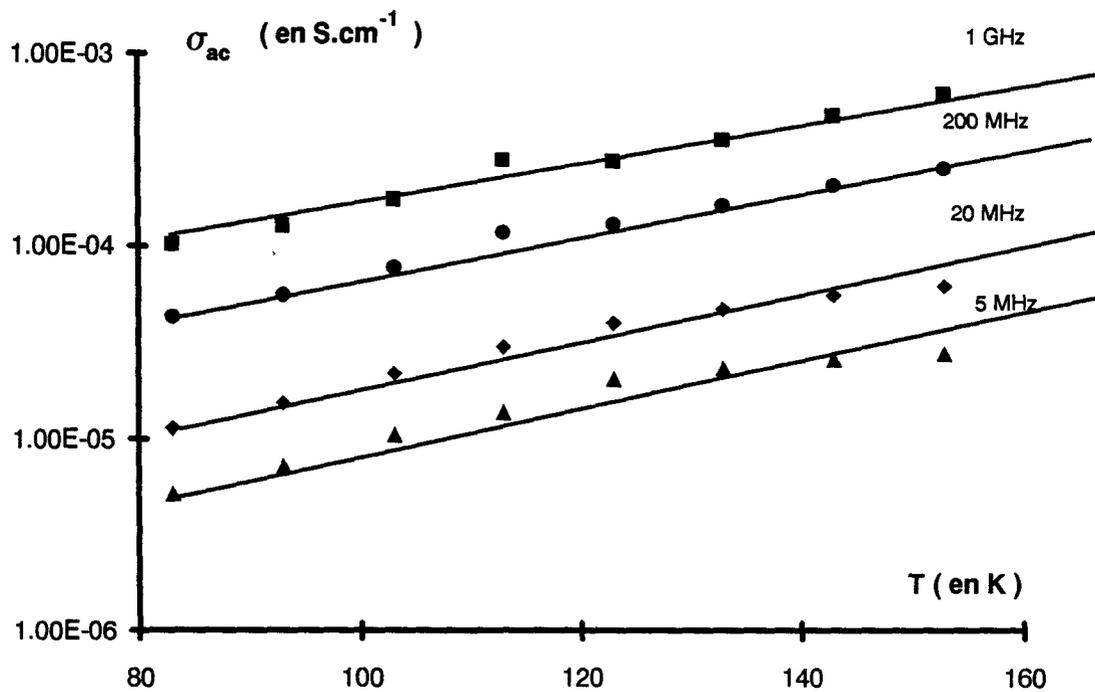


figure 3.29b: matériau B

figure 3.29: évolutions de la conductivité à une fréquence en fonction de la température.

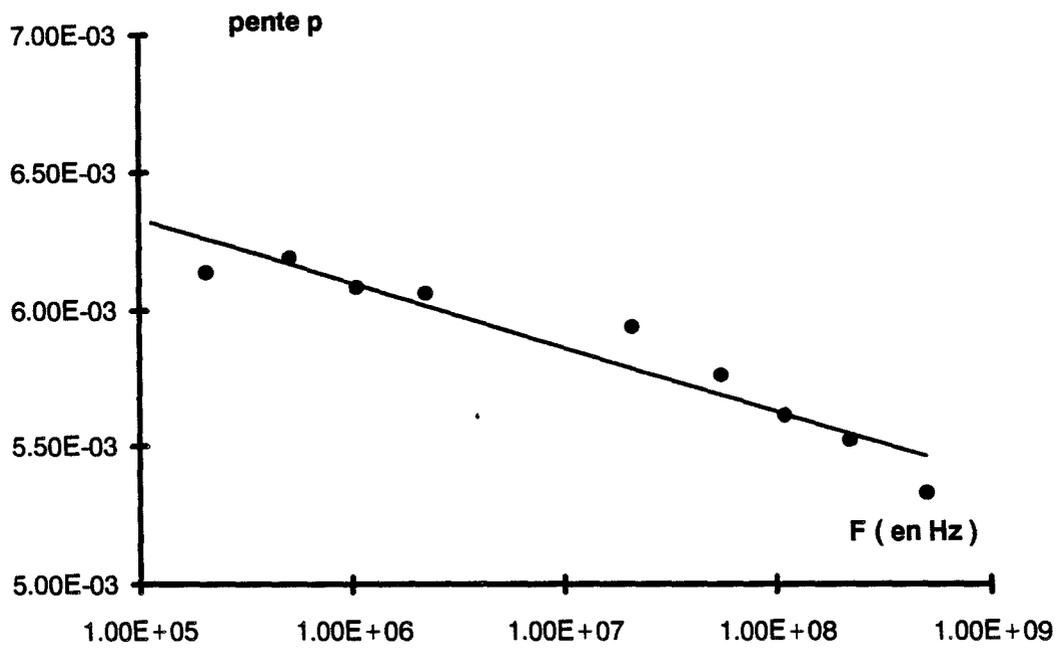


figure 3.30a: matériau A

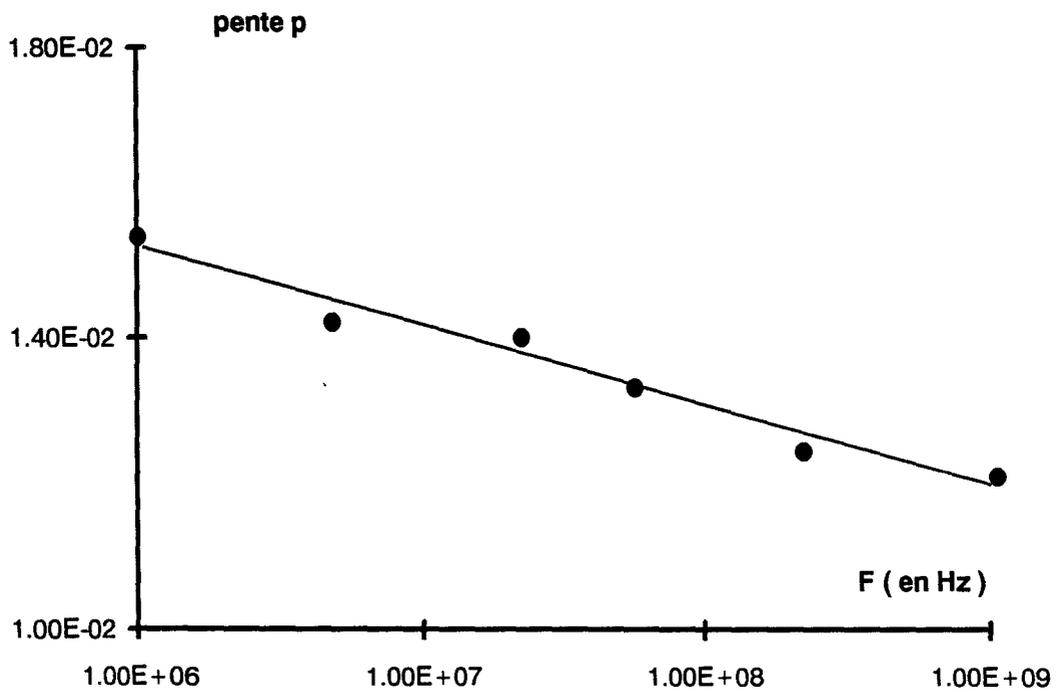


figure 3.30b: matériau B

figure 3.30: évolutions de la pente  $p$  en fonction de la fréquence.

En conclusion, bien que ce modèle permette d'expliquer les évolutions de  $\sigma_{dc}$ , l'étude en fonction de la fréquence nous conduit à le rejeter.

Il faut néanmoins rappeler que ce modèle a été développé pour des matériaux faiblement dopés ce qui n'est pas le cas dans cette étude.

Dans la littérature les avis restent partagés [53].

### 3.5.2.3 Modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel

Les évolutions de la pente  $s$  en fonction de la température (figure 3.28) et de la pente  $p$  en fonction de la fréquence (figures 3.29 et 3.30) sont en accord avec les prévisions du modèle :

- la pente  $s$  varie linéairement avec la température et augmente lorsque cette dernière décroît ;
- la pente  $p$  indépendante de la température dans la gamme considérée, décroît lorsque la fréquence augmente.

Les valeurs des paramètres qu'il est possible d'estimer sont rassemblées dans le tableau 3.4.

	matériau A		matériau B	
$\tau_0$ (en s)	$1,643.10^{-17}$		$1,36.10^{-20}$	
$W_M$ (en eV)	2,2 $\leftrightarrow$ 2,5		0,54 $\leftrightarrow$ 0,75	
$\varepsilon'$	2,1		6	
$\beta$	295 K	83 K	295 K	83 K
	$6,1.10^{-2}$	$1,72.10^{-2}$	0,2	$5,7.10^{-2}$
$\gamma$ (à 100 MHz)	$1,14.10^{-2}$	$9,05.10^{-4}$	0,18	$1,4.10^{-2}$
A	$3,14.10^{-10}$	$4,61.10^{-12}$		$7,978.10^{-10}$
N	$1,05.10^{23}$	$5.40.10^{21}$		$1.10^{24}$

**Tableau 3.4 :** Valeurs des paramètres caractéristiques du modèle de saut au-dessus d'une barrière du potentiel.

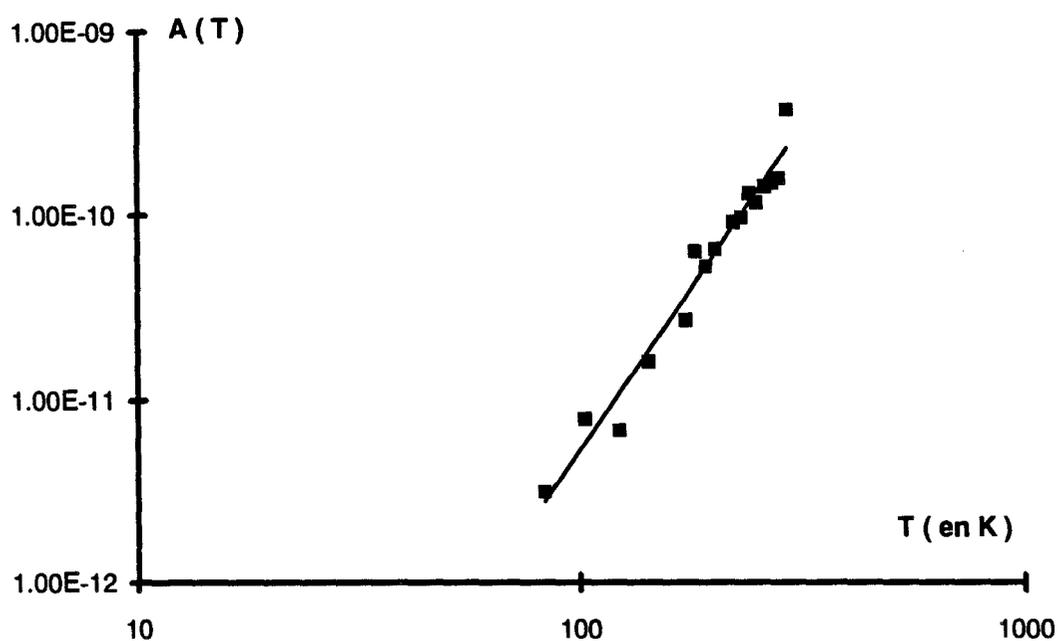


figure 3.31a: matériau A

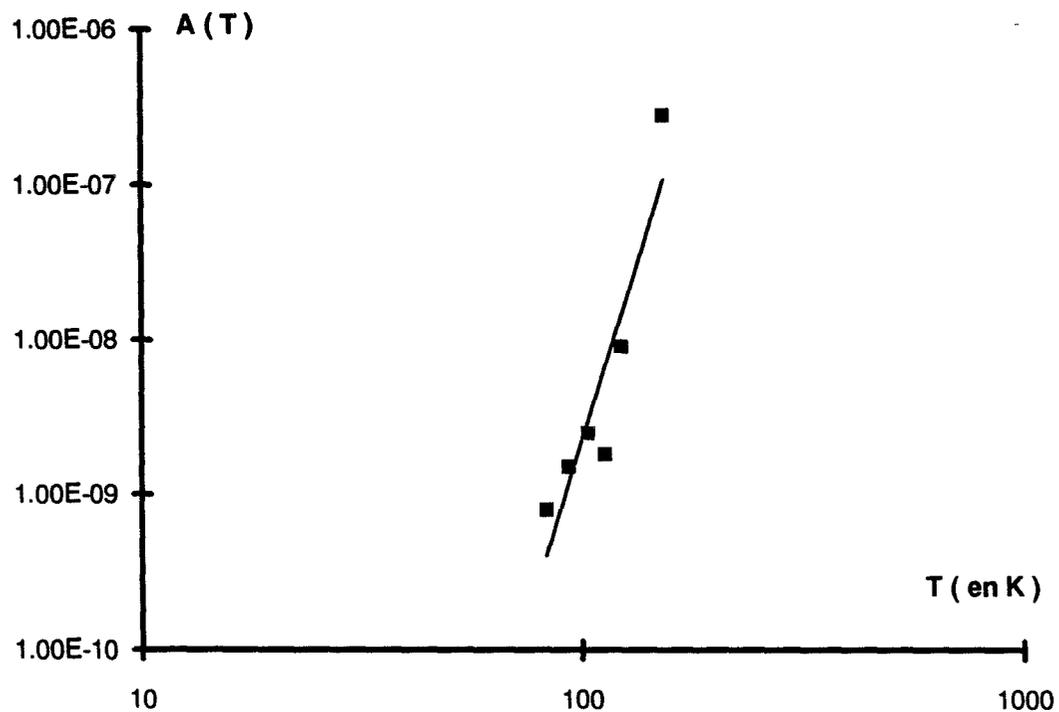


figure 3.31b: matériau B

figure 3.31: évolutions du facteur  $A(T)$  en fonction de la température.

Pour un même matériau les déterminations de l'énergie  $W_M$  par deux méthodes différentes (à partir des pentes de  $s = f(T)$  et  $p = f(\omega)$ ) donnent des résultats comparables. La valeur de l'énergie  $W_M$  du matériau A correspond approximativement à la moitié du gap de ce matériau ce qui conforte l'hypothèse d'états localisés au voisinage du niveau de Fermi. Ceci n'est pas vérifié pour le polymère pour lequel l'énergie est plus faible. Ces valeurs d'énergie associées à celles de la constante  $\tau_0$  (relation 3.26) (déduite de la valeur à l'origine de la pente  $p$ ) conduisent à un temps de relaxation de la paire  $\tau$  beaucoup plus grand pour le matériau A au moyen de la relation 3.13.

Le facteur  $A(T)$  augmente avec la température (figure 3.31). Sa dépendance ne correspond pas aux prévisions du modèle:  $A(T)$  indépendant de la température quand  $\Delta_{ij} \ll kT$  ou  $A(T) \sim T^2$  quand  $\Delta_{ij} \gg kT$ . Ceci conduit à une densité d'états au niveau de Fermi anormalement élevée.

Un autre point de désaccord concerne la valeur à  $T = 0$  de  $s$ . Au lieu de la valeur 1 prévue théoriquement, nous avons obtenu  $s(0) = 0.75$  pour le matériau A et  $s(0) = 0.65$  pour le matériau B.

Le modèle de saut au dessus d'une barrière de potentiel semble être celui qui est le mieux adapté pour expliquer les évolutions de la conductivité dynamique.

### 3.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude à larges gammes de fréquences et de températures de polymères conducteurs. Les matériaux étudiés sont deux dérivés du carbazole dopés chimiquement à l'iode qui diffèrent par leurs longueurs de chaîne.

En ce qui concerne le matériau A (chaînes courtes), où la conductivité interchaîne est prépondérante, l'évolution de la conductivité peut être décrite, soit en supposant l'existence de deux mécanismes (saut au plus proche voisin au niveau de Fermi à "haute" température et saut à distance variable pour les tempéra-

tures les plus faibles), soit par le modèle de saut à distance variable dans toute la gamme de température. Cette dernière interprétation conduit à des valeurs de l'extension spatiale de la fonction d'onde  $\alpha^{-1}$  et de la densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$  tout à fait convenables. En particulier, nous avons observé que  $\alpha^{-1}$  était voisin de la longueur de deux motifs carbazole ce qui correspond également à la longueur de localisation du polaron et à celle des chaînes dans ce matériau. Les évolutions de la conductivité dynamique sont en accord avec les prévisions du modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel contrairement à celles du modèle de saut par effet tunnel par exemple. En particulier nous obtenons des valeurs semblables de l'énergie d'activation par deux méthodes différentes correspondant approximativement à la moitié du gap. Une étude quantitative a mis en évidence les points de désaccord suivants: la valeur de la pente  $s$  est différente de 1 à  $T = 0K$ , le facteur  $A(T)$  augmente trop rapidement avec la température et la densité d'états au niveau de Fermi est trop élevée.

Dans le cas du polymère (matériau B), les deux types de conduction (intra-chaîne et inter-chaîne) coexistent. Ceci se traduit par des valeurs de conductivité beaucoup plus élevées que pour le matériau A ce qui montre l'importance de la conduction intra-chaîne dans les polymères conducteurs. Les modèles les mieux adaptés pour expliquer les évolutions des deux types de conductivité sont les mêmes que précédemment, néanmoins nous observons un désaccord quantitatif, y compris pour le modèle de saut à distance variable. En particulier les valeurs des paramètres  $\alpha^{-1}$  et  $W_M$  sont trop faibles alors que celles du  $N(E_F)$  sont trop élevées. Les modèles classiques traduisent donc mieux les phénomènes de transport de charge dans les matériaux à chaînes courtes. Il serait intéressant d'envisager une étude de l'influence de la longueur de la chaîne sur la conductivité.

# Bibliographie

- [1] H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. Mc DIARMID, A.J. HEEGER  
J. Chem. Soc. Chem. Commun, 578, 1977.
- [2] H. NAARMAN, N. THEOPHILOU  
Synth. Met, 22, 1987.
- [3] W.R. SALANECK, D.T. CLARK, E.J. SAMVELSEN  
Science and Applications of Conducting Polymers. Adam Hilger, 1991.
- [4] A. SIOVE, D. ADES, E. NGBILLO, C. CHEVROT  
Synth. Met, 38, 331, 1990
- [5] M. EL KADIRI  
Thèse de doctorat d'Etat, Lille, 1984.
- [6] A.J. EPSTEIN  
In Handbook of Conducting Polymers, Ed T.A. SKOTHEIM (Marcel Dekker, New York), 1986.
- [7] R.R. CHANCE, D.S. BOUDREAUX, J.L. BREDAS  
In Handbook of Conducting Polymers, Ed T.A. SKOTHEIM (Marcel Dekker, New York), 1986.
- [8] J.L. BREDAS, B. THEMANS, J.G. FRIDIAT, J.M. ANDRE, R.R. CHANCE  
Phys. Rev. B, 29, 12, 6761, 1984.
- [9] B.R. WEINBERGER, J. KAUFER, A.J. HEEGER, A. PRON, A.G. Mc DIARMID  
Phys. Rev. B, 20, 223, 1980.

- [10] S. ROTH, H. BLEIER, W. PUKACKI  
Faraday Discuss. Chem. Soc, 88, 223, 1989.
- [11] F. GARNIER  
La Recherche, 193, 18, 1306, 1987.
- [12] A.G. Mc DIARMID, R.B. KANER  
In Handbook of Conducting Polymers, Ed T.A. SKOTHEIM (Marcel Dekker, New York), 1986.
- [13] P.G. NIGREY, A.G. Mc DIARMID, A.T. HEEGER  
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1589, 591, 1979.
- [14] A. MOLITON, B. RATIER, G. FROYER  
J. Chim. Phys. 86(1), 249, 1989.
- [15] A. SIOVE, D. ADES, E.NGBILLO, C. CHEVROT  
Synth. Met, 38, 331, 1990.
- [16] L.L. CHAPOY, D.K. MUNCK  
J. Phys. Paris, C3, 44(6), 1983.
- [17] J.R. ELLIS  
In Handbook of Conducting Polymers, Ed T.A. SKOTHEIM (Marcel Dekker, New York), 1986.
- [18] J.F. AMBROSE, R.F. NELSON  
J. Electrochem. Soc, 115(11), 1159, 1968.
- [19] A.F. DIAZ, J. BARGON  
In Handbook of Conducting Polymers, Ed T.A. SKOTHEIM (Marcel Dekker, New York), 1986.
- [20] C.K. CHIANG, M.A. DRUY, S.G. GAU, A.J. HEEGER, E.J. LOUIS, A.G. MC DIARMID, Y.W. PARK, H. SHIRAKAWA  
J. Am. Chem. Soc., 100, 1013, 1978.
- [21] S.A. JENEKHE, S.T. WELLINGHOFF, J.R. REED  
Mol. Cryst. Liq. Cryst, 105, 175, 1984.

- [22] H. SHIRAKAWA, T. KOBAYASHI  
J. Phys. Paris, C3, 3, 1983.
- [23] C. CHEVROT, A. SIOVE  
Communication Privée.
- [24] M. ABKOWITZ, D.F. BLOSSEY, A.I. LAKATOS  
Phys. Rev. B, 8, 3400, 1975.
- [25] R.A. STREET, G. DAVIES, A.D. YOFFE  
J. Non-cryst. Solids, 5, 276, 1971.
- [26] S. KIVELSON  
Phys. Rev. B, 25(6), 3798, 1982.
- [27] J.A. CHROBOCZEK, S. SUMMERFIELD  
J. Phys. Paris, C3, 44(6), 471, 1983.
- [28] D. EMIN, K.L. NGAI,  
J. Phys. PARIS, C3, 44(6), 471, 1913.
- [29] T.C. CHUNG, F. MORAES, J.D. FLOOD, A.J. HEEGER  
Phys. Rev B, 29, B41, 1984.
- [30] R.R. CHANCE, J.L. BREDAS, R. SILBEY  
Phys. Rev. B, 29, 4491, 1984.
- [31] B. MOVAGHAR, B. POHLMANN, G. W. SAVER  
Phys. Stat, Sol. (b), 97, 533, 1980.
- [32] E.K. SICHEL, M.F. RUBNER, M.A. DRUY, J.I. GITTLEMAN,  
S. BOZOWSKI  
Phys. Rev. B, 29(12), 6716, 1984.
- [33] B.E. SPRINGETT  
Phys. Rev. Lett, 31(24), 1973.
- [34] A.J. EPSTEIN, H. ROMMELMANN, H.W. GIBSON  
SYNTH. MET, 9, 103, 1984.

- [35] H. STUBB, H. ISOTALO, P. KUIVALAINEN, J.J. LINDBERG,  
P. RAATIKAINEN, C. HOLMSTRÖM  
J. Phys. Press, 44(6), 737, 1989.
- [36] N.F. MOTT  
Electronic Processes in Non Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford,  
1979.
- [37] P.N. BUTCHER, H.J. HAYDEN  
Phil. Mag, 36, 675, 1977.
- [38] S. SUMMERFIELD, P.N. BUTCHER  
J. Phys. C. Solid. State, 15, 7003, 1982.
- [39] R.H. BAUGHMAN, L.W. SHACKLETTE  
Phys. Rev. B, 39(9), 5872, 1989.
- [40] I.G. AUSTIN, N.F. MOTT  
Adv. Phys. 18, 41, 1969.
- [41] S.R. ELLIOTT  
Phil. Mag. 36(6), 1291, 1977.
- [42] R. ZALLEN  
The Physics of Amorphous Solids, New York, Wiley, 1983.
- [43] N.F. MOTT, E.A. DAVIS, R.A. STREET  
Phil. Mag, 32, 961, 1975.
- [44] S.R. ELLIOTT  
Adv. Phys., 36(2), 135, 1987.
- [45] J.P. PARNEIX, M. EL KADIRI, G. TOURILLON  
Synth. Met, 25, 299, 1988
- [46] A.R. LONG  
Adv. Phys, 31(5), 553, 1982.
- [47] E.A. DAVIS, N.F. MOTT  
Phil. Mag, 22, 903, 1970.

- [48] S.T. WELLINGHOFF, T. KEDROWSKI, S. TENEKHE, H. ISHIDA  
J. Phys. Paris, 44(6), 1983.
- [49] K. EHINGER, S. SUMMERFIELD, W. BAUHOFFER, S. ROTH  
J. Phys. C: Solid State Phys., 17, 3753, 1984.
- [50] V. AMBEGAOKAR, B. I. HALPERIN, J.S. LANGER  
Phys. Rev. B, 4(8), 2612, 1971.
- [51] A.J. EPSTEIN, H. ROMMELMANN, R. BIBELOW, H.W. GIBSON,  
D.M. HOFFMANN, D.B. TANNER  
Phys. Rev. Lett, 50(23), 1866, 1983.
- [52] M. REGHU, S.V. SUBRAMANYAM, S. CHATTERJEE  
Phys. Rev. B, 43(5), 1991.
- [53] K. NGAI, R.W. RENDELL  
In Handbook of Conducting Polymers, Ed T.A. SKOTHEIM (Marcel  
Dekker, New York), 1986.



## **Chapitre 4**

**Réalisation et caractérisation de films minces de  
polyalkylcarbazole, étude de la faisabilité de transistors  
MISFET**



# Chapitre 4

## Réalisation et caractérisation de films minces de polyalkylcarbazole, étude de la faisabilité de transistors MISFET

### 4.1 Introduction

Actuellement les polymères conducteurs suscitent un vif intérêt parmi les scientifiques et les industriels. En effet, les applications liées à ces matériaux sont multiples : batteries, supercondensateurs, blindage électromagnétique, afficheurs électrochromes, capteurs, résines photosensibles, etc ... [1,2].

L'électronique moléculaire, dans sa définition la plus large englobe toutes les applications à l'électronique et à l'opto-électronique dans lesquelles des composés moléculaires jouent un rôle actif [3]. Les nombreuses études [4-6] menées sur les composants réalisés à partir de polymères conducteurs électroniques intrinsèques entrent donc dans ce cadre.

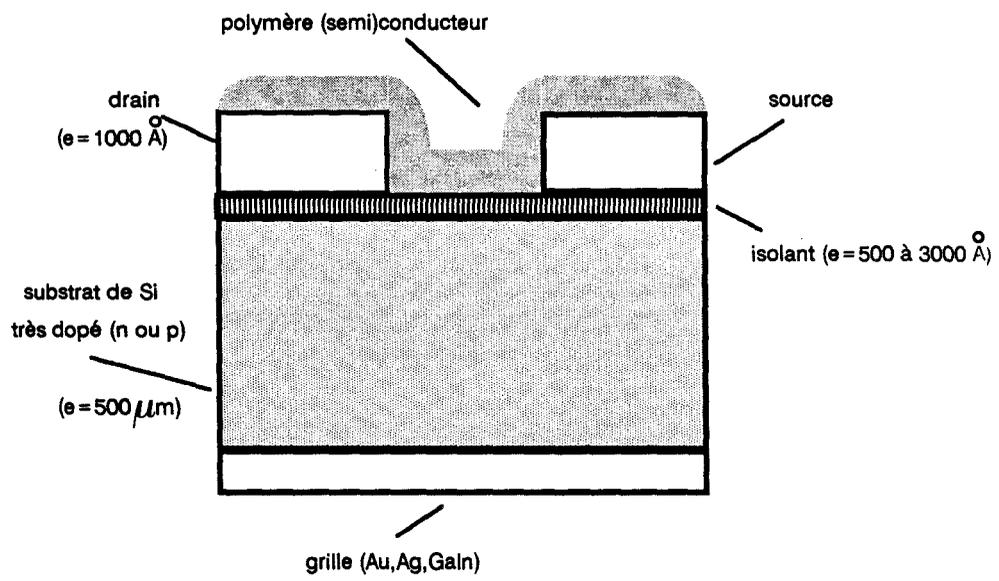


figure 4.1: transistor MISFET à polymère conducteur.

A ce jour, les performances des transistors MISFET faisant intervenir ces polymères sont nettement inférieures à celles des dispositifs classiques. Elles seraient néanmoins suffisantes [7] pour une utilisation dans les écrans plats cristaux liquides à matrice active. Les propriétés de mise en oeuvre de ces matériaux leur permettraient de concurrencer par exemple, le silicium amorphe hydrogéné.

Dans ce chapitre, après avoir réalisé et caractérisé des films minces de polyalkylcarbazole, nous montrons la faisabilité de transistors MISFET de type T.F.T. (Thin Film Transistor). A notre connaissance, une telle étude est la première du genre concernant les dérivés du carbazole.

## 4.2 Applications des polymères conducteurs à la réalisation de transistors MISFET

### 4.2.1 Etat de l'art

Les principaux polymères conducteurs ont déjà fait l'objet de réalisations de type MISFET [8-10]. La structure la plus étudiée est celle représentée figure 4.1.

Le potentiel de grille est appliqué sur la face "inférieure" de l'isolant par l'intermédiaire d'un substrat fortement dopé qui joue également le rôle de support. Toute la partie inorganique (couche isolante, contacts) est réalisée dans un premier temps par les méthodes classiques. Les opérations technologiques sur le polymère sont limitées à son dépôt en couche mince. L'évaporation sous vide [11] est réservée aux matériaux de faible poids moléculaire (oligomères) et le dépôt à la tournette aux matériaux solubles [12]. Le film peut être synthétisé électrochimiquement, directement sur la structure, les contacts de drain et source jouant le rôle d'anode [13]. La technique de Langmuir Blodgett peut également être utilisée [14].

L'effet de champ est généralement observé dans les matériaux faiblement dopés. Le polythiophène et ses oligomères présentent la propriété de se doper

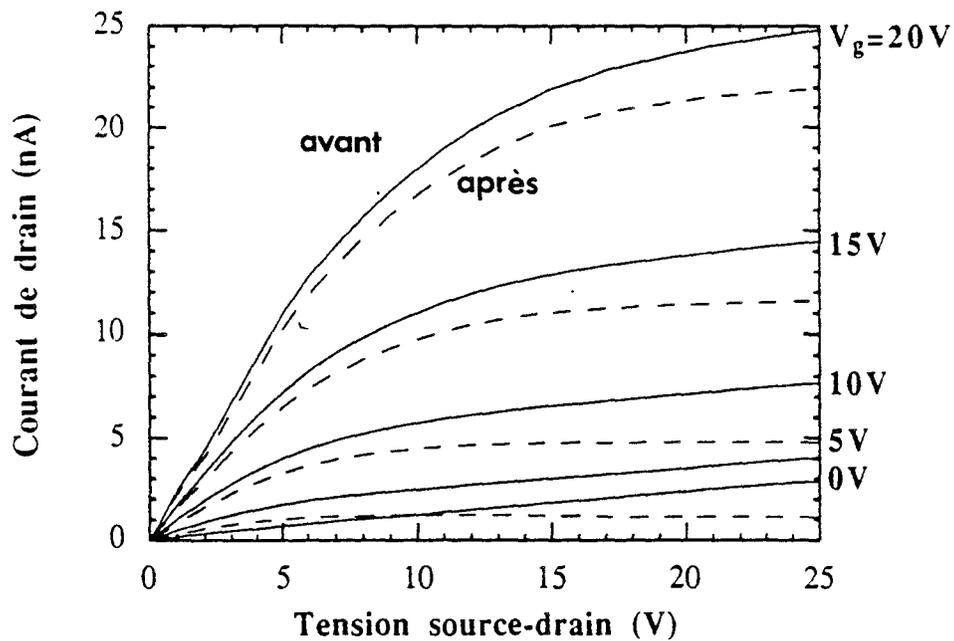


figure 4.2: caractéristiques courant tension d'un FET organique avant et après soustraction du courant dû à la conductivité [2].

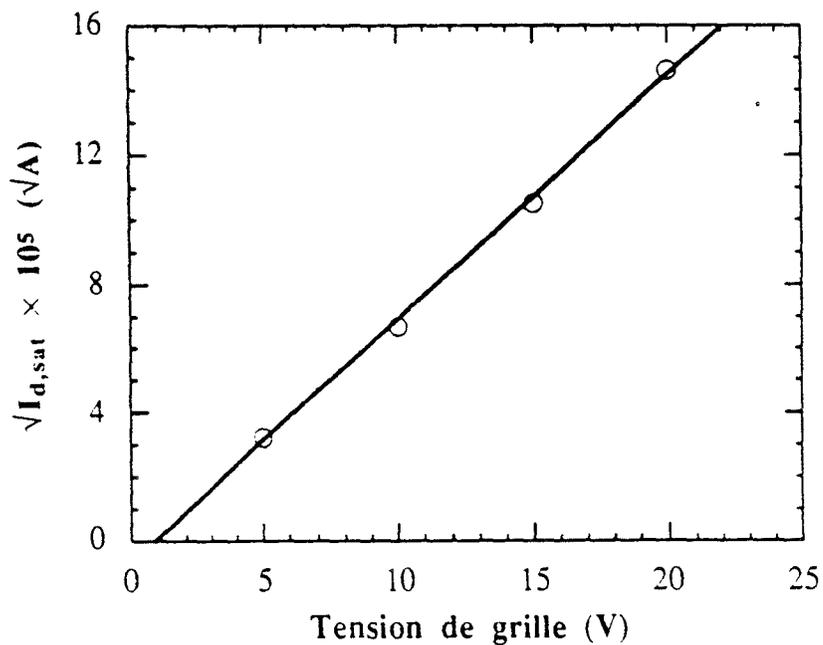


figure 4.3: détermination de la mobilité et de la tension de seuil [2].

spontanément à l'oxygène [15]. Un traitement thermique peut s'avérer nécessaire pour améliorer les performances du transistor [11]. Pour les autres matériaux, le dopage s'effectue soit par voie électrochimique [13], soit en solution avant dépôt du film [16]. Les résultats de tels dispositifs présentent une grande dispersion. Un exemple de caractéristique est donné figure 4.2.

Pour des tensions raisonnables, le courant dans le canal reste relativement faible (quelques dizaines de nA). Pour une tension de grille nulle, celui-ci correspond au courant ohmique associé à la conductivité du polymère semi-conducteur. Le courant d'effet de champ est obtenu en retranchant cette contribution au courant total. Le courant drain augmente pour des tensions de grille négatives, le dopage étant de type p, ceci correspond à un régime d'accumulation des porteurs de charge au voisinage de l'isolant. Le fonctionnement s'apparente à celui des dispositifs T.F.T. classiques [17] : à faible tension drain-source le courant  $I_D$  croît linéairement avec la tension ; pour des tensions plus élevées on observe une saturation du courant correspondant au pincement du canal.

A l'heure actuelle, aucun modèle n'ayant été développé pour les dispositifs à polymère conducteur, seuls les modèles classiques sont utilisés. Les équations décrivant le fonctionnement sont alors les suivantes :

$$I_D = \frac{WC_i \mu}{L} \left[ (V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] + I_\sigma \text{ pour } V_D < V_G - V_T \quad (4.1)$$

$$I_{Dsat} = \frac{WC_i \mu}{2L} (V_G - V_T)^2 + I_\sigma \text{ pour } V_D \geq V_G - V_T \quad (4.2)$$

avec :  $C_i$  = capacité par unité de surface.

$\mu$  = mobilité.

$V_T$  = tension de seuil =  $-\frac{qh n_0}{C_i}$

$I_\sigma$  = courant ohmique =  $\frac{Wh\sigma V_D}{L}$

$n_0$  = densité initiale de porteurs.

$h$  = épaisseur du film.

$W$  = largeur du canal.

$L$  = longueur du canal.

$\sigma$  = conductivité.

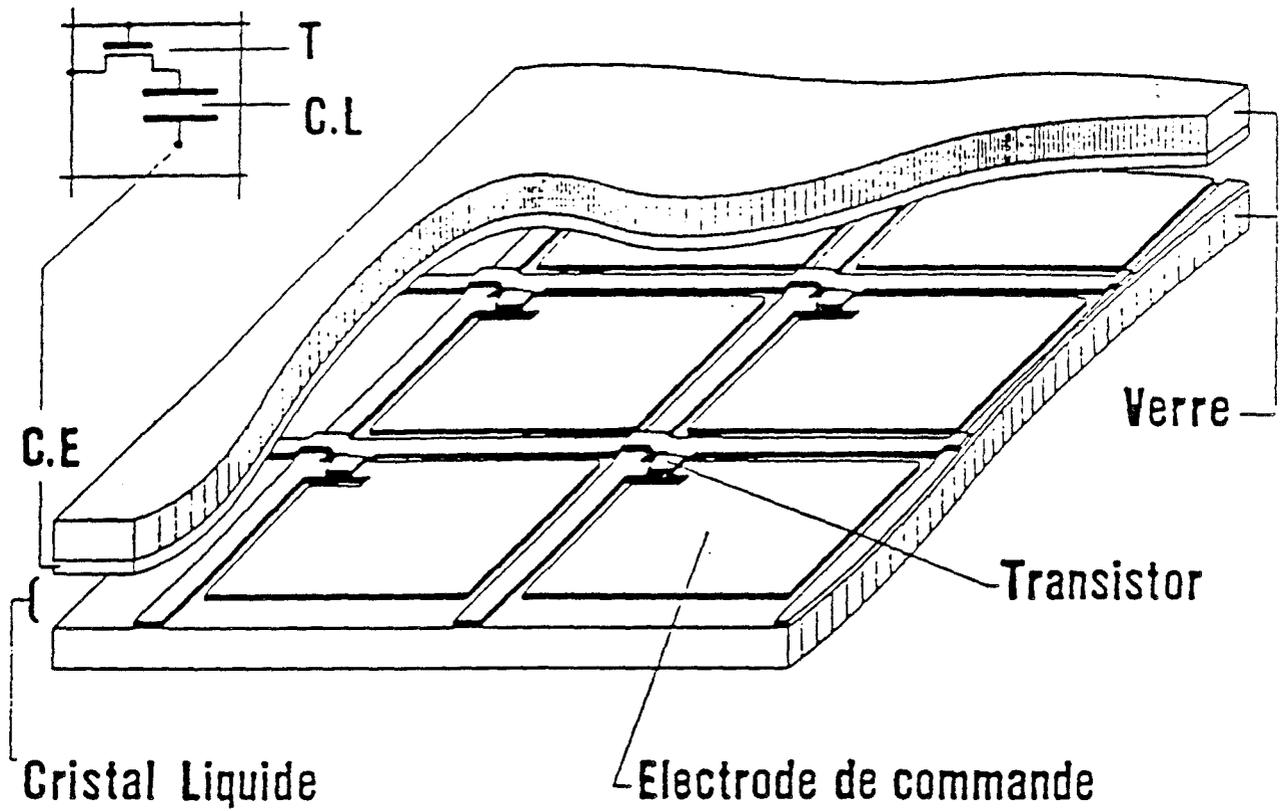


figure 4.4 structure d'un écran plat à matrice active [19].

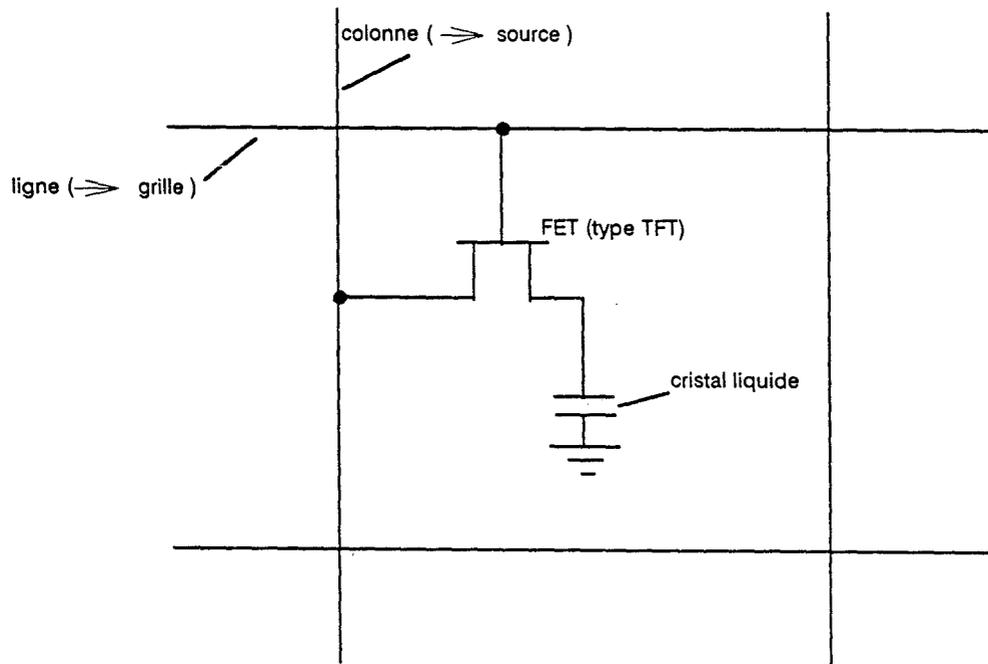


figure 4.5: schéma équivalent d'un élément d'image [19].

Les paramètres  $V_T$  et  $\mu$  peuvent être estimés à partir de la courbe  $\sqrt{I_{Dsat}} = f(V_{GS})$  (figure 4.3). Les mobilités ainsi déterminées varient entre  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  suivant le matériau et le type d'isolant utilisé [7]. Ces modestes performances permettent néanmoins d'envisager une application à la réalisation d'écrans plats à matrice active que nous allons décrire brièvement dans le paragraphe suivant.

## 4.2.2 Application aux écrans plats à matrice active

L'architecture multiplexée classique nécessite l'utilisation de cellules cristal liquide à caractéristique électro-optique très raide lorsque le nombre de lignes augmente [18]. Les écrans plats à matrice active, dans lesquels chaque point d'image (pixel) est commandé par un transistor à effet de champ permettant de remédier à cet inconvénient (figures 4.4 et 4.5). Dans ce cas, la capacité cristal liquide doit se charger suffisamment rapidement pendant le temps d'adressage ( $\approx 64 \mu\text{s}$ ) et ne pas se décharger le reste du temps (figure 4.6).

Une étude des cas limites conduit aux conditions suivantes sur les résistances à l'état passant ( $R_{ON}$ ) et bloqué ( $R_{OFF}$ ) du transistor :

$$R_{ON} \leq \frac{T}{N C_{CL} L n \left( \frac{2g V_{max}}{V_{max} - V_S} \right)} \quad (4.3)$$

$$(4.4)$$

$$R_{OFF} \geq \frac{2 T g V_{max}}{C_{CL} (V_{max} - V_S)} \quad (4.5)$$

$$(4.6)$$

$$\frac{R_{OFF}}{R_{ON}} \geq N g \frac{2 V_{max} L n \left( \frac{2g V_{max}}{V_{max} - V_S} \right)}{V_{max} - V_S} \quad (4.7)$$

- avec :
- $C_{CL}$  = capacité du cristal liquide.
  - $N$  = nombre de lignes
  - $g$  = nombre de niveaux de gris.
  - $T$  = période trame.
  - $V_{max}$  = tension de saturation de la cellule cristal liquide.
  - $V_S$  = tension de seuil de la cellule cristal liquide.

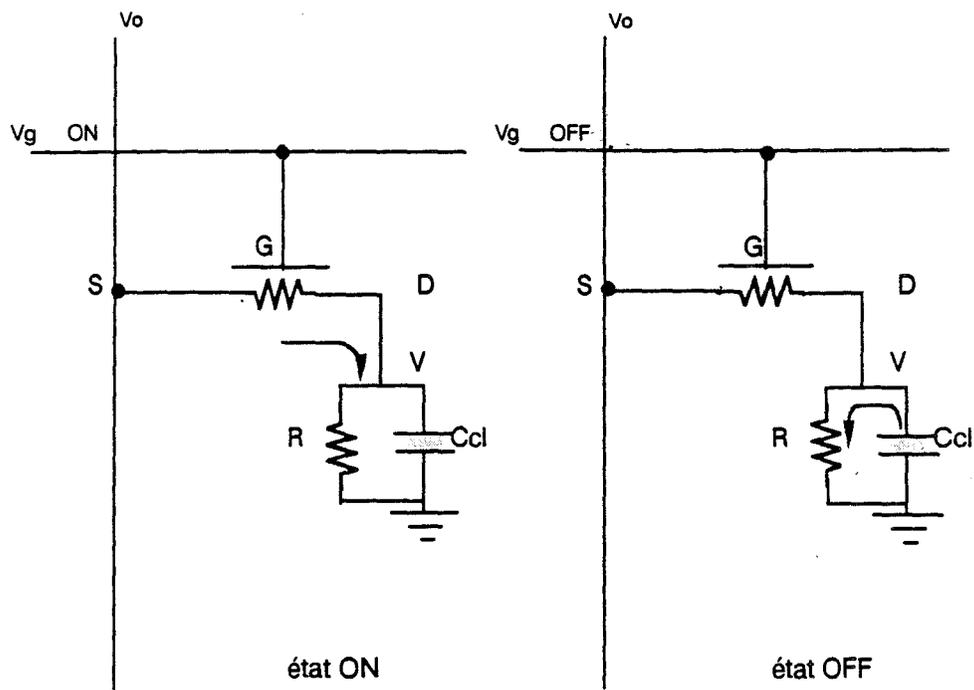


figure 4.6: schéma équivalent d'un pixel [19].

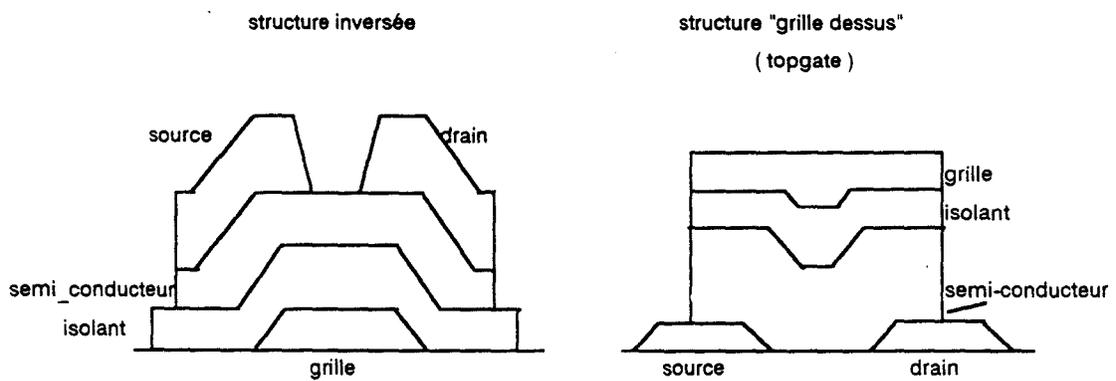


figure 4.7: types de stuctures intervenant dans les écrans plats [19].

Par exemple, pour un écran comprenant 625 lignes et 32 niveaux de gris, le rapport  $\frac{R_{ON}}{R_{OFF}}$  devra être supérieur ou égal à  $10^6$ . Des valeurs typiques de  $I_{ON}$  et  $I_{OFF}$  sont respectivement  $10^{-6}$  A et  $10^{-12}$  A. Un calcul simple montre que pour un transistor T.F.T., le rapport  $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$  s'écrit

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} \# \frac{1}{2} \frac{C_i}{h} \frac{\mu V_G}{\sigma} \quad (V_G \gg V_T, V_D \# V_G) \quad (4.8)$$

La tension  $V_G$  étant limitée, deux solutions sont possibles pour augmenter ce rapport :

- Augmenter  $\frac{C_i}{h}$  en choisissant un isolant de constante diélectrique élevée et en diminuant son épaisseur  $h$  (relation 4.8) ainsi que celle du film semi-conducteur.
- Augmenter le rapport  $\frac{\mu}{\sigma}$  du matériau.

La technologie sur substrat monocristallin s'avère inutilisable dans le cas de ces écrans pour deux raisons principales :

- L'opacité du substrat limite les performances de l'afficheur cristal liquide.
- Les dimensions de l'écran sont incompatibles avec celles de substrats disponibles commercialement.

La solution technologique généralement retenue est celle de transistors en couches minces sur substrat de verre. Les semi-conducteurs utilisés sont : le séléniure de cadmium, le silicium polycristallin et le silicium amorphe hydrogéné, ce dernier étant le plus employé. Les structures sont de type "inversé" ou "grille dessus" (topgate) (figure 4.7). Un paramètre important qui conditionne le développement des écrans plats à matrice active est le rendement de fabrication ; le nombre de transistors à réaliser pouvant atteindre des valeurs très élevées ( $10^5$  à  $10^6$  par écran).

### 4.3 Structure étudiée

Les différents process (figure 4.8) ont été réalisés dans la centrale de technologie du laboratoire. Pour cette raison, bien que des substrats de silicium soient

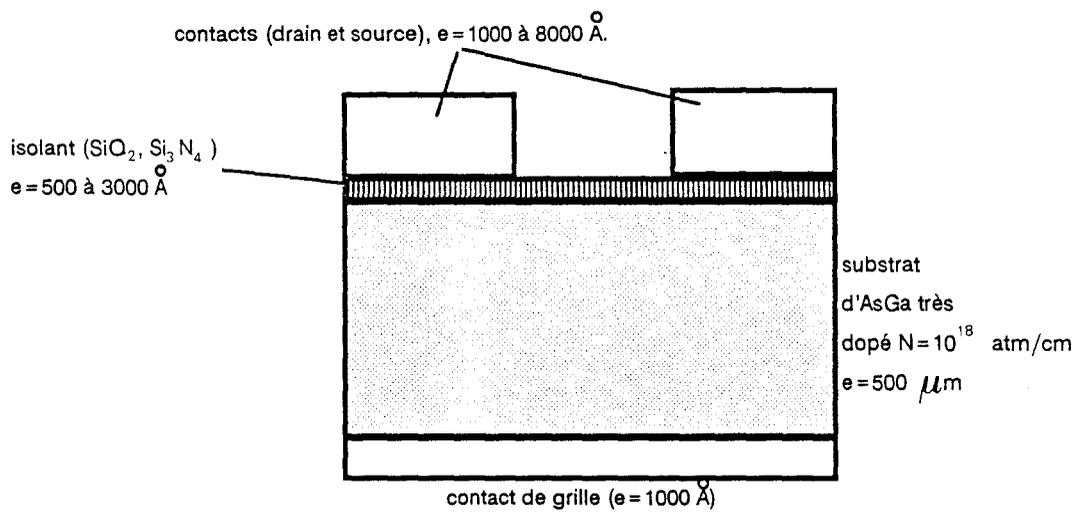


figure 4.8: structure étudiée.

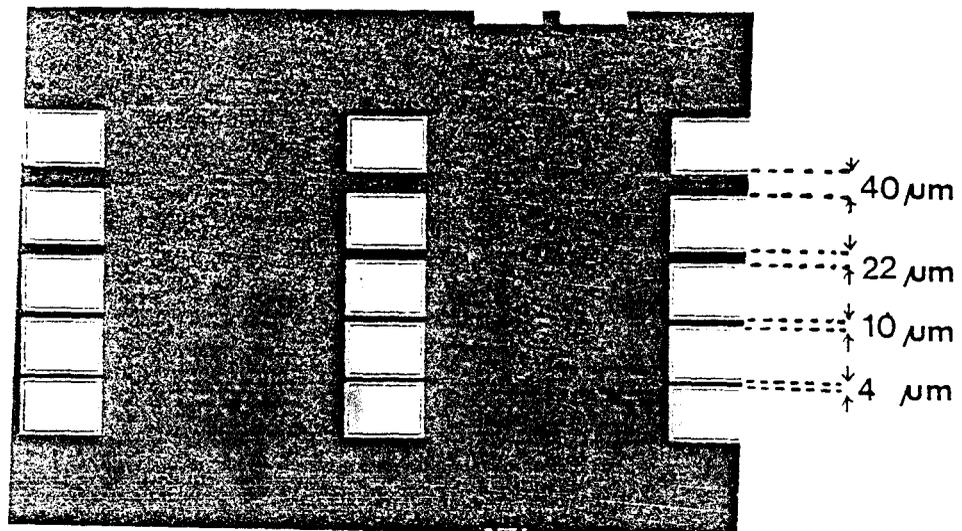


figure 4.9: "process" réalisé.

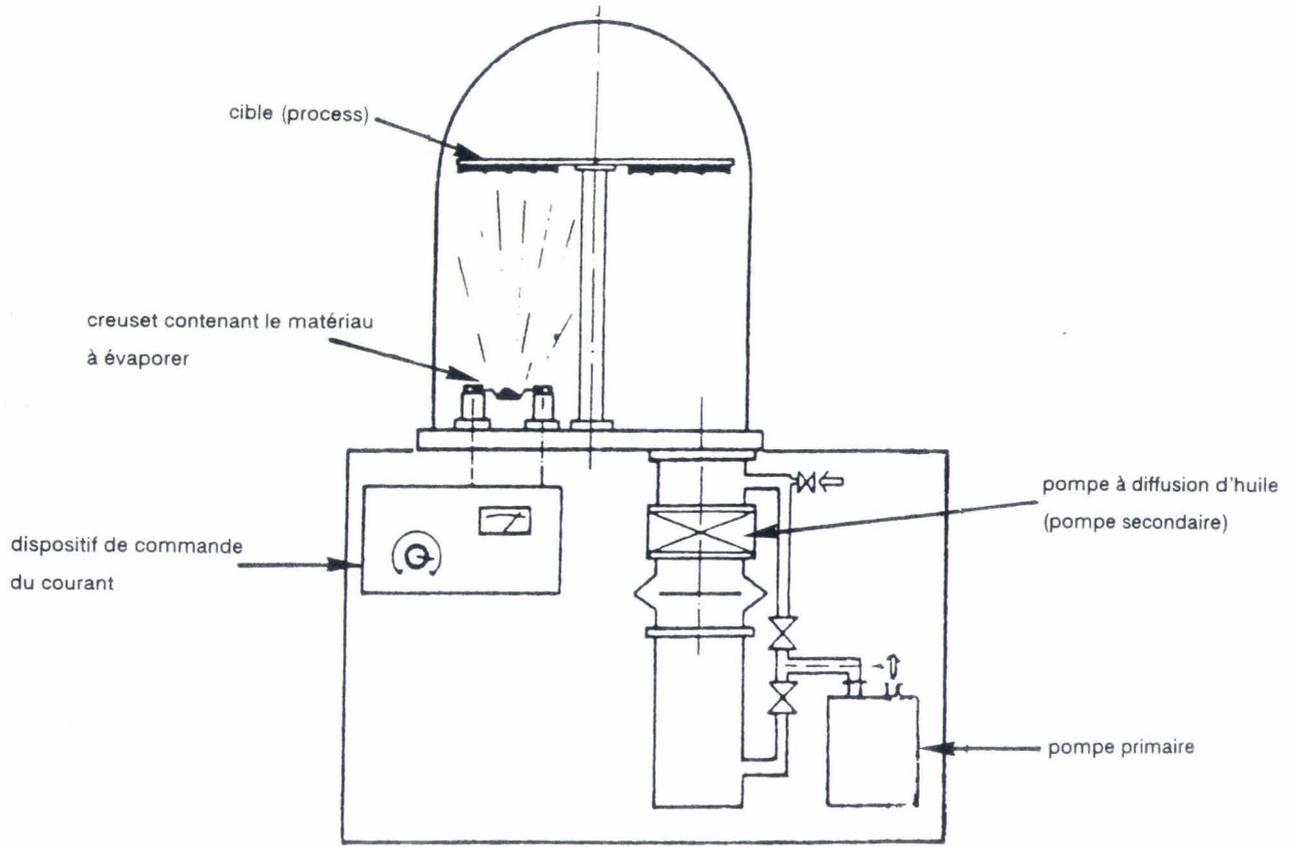


figure 4.10 bâti d'évaporation utilisé ( Balzers BA 510 ).

avant évaporation

après évaporation

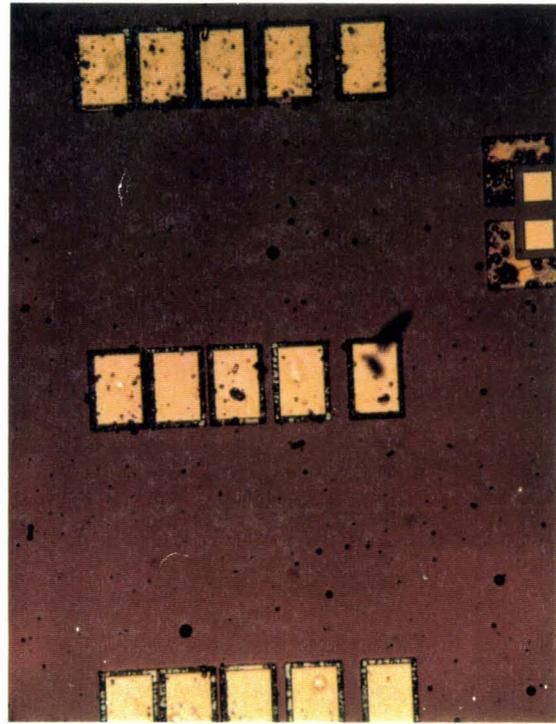
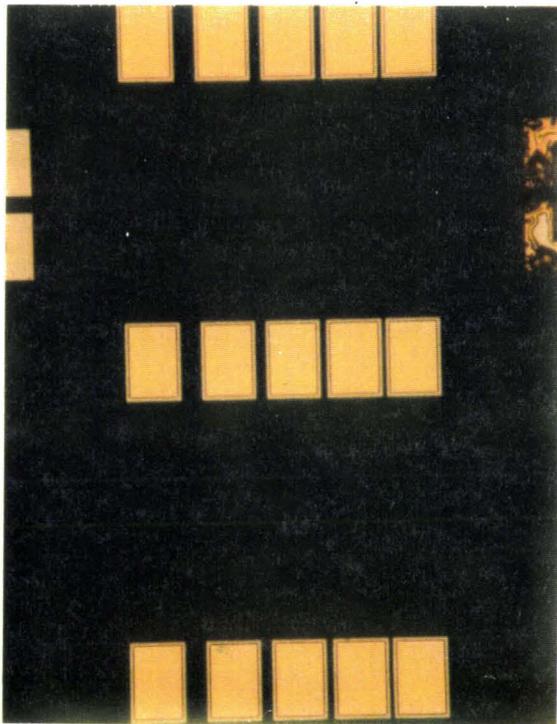


figure 4.11: visualisation du dépôt de polymère.





figure 4.12: visualisation de la couche de polymère par microscopie électronique.

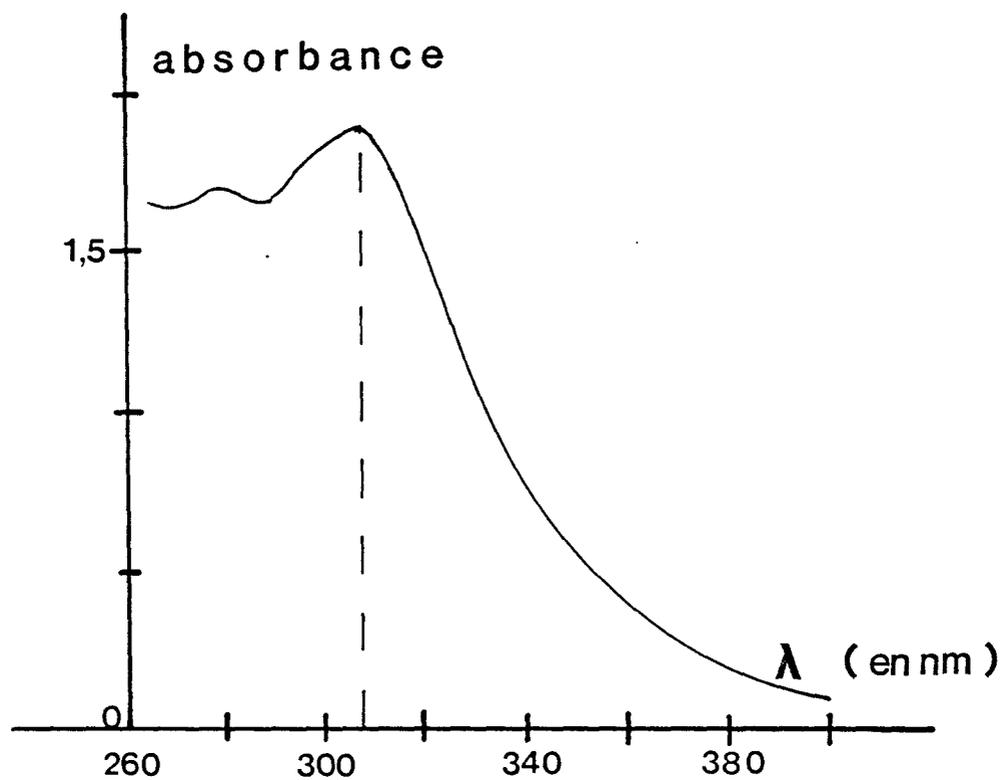


figure 4.13: résultat de la spectroscopie U.V.



généralement utilisés, nous avons choisi de travailler sur des substrats d'AsGa fortement dopé  $N = 10^{18} \text{ atm.cm}^{-3}$ ). La couche isolante est constituée de  $\text{SiO}_2$  ( $e = 3000 \text{ \AA}$ ) ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $e = 500, 1000, 3000 \text{ \AA}$ ) déposés par pulvérisation. Les contacts de drain et source de dimension  $140 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  sont obtenus par photogravure et dépôt sous vide ( $20 \text{ \AA Ni}$ ,  $1500 \text{ \AA AuGe}$ ,  $524 \text{ \AA Ni}$ ). Dans certains cas, un épaissement a été réalisé ( $5000 \text{ \AA Au}$ ,  $1000 \text{ \AA Ti}$ ). Le contact de grille (couche d'Au) est disposé sur l'autre face du substrat. Le masque utilisé permet d'obtenir plusieurs longueurs de canal 4, 10, 22 et  $40 \mu\text{m}$  (figure 4.9).

## 4.4 Dépôt sous vide de films d'oligomères de polyalkylcarbazole

### 4.4.1 Bâti d'évaporation

Un bâti d'évaporation Balzers BA530 (figure 4.10) a été installé dans une salle spécialement aménagée à cet effet. Toutefois aucune précaution particulière n'a été prise quant à la propreté de l'atmosphère de cette salle. Un vide secondaire ( $p \# 10^{-6} \text{ Torr}$ ) est obtenu à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile. Le matériau à évaporer est disposé dans un creuset en tungstène ( $1300 \text{ W}$ ,  $550 \text{ \AA}$ ,  $1800^\circ \text{ C}$ ) chauffé par effet Joule. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par une balance à quartz, la densité du matériau étant supposée voisine de 1,3 [19]. La cible a été placée à environ 30 cm du creuset.

### 4.4.2 Résultats

Des dépôts sous vide de différents matériaux ont été effectués : l'éthylcarbazole, le polyéthylcarbazole, le carbazole commercial et le polybutylcarbazole. Ce dernier a fait l'objet de l'essentiel des études. La figure 4.11 montre clairement la présence, après évaporation, d'un film de polybutylcarbazole (référence PBUC 2 : longueur de chaînes moyenne). Ce résultat est confirmé par microscopie électronique (figure 4.12). Le film recouvre à la fois les contacts et l'espace inter-électrodes. Le spectre U.V. d'un dépôt réalisé simultanément sur une cuve en quartz montre un maximum d'absorbance à  $\lambda = 307 \text{ nm}$  caractéristique de ces

électromètre Keithley 617

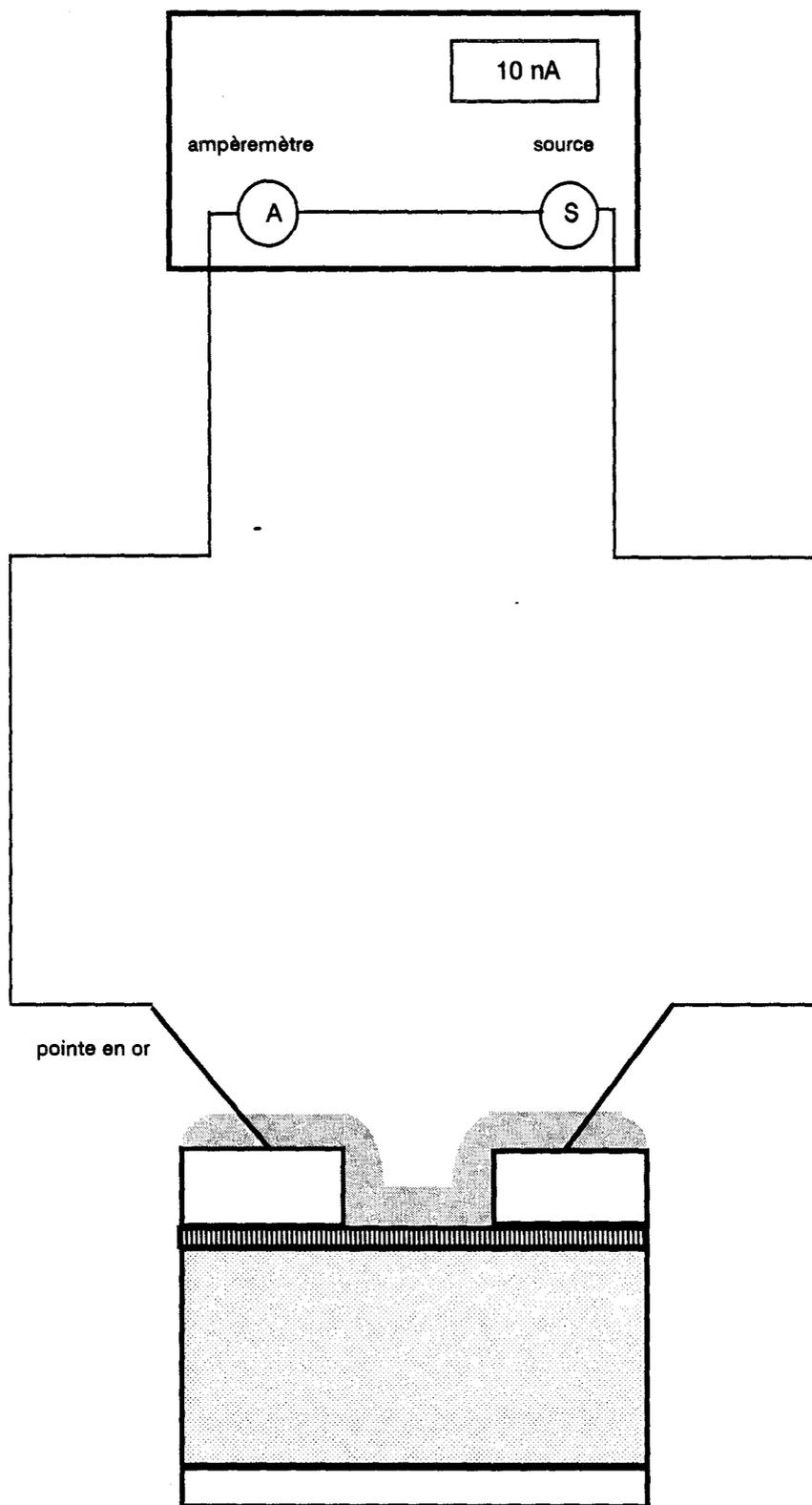


figure 4.14: schéma du dispositif de mesure de conductivité.

matériaux (figure 4.13). Le produit récupéré réagit avec l'acide sulfurique pour donner une solution vert très foncé, voire bleue. De même, celui-ci est soluble dans l'acétone ce qui montre que le film est principalement constitué de chaînes courtes (oligomères). Une étude complémentaire serait nécessaire pour préciser la longueur de ces chaînes. Dans le cas des polymères, la présence d'un résidu noirâtre dans le creuset atteste d'une évaporation partielle. La masse du matériau évaporé décroît lorsque la longueur de chaîne augmente (tableau 4.1).

matériau	monomère	PBUC 1	PBUC 2	PBUC 3
masse évaporée	100%	73%	40%	25%

→ Longueur de chaîne croissante.

## 4.5 Conductivité des films d'oligomères dopés à l'iode

### 4.5.1 Dispositif de mesure

Les courants à mesurer étant relativement faibles, il s'est avéré nécessaire d'utiliser un électromètre commercial Keithley 617 (figure 4.14). Il présente l'avantage de disposer d'une source de tension réglable (-200 à + 200V,  $I_{max} = 2\text{mA}$ ) en plus de sa fonction d'ampèremètre.

La prise de contact (drain et source) est assurée par des pointes en or, positionnées à l'aide de micro-manipulateurs. La pression doit être suffisante pour traverser le film de polymère.

### 4.5.2 Résultats

Les films obtenus ne présentent pas de conductivité mesurable. Afin de les rendre conducteurs, un dopage chimique à l'iode a été réalisé à l'aide du dispositif présenté au chapitre 3. Les caractéristiques  $I = f(V)$  sont approximativement des droites (figure 4.15). Une résistance inter électrodes équivalente peut être calculée

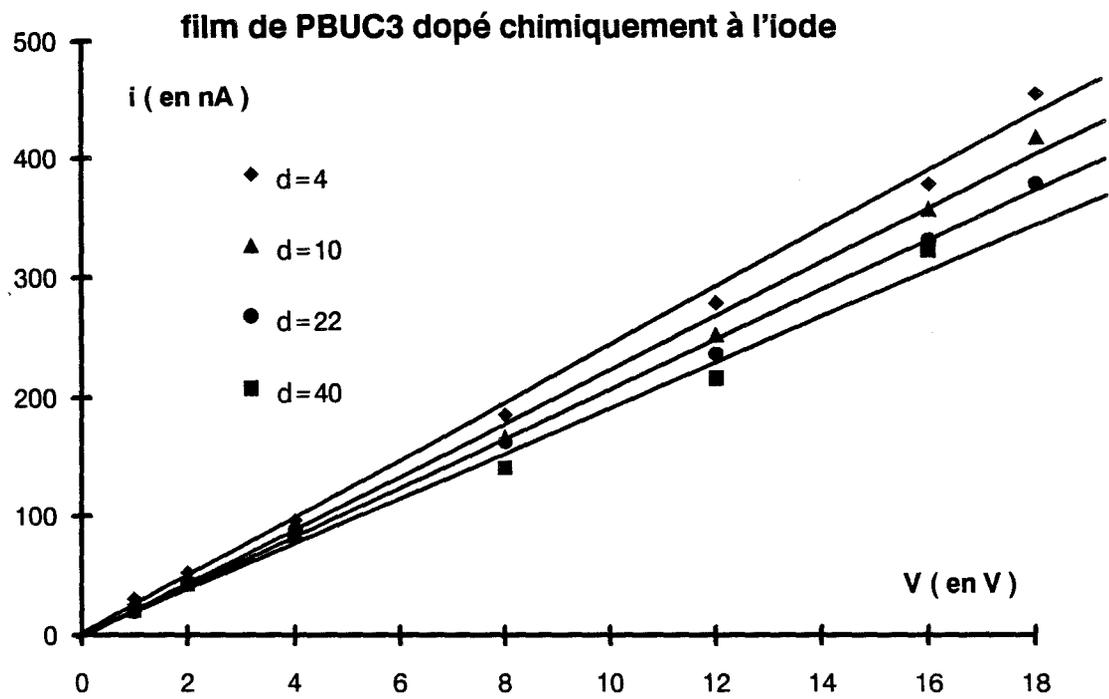
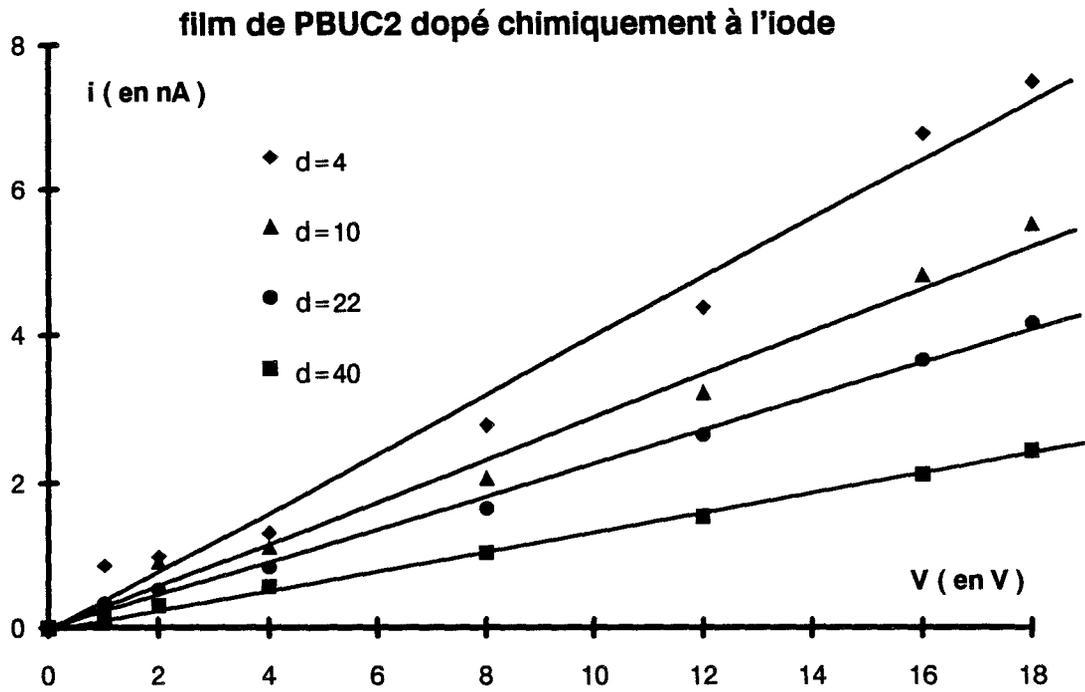


figure 4.15: caractéristiques  $i = f(V)$

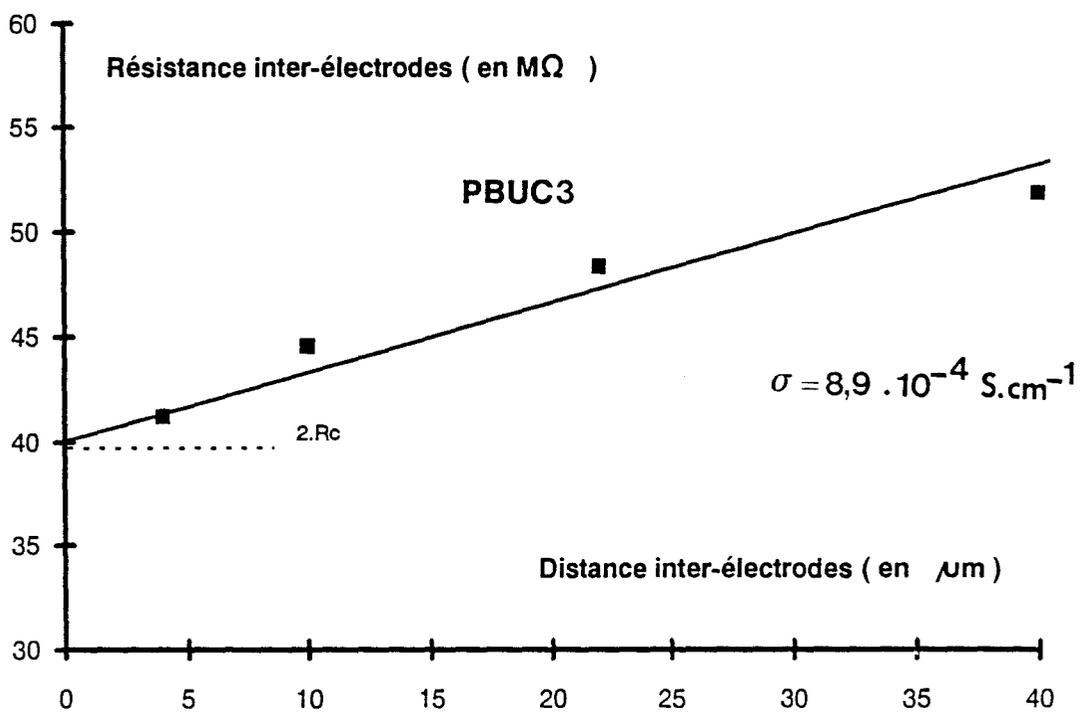
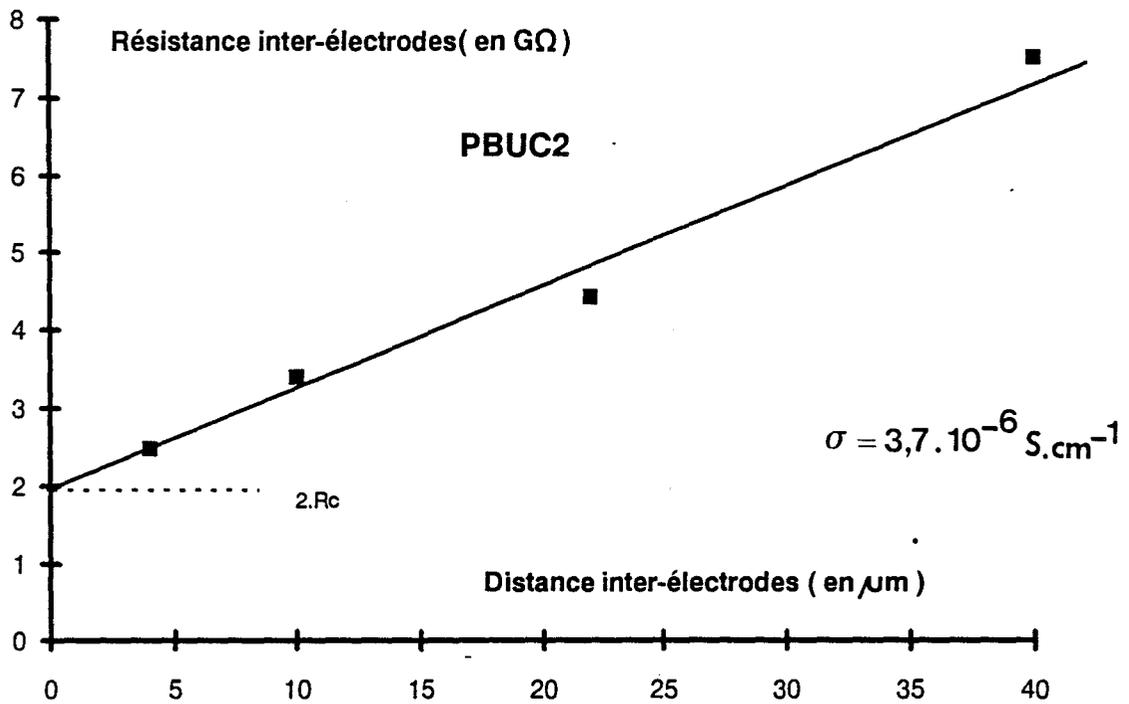


figure 4.16: détermination de la résistance inter-électrodes.

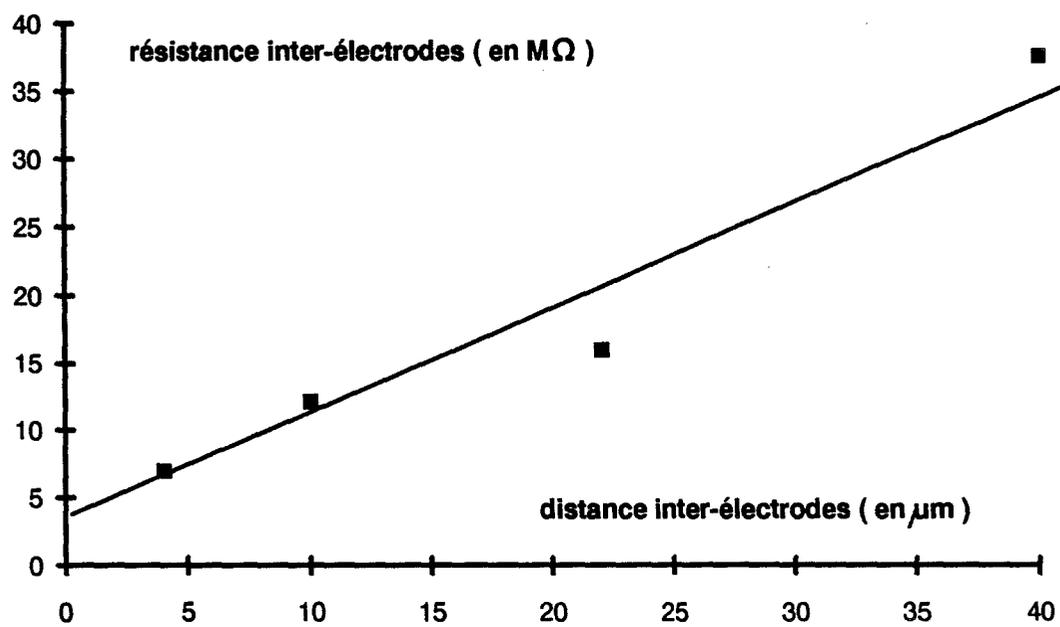


figure 4.17: résistance inter-électrodes dans le cas d'un dépôt en solution de polymère à chaînes longues préalablement dopé.

pour chaque largeur de canal (figure 4.16). La résistance de contact ( $R_c = \frac{R(L=0)}{2}$ ) est relativement élevée ( $R_c = 1 \text{ G}\Omega$  pour PBUC2 est  $R_c = 20 \text{ M}\Omega$  pour PBUC3). Connaissant l'épaisseur du film, la conductivité statique a été estimée en supposant un dopage homogène. Les valeurs sont comprises entre celle du matériau issu du monomère dans le chapitre 3 (matériau A) et celle du polymère dopé (matériau B). La conductivité est plus importante dans le cas de PBUC3, ceci peut être dû à des longueurs de chaînes plus importantes.

Le principal inconvénient réside dans le peu de stabilité de la conductivité des films ainsi dopés. En effet, après un temps compris entre quelques heures et quelques jours, les films redeviennent isolants, même si le dopage est effectué à température plus élevée. Les résultats présentés ne sont donc valables qu'immédiatement après dopage. Ceci peut éventuellement s'expliquer par un dopage superficiel du film, donc moins stable, qui conduisent également à des résistances de contact plus élevées. La valeur de la conductivité serait alors plus faible que celle calculée.

## 4.6 Réalisation de films à partir d'une solution de polybutylcarbazole dopé

Le polybutylcarbazole présente l'avantage d'être soluble dans les solvants polaires tels que le chloroforme; le tétrahydrofurane (THF), etc ... Après dopage à saturation (25 mg pendant 12 heures) du polymère (cf chapitre 3), celui-ci a été mis en solution dans le T.H.F. (concentration = 5 mg/ml). Des films ont ensuite été réalisés à la tournette (vitesse = 500 tr.min<sup>-1</sup>, temps = 60 s). Cette méthode présente l'avantage de permettre le dépôt de matériaux à chaînes longues au détriment de sa pureté par rapport au dépôt sous vide. Les caractéristiques  $I = f(V)$  sont des droites. Les résistances du contact sont plus faibles (figure 4.17) que précédemment. La conductivité n'a pu être déterminée en raison de l'absence d'information sur l'épaisseur du film. Avec cette méthode, les problèmes de stabilité du dopage subsistent bien qu'une amélioration ait été constatée. Des études sont en cours au laboratoire pour remédier à cet inconvénient (dopage en solution [20]).

tensions réglables entre 0 et +100 V  
 courants mesurables: 1  $\mu$ A à 2 A

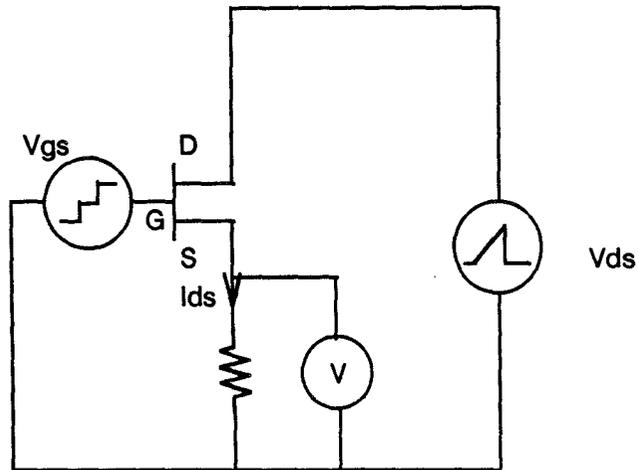


figure 4.18: schéma de principe du traceur Tektronix 571.

tensions réglables entre -200 et +200 V  
 courants mesurables: 0,1 fA à 20 mA

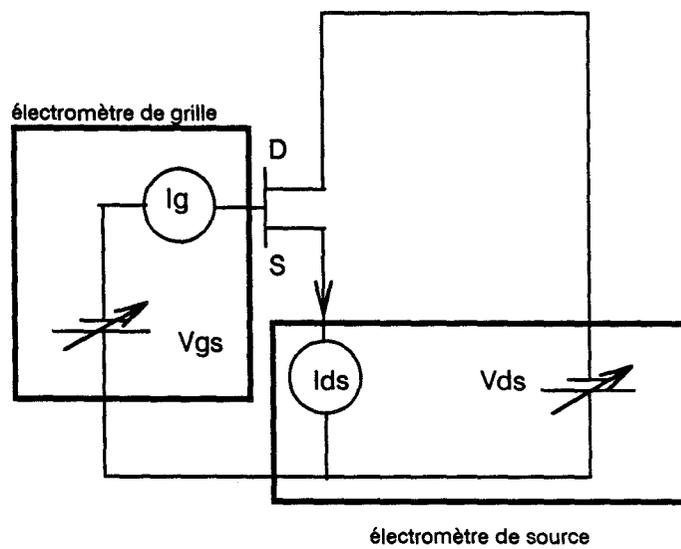


figure 4.19: banc de relevé de caractéristiques statiques.

## 4.7 Faisabilité de transistor MISFET

### 4.7.1 Difficultés rencontrées pour la réalisation de transistors

Parallèlement à l'étude de conductivité décrite précédemment, nous avons essayé de montrer la faisabilité de transistors MISFET. Les principaux problèmes auxquels nous avons été confrontés sont les suivants :

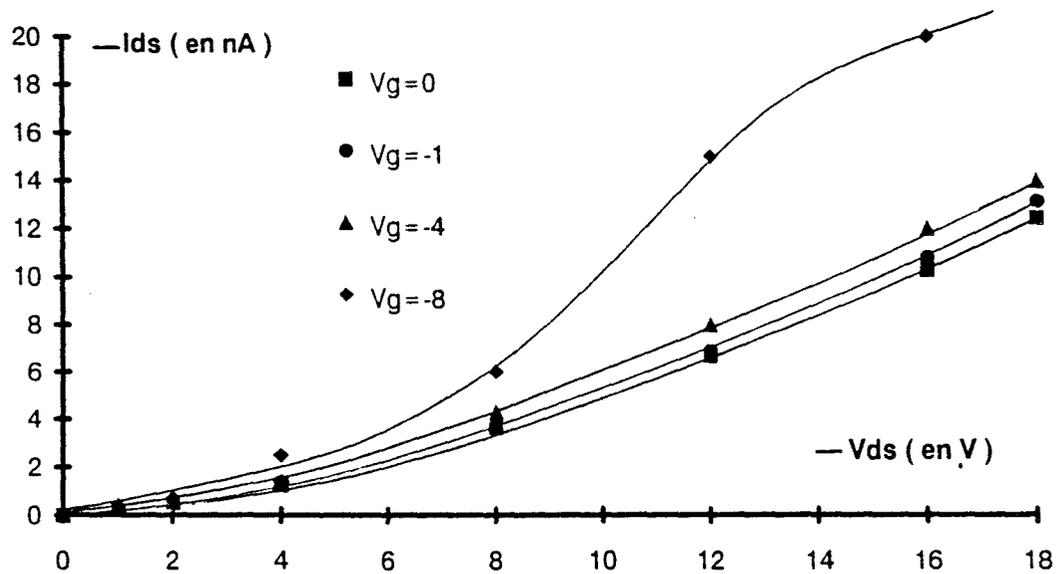
- Dégradation de l'isolant due aux propriétés corrosives de l'iode et à sa diffusion dans la couche isolante pouvant mener à l'apparition de courants de fuite.
- Instabilité dans le temps du dopage rendant difficile le relevé des caractéristiques.
- Influence de l'orientation des chaînes et de la cristallinité des films suivant les méthodes de dépôt modifiant les propriétés conductrices.
- Homogénéité du dopage des films évaporés sous vide (dopage superficiel).

### 4.7.2 Dispositif de relevé de caractéristiques

Nous nous sommes limités à un relevé des caractéristiques  $I_D = f(V_{DS})$  pour différentes tensions  $V_{GS}$ . Nous avons utilisé dans un premier temps le traceur Tektronix 571 (figure 4.18). Bien que rapide, il ne permet pas la mesure de courants inférieurs à  $1 \mu A$ . Pour cette raison, nous avons ensuite complété le dispositif de mesure de conductivité décrit au paragraphe 4.5.1 par un deuxième électromètre (figure 4.19) qui polarise la grille et détecte un éventuel courant de fuite dans celle-ci.

### 4.7.3 Réalisation et caractérisation d'un transistor obtenu à partir d'un film d'oligomères déposé sous vide

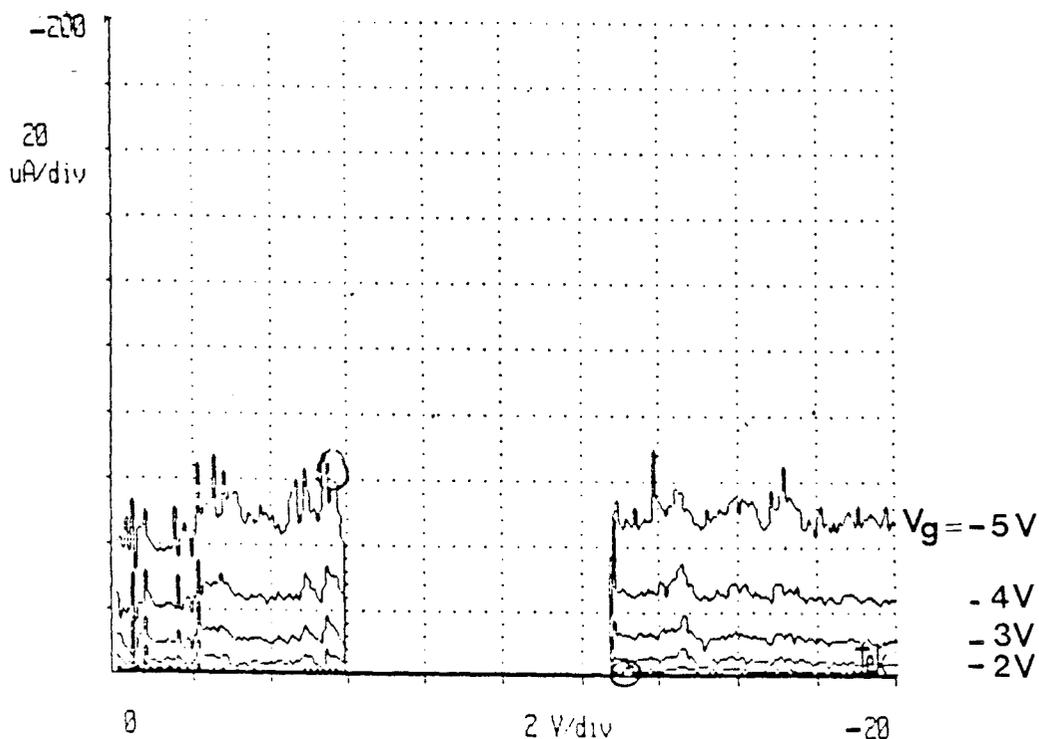
Les résultats pour des films déposés sous vide sont regroupés figures 4.20 et 4.21. Contrairement au polythiophène, aucun effet de champ n'a été observé



nature de l'isolant:  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
 épaisseur d'isolant: 1000 Å  
 courant grille < 1,5 pA

épaisseur du dépôt: 800 Å  
 dopage: 1 h  
 matériau: PBUC2

figure 4.20: résultat obtenu sur un échantillon dopé pendant une heure.



nature de l'isolant:  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
 épaisseur d'isolant: 1000 Å  
 épaisseur du dépôt: 800 Å

dopage: plusieurs dopages successifs.  
 matériau: PBUC2

figure 4.21: résultat obtenu sur un échantillon dopé plusieurs fois.

quand le matériau n'est pas dopé. Il en est de même lorsqu'il est dopé à saturation.

Dans le cas de la figure 4.20, le matériau a été dopé partiellement ( $t = 1$  h). Le courant n'est pas négligeable lorsque  $V_{DS} = 0$  et ne présente pas de saturation pour des tensions  $V_{DS}$  élevées. Ce résultat s'apparente à celui obtenu par Tsunmura et al (figure 4.22) [13] sur du poly-N-méthylpyrrole dopé chimiquement au  $\text{FeCl}_3$  pour des tensions  $V_{DS}$  et  $V_{GS}$  plus faibles (rapport 20). La caractéristique de la figure 4.21 a été relevée après plusieurs dopages successifs. Les courants sont beaucoup plus élevés (quelques dizaines de  $\mu\text{A}$  pour  $V_{GS} = 5\text{V}$ ) et présentent une saturation pour des tensions  $V_{DS}$  faibles.

Le courant s'annule lorsqu'on soulève "la pointe de drain". Ceci montre qu'il ne correspond pas un courant de fuite grille-source (figures 4.18 et 4.21). Bien que la caractéristique ne présente pas de zone linéaire, dans l'hypothèse d'un fonctionnement de type T.F.T. [17] il est possible d'estimer la mobilité  $\mu$  et la tension de seuil  $V_T$  (courbe  $\sqrt{I_D} = f(V_{GS})$ ):

$$\mu = 10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$$

$$V_T = -0,88 \text{ V}$$

Connaissant l'épaisseur du films ( $h = 800 \text{ \AA}$ ), la valeur de  $V_S$  donne celle de la densité initiale de porteurs  $p_0$ :

$$p_0 = \frac{-V_T C_i}{qh} = 5.10^{14} \text{ porteurs. cm}^{-3}$$

#### 4.7.4 Réalisation et caractérisation d'un transistor obtenu à partir de films déposés en solution

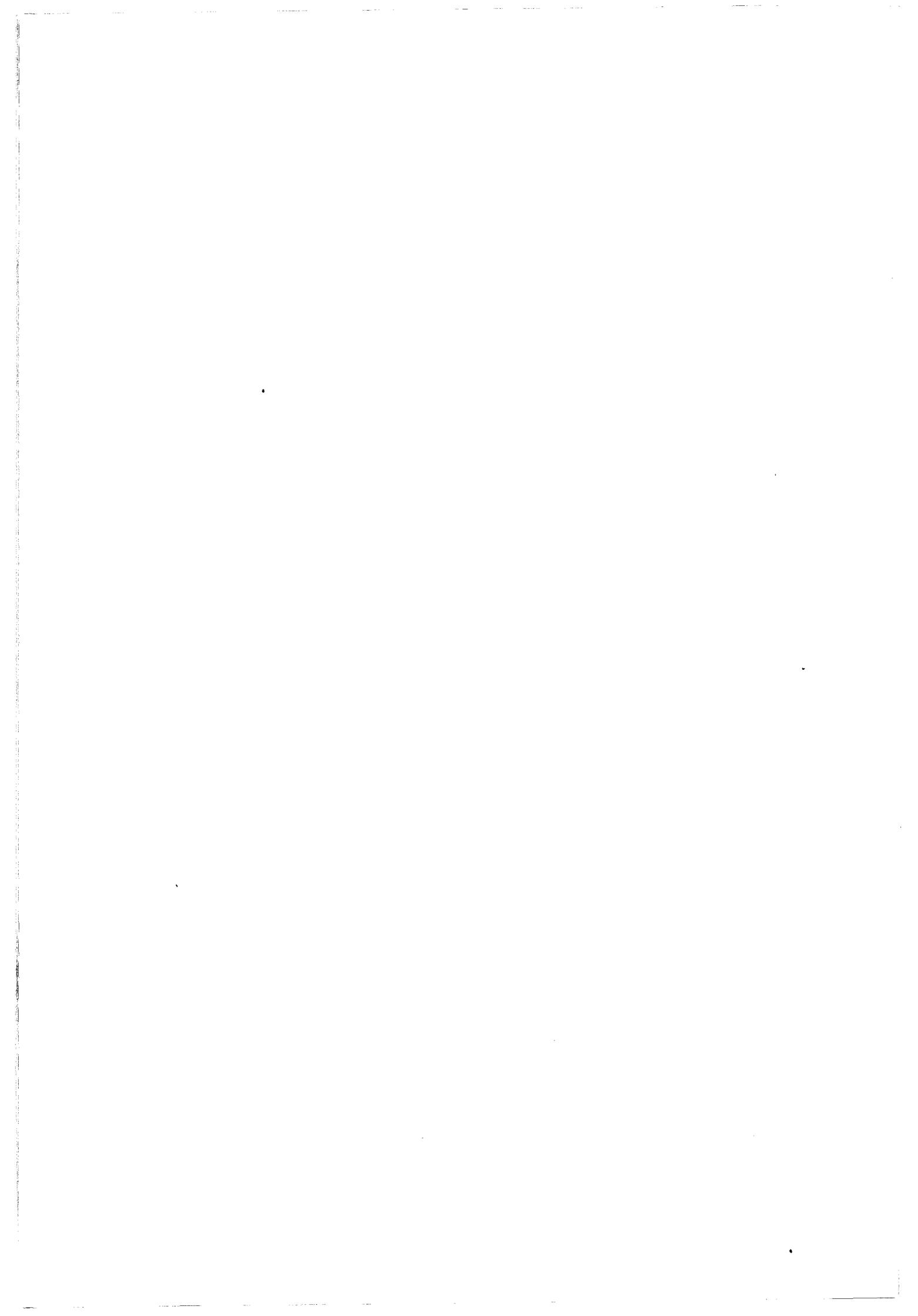
Un effet de champ a également été observé pour des films déposés en solution (figure 4.23). Les courants sont beaucoup plus faibles que précédemment (de l'ordre du nanoampère). Le relevé ayant été effectué manuellement (figure 4.19) la stabilité au cours du temps du dopage a une grande influence sur la mesure, en particulier les courbes à  $V_{GS} = 0$  et  $V_{GS} = -2\text{V}$  très voisines. La mobilité estimée à partir des courants de saturation est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ .

## 4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que des films minces de poly-N-alkyl carbazole pouvaient être obtenus par évaporation sous vide d'oligomères ou par dépôt en solution du polymère dopé. Cette étude a nécessité l'installation d'un bâti d'évaporation sous vide et d'un banc de mesure de caractéristiques I(V) adapté aux courants faibles. Nous avons procédé à la caractérisation des films déposés sous vide par spectroscopie U.V. et microscopie électronique. La conductivité et les résistances de contact ont été estimées. Bien que relativement élevées, ces dernières sont plus faibles dans le cas des films déposés en solution. La comparaison des résultats obtenus par dépôt sous vide et en solution montre, apparemment, une influence de la longueur des chaînes polymériques.

Ces films ont été utilisés comme couche active de transistors MISFET afin de montrer la faisabilité de tels composants. Des effets de commande du courant dans le canal par la tension grille ont été observés. Les valeurs des courants et des mobilités sont comparables [6] à celles publiées par d'autres auteurs sur des matériaux différents.

Ce travail, qui constitue la première étude de ce type effectuée sur les poly-N-alkyl-carbazole, montre que ces matériaux peuvent être utilisés dans des transistors à couche mince au même titre que les autres polymères conducteurs. Il devra être poursuivi, avec pour objectifs, d'améliorer la stabilité dans le temps du dopage [20] ainsi que la technologie de réalisation du composant.



# Bibliographie

- [1] W.R. SALANECK, D.T. CLARK, E.J. SAMUELSEN  
Science and Applications of Conducting Polymers (Adam Hilger, Bristol),  
1991.
- [2] Les Polymères Conducteurs  
Journée Technique du 26 Mars 1992 organisée par la S.F.I.P.
- [3] D. BLOOR  
Phys. Script, 39, 380, 1991.
- [4] J. KANICKI  
In Handbook of Conducting Polymers, Ed T.A. SKOTHEIM (Marcel  
Dekker, New York), 1986.
- [5] D. BRAUN, A.J. HEEGER  
Appl. Phys. Lett. 58 (18), 1982, 1991.
- [6] H. AKIMICHI, K. WARAGAI, S. HOTTA, N. KANO, H. SAKAKI  
Appl. Phys. Lett, 58 (14), 1500, 1991.
- [7] X. PENG, B. HOROWITZ, D. FICHOU, F. GARNIER  
Appl. Phys. Lett, 57 (19), 2013, 1990.
- [8] J.M. BURROUGHES, C.A. JONES, R.H. FRIEND  
Nature, 335, 137, 1988.
- [9] K. YOSHINO, K. KANETO, S. TAKEDA  
Synth. Met, 18, 741, 1987.

- [10] H. KOEZUKA, A. TSUMURA  
Synth. Met, 28, 753, 1989.
- [11] G. HOROWITZ, X. PENG, D. FICHOU, F. GARNIER  
J. Appl. Phys, 67 (1), 528, 1990.
- [12] A. ASSADI, C. SVENSSON, M. WILLANDER, O. INGANAS  
Appl. Phys. Lett, 53 (3), 195, 1988.
- [13] A. TSUMURA, H. KOEZUKA, T. ANDO  
Appl. Phys. Lett, 49 (18), 1210, 1986.
- [14] J. PALOHEIMO, P. KUIVALAINEN, H. STUBB, E. VUORIMAA,  
P. YLI-LAHTI  
Appl. Phys. Lett, 56 (12), 1157, 1990.
- [15] D.M. TAYLOR, H.L. GOMES, A.E. UNDERHILL, S. EDGE,  
P.I. CLEMENSON  
J. Phys. D : Appl. Phys, 24, 2032, 1991.
- [16] A. TSUMURA, H. KOEZUKA, J. TSUNEDA, T. ANDO  
Chem. Lett, 863, 1986.
- [17] S.M. SZE  
"Physics of Semiconductor Devices", Wiley, New York, 1981.
- [18] P.M. ALT, P. PLESHKO  
I.E.E.E. Trans. Electron Devices, Ed 21, 146, 1974.
- [19] M. LE CONTELLEC, B. HEPP  
Techniques d'affichage et de visualisation, CEETAM, Orsay, 1992.
- [20] K. LMIMOUNI  
D.E.A., Lille, 1992.



## **Conclusion générale**



# Conclusion Générale

Les principaux objectifs de ce travail étaient les suivants :

- concevoir un dispositif de mesure de la permittivité complexe couvrant la gamme de fréquence  $10^{-3}$  Hz - 1 kHz.
- étudier les phénomènes de transport de charges dans les polymères conducteurs à partir de la mesure de la conductivité à larges gammes de fréquences et de température.
- utiliser ces matériaux dans le cadre de la réalisation de transistors à effet de champ.

Le développement du pont B.F. et T.B.F. a nécessité :

- la réalisation d'un électromètre adapté à la mesure de courants faibles de l'ordre du picoampère.
- le développement de méthodes numériques permettant le calcul de la permittivité complexe ou de la fonction réponse polarisation du matériau à partir des tensions et courant échantillonnés.

L'analyse temporelle présente l'avantage de ne requérir qu'un temps de mesure minimum. La méthode la mieux adaptée est alors celle utilisant la réponse à une rampe de tension : le courant est alors directement relié à la fonction réponse. A notre connaissance, cette méthode originale n'a pas été décrite dans la littérature.

La caractérisation d'un verre d'orientation constitué d'un mélange de cyano- et de chloro-adamantane a montré que les performances du pont B.F. et T.B.F. sont tout à fait acceptables. Celui-ci a été complété par une nouvelle cellule de mesure mettant en oeuvre la technique de garde. La régulation de température a également été améliorée.



La dynamique de réorientation dipolaire est plus rapide dans le mélange que dans le cyano-adamantane. De même le ralentissement de celle-ci à l'approche de la transition vitreuse est moins prononcée. La fonction réponse correspond à une loi en  $e^{-(\frac{t}{\tau})^\beta}$ . Une étude en fonction du temps a également mis en évidence la transition d'une partie de l'échantillon de la phase désordonnée sous-refroidie à la phase ordonnée.

Nous avons ensuite effectué une étude à large gammes de températures, des conductivités statiques et dynamiques des deux polymères conducteurs dérivés du carbazole différant par leurs longueurs de chaînes. Une confrontation théorie-expérience a permis d'écarter certains modèles tels que ceux des mélanges, de Kivelson, de saut par effet tunnel et de sélectionner les mieux adaptés. En particulier, en régime statique, le modèle de saut à distance variable donne des résultats cohérents aussi bien qualitativement que quantitativement dans le cas du composé obtenu par dopage du monomère à 80 ° C (matériau A). Ceci peut être attribué au fait que ce matériau présente de courtes longueurs de chaînes et serait donc plus proche, que ce soit au niveau de sa structure ou de son comportement électrique (absence de conductivité intra-chaîne) d'un semi-conducteur amorphe inorganique. L'étude en régime dynamique nous a conduit, pour les deux matériaux, à opter pour le modèle de saut au-dessus d'une barrière de potentiel dont les prévisions sont les plus proches des résultats expérimentaux. L'énergie  $W_M$  qui en est déduite est plus faible dans le cas du polymère. Des résultats obtenus sur des polybutylcarbazoles présentant des longueurs de chaînes intermédiaires et qui ne figurent pas dans ce travail, ont confirmé l'influence de celles-ci sur la conductivité.

Une étude de la faisabilité de transistors MISFET utilisant ces matériaux comme couche active, a ensuite été entreprise. Nous avons montré que des films minces de poly-N-alkylcarbazole pourraient être obtenus par évaporation sous vide d'oligomères ou par dépôt en solution du polymère dopé. Des effets de commande du courant dans le canal par la tension grille ont été observés. Ces résultats constituent la première étude de ce type sur ces matériaux.

Les prolongements de ce travail pourront être les suivants :

- pour le pont T.B.F., adjoindre des résistances de contre réaction de valeurs plus élevées ( $500\text{ G}\Omega$  et  $1000\text{ G}\Omega$ ) pour étendre la gamme de fréquences.
- développer un logiciel pour analyser plus finement les fonctions réponses.
- effectuer une étude systématique et plus approfondie des verres d'orientation en collaboration avec le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires de Lille.
- compléter les résultats obtenus sur les dérivés N substitués du polycarbazole pour d'autres longueurs de chaînes et caractériser d'autres matériaux en collaboration avec le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de Villetaneuse.
- améliorer les performances des composants en développant une technologie spécifique aux polymères conducteurs, en améliorant la stabilité du dopage (autres techniques de dopage, autres agents dopants) et en utilisant des matériaux à longueur de chaînes parfaitement définie ou des isolants organiques. Ce dernier point fera l'objet d'une collaboration avec le département L.E.S.I. au sein de L'Institut d'Electronique et de Micro-électronique du Nord.



## Résumé

Certains matériaux tels que les verres ou les polymères cristaux liquides présentent des mécanismes de relaxation diélectrique en très basse fréquence. Nous avons donc développé un dispositif de mesure, permettant la détermination de la permittivité complexe  $\epsilon^*$  ou de la fonction réponse  $\phi_p(t)$ , fonctionnant dans cette gamme ( $10^{-3}$  Hz - 1 kHz). En particulier, une méthode temporelle originale utilisant la réponse à une rampe de tension est décrite. Ce dispositif est ensuite utilisé pour caractériser un verre d'orientation constitué d'un mélange de cyano- et de chloro-adamantane. Le ralentissement de la dynamique moléculaire au voisinage de la transition vitreuse ainsi que le comportement en  $e^{-(\frac{t}{\tau})^\beta}$  de la fonction réponse sont mis en évidence.

L'utilisation des polymères conducteurs dans le domaine de l'électronique nécessite une bonne connaissance des phénomènes de transport de charge dans ces matériaux désordonnés. Nous présentons donc une étude à larges gammes de fréquences ( $10^{-3}$  Hz - 1 GHz) et de températures ( $-190$  à  $25$  °C) de la conductivité de dérivés du carbazole présentant des longueurs de chaînes différentes. Les conductivités, tant statique que dynamique, sont très différentes et sont discutées sur la base de modèles théoriques existants. Les propriétés semi-conductrices de ces matériaux permettent d'envisager la réalisation de composants électroniques "moléculaires". Nous montrons que des films minces de poly(N-alkylcarbazole) peuvent être obtenus par évaporation sous vide d'oligomères ou par dépôt en solution du polymère dopé. Ces films ont été utilisés comme couche active de transistors MISFET afin de montrer la faisabilité de tels composants. Des effets de commande du courant dans le canal par la tension grille ont été observés.

## Mots clés

- Caractérisation diélectrique
- Très basses fréquences
- Polymères conducteurs
- Carbazole
- Verre d'orientation
- Transistor MISFET
- Electronique moléculaire