



Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz)

Chenghua Liang

► To cite this version:

Chenghua Liang. Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz). Sciences de l'ingénieur [physics]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2010. Français. NNT : . tel-00596089v2

HAL Id: tel-00596089

<https://theses.hal.science/tel-00596089v2>

Submitted on 26 May 2011

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

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



Université du Littoral Côte d'Opale

École Doctorale SPI

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

En électronique

LIANG Chenghua

(Le 02 juillet 2010)

**Caractérisations électriques de polymères conducteurs
intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large
gamme de fréquence (DC à 20 GHz)**

Rapporteurs :

M. Jean-Marc ROUTOURE

Professeur, Université de Caen Basse-Normandie

Mme Valérie VIGNERAS

Professeur, ENSCBP, Institut Polytechnique de Bordeaux

Président :

M. Jean-Claude CARRU

Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale

Examineurs :

M. L.K.J. VANDAMME

Professeur, Université d'Eindhoven (Pays-Bas)

M. Jean-Luc WOJKIEWICZ

Maître de conférences, Ecole des Mines de Douai

Directeur de thèse :

M. Joël GEST

Maître de conférences, HDR, Université du Littoral Côte d'Opale

Co-directeur de thèse :

M. Gérard LEROY

Maître de conférences, Université du Littoral Côte d'Opale

*A Mes Parents,
A Lingling*

*« Nulle pierre ne peut être polie sans friction,
nul homme ne peut parfaire son expérience sans épreuve. »*
Confucius

Remerciements

Avant de valider le choix du stage de M2 Recherche, les 4 étudiants de la promo EIM 2006 (y compris moi-même), nous nous sommes mis d'accord pour que chacun puisse choisir son sujet en fonction de ses préférences. J'ai donc pu être suivi par les 2 encadrants avec lesquels je souhaitais travailler.

Ainsi mon séjour au LEMCEL a commencé, et M. Joël GEST et M. Gérard LEROY sont devenus mes responsables de stage, puis mes directeurs de thèse. Il est impossible de compter les heures passées ensemble dans la salle de manip et au bureau à discuter des résultats. Innombrables également, les choses qu'ils m'ont apprises, les situations où leur soutien m'a permis d'avancer et leurs esprits qui m'ont fait évoluer autant dans le travail qu'en dehors. De plus, leurs références de la culture française m'accompagneront tout au long de ma vie. Je profite de cette occasion pour leur adresser mes plus vifs remerciements : Merci pour tout !!

Je voudrais également exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Jean-Claude CARRU, Directeur du LEMCEL de m'avoir accueilli dans ce laboratoire, ainsi que pour son soutien constant durant ma thèse et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mme Valérie VIGNERAS, Professeur à l'ENSCBP Institut Polytechnique de Bordeaux et M. Jean-Marc ROUTOURE, Professeur à l'Université de Caen Basse-Normandie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux en acceptant de les rapporter.

Je voudrais également remercier M. L.K.J. VANDAMME, Professeur à l'Université d'Eindhoven (Pays-Bas) et M. Jean-Luc WOJKIEWICZ, Maître de Conférences à l'Ecole des Mines de Douai, d'avoir accepté d'examiner mes travaux et de participer à ce jury. Ces remerciements s'adressent plus particulièrement à M. L.K.J. VANDAMME, pour ses conseils très utiles et ses encouragements permanents depuis notre première rencontre en 2005.

Je tiens à remercier particulièrement M. Gabriel VELU, Maître de Conférences (HDR) à l'Université du Littoral Côte d'Opale, de m'avoir soutenu pendant tout mon séjour au LEMCEL depuis mon premier passage en 2005 lors d'un mini stage de M1. Sa disponibilité et ses qualités humaines ont également été un élément incontournable de ma thèse. Un grand merci à M. Ludovic BURGNIES, Maître de Conférences à l'Université du Littoral Côte d'Opale, et M. Patrick ROPA, Ingénieur de recherche au LEMCEL, pour leurs nombreux et précieux conseils et les discussions sympathiques sur des sujets divers. Merci à M. Christian LEGRAND et M. Rédouane DOUALI, Professeurs à l'Université du Littoral Côte d'Opale, pour leurs interventions constructives lors de la réalisation d'une nouvelle cellule de mesure. Je ne saurais oublier ici les permanents du Laboratoire qui ont permis que ce travail se déroule dans une bonne ambiance : Frédéric DUBOIS, Eric DUQUENOY, Didier FASQUELLE, Freddy KRASINSKI, Jean-Marc LEBLOND, Bertrand SPLINGART, Amina TACHAFINE et Nicolas TENTILLIER. Merci aussi à l'ex-thésard Manuel MASCOT et les futurs docteurs Ahmed AOIJGAL, Abderrazek KHALFALLAOUI, les 3 spécialistes de Ferroélectrique, Fehim SAHBANI le spécialiste des Cristaux Liquides, Walid GHARBI le sympathique tunisien et Liu YANG, ma chère courageuse compatriote, la seule doctorante

dans le laboratoire, elle a eu la volonté de parler le français avec moi durant tout son séjour au LEMCEL.

De plus, ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de la responsable du MEB Lucie COURCOT à Wimereux, et de toute l'équipe de la plate-forme de l'IUT de Calais, plus particulièrement Nathalie VERBRUGGHE. Je tiens à vous remercier tous.

Un clin d'œil : merci à Alain COTREZ et Sophie SUEUR, bibliothécaires à l'ULCO, qui m'ont aidé dans ma longue quête bibliographique.

Je ne peux terminer sans citer les amis du Master Recherche qui ont joué un rôle très important depuis mon arrivée en France : Yves SAMA le futur docteur à l'IEMN, bon courage ! le petit Kirikou ! Manuel MASCOT, aujourd'hui docteur et heureux papa du petit Mahel, avec qui j'ai partagé le même bureau pendant 5 ans. Les soirées, les sorties, les JNRDM etc. Ces moments que l'on a passés ensemble resteront inoubliables. Sans toi, mon séjour au LEMCEL aurait été beaucoup plus difficile. Et Grégory HOUZET, mon meilleur ami français, avec qui, en tant que binôme, j'ai commencé mon aventure en France, il sera jeune Maître de Conférences à Chambéry dès la rentrée, et il a fondé une famille très heureuse avec Céline, ma meilleure amie française, et leur petit Thomas. Précisons que j'ai eu l'honneur d'être témoin à leur merveilleux mariage, leur « l'entremetteur » et de pouvoir être le professeur de chinois du petit Thomas. Enfin, je vais dire à tous un grand merci !! « On se voit jeudi ! »

Avant le dernier merci, je n'oublierai pas d'associer à mon travail tous les amis que j'ai rencontrés et avec qui j'ai passé des moments inoubliables en France. Merci à Vincent et Liu Jia, Ren Fei et Sufen, Pan Xiang et Liu Lian, Mme et M. CHAU, Benjamin et Zhang Qian, Jean-Michel et Sabine, Gautier et Léa, Benoît et Zheng Yan, Michel et Zhang Qin, Manuel et Elodie, Grégory et Céline, M. LANGLET (Directeur de la résidence Michel Ange), M. DIEU (Prof de Badminton), M. RENAULT (Prof de Ping-pong), Zhang Lingyan, Monir, Laurent et tous ceux que j'ai pu oublier.

Enfin, un énorme merci à toute ma famille, plus particulièrement à mes chers parents pour être si formidables, ainsi qu'à ma tante pour leurs soutiens permanents, à mon beau frère cadet et à ma belle mère qui m'a profondément touché depuis que je l'ai rencontrée et dont je suis très fier. Egalement à mon beau père qui malheureusement nous a quittés trop tôt, mais avec lequel je peux ressentir sa présence au travers de la pensée de ma femme. Lingling, cette très belle et merveilleuse femme est devenue Madame LIANG le 25 Juillet 2010, 23 jours après ma soutenance (Je peux maintenant l'appeler ma FEMME !). Je tiens tout particulièrement à la remercier de tout mon cœur pour sa patience, son soutien inépuisable, son aide et ses encouragements dont j'avais fort besoin surtout dans la dernière ligne droite. Qu'elle trouve ici un témoignage de ma reconnaissance... même si aucun mot ne peut décrire toute ma gratitude.

Table des matières

INTRODUCTION	1
Chapitre I Les polymères conducteurs : Généralités	5
I.1 Introduction.....	5
I.2 Aspects généraux des polymères conducteurs.....	5
I.2.1 Découverte des polymères conducteurs intrinsèques	5
I.2.2 Dopage et structure des polymères conducteurs.....	6
I.2.3 Transport électronique dans les polymères conducteurs	7
I.3 Applications des polymères conducteurs.....	8
I.3.1 Batteries rechargeables organiques	8
I.3.2 Protection des métaux contre la corrosion.....	9
I.3.3 Diodes électroluminescentes organiques (OLED).....	9
I.3.4 Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs	10
I.3.5 Blindage électromagnétique	11
I.4 Cas de la polyaniline (PANI).....	11
I.4.1 Structure (formule chimique)	11
I.4.2 Dopage électrochimique	12
I.4.3 Elaboration du mélange de Polyaniline/Polyuréthane (PANI/PU).....	13
I.5 Percolation dans les composites de polymère conducteur.....	14
I.6 Morphologie	15
I.6.1 Observation au MEB (Microscopie à Balayage Electronique).....	16
I.6.2 Observation à l'échelle nanométrique	23
PARTIE I – CARACTERISATIONS AU 1 ^{ER} ORDRE.....	29
Chapitre II Permittivité et conductivité complexe des PCI jusqu'à 20 GHz.....	29
II.1 Introduction.....	29
II.2 Propriétés d'un milieu diélectrique.....	29
II.2.1 Les équations de Maxwell	29
II.2.2 Permittivité complexe ϵ^* et conductivité complexe σ^*	30
II.2.3 Polarisation électrique	32
II.2.4 Relaxation diélectrique	35
II.3 Techniques expérimentales de caractérisation.....	41
II.3.1 Les appareils de mesure.....	41
II.3.2 Les cellules de mesure	43
II.4 Résultats expérimentaux préalables.....	50
II.4.1 Mesures jusqu'à 1.8 GHz.....	50
II.4.2 Mesures dans la gamme (1.8 GHz – 20 GHz).....	53
II.4.3 Conclusion	55
Chapitre III Permittivité et conductivité complexe des PCI : modèle et discussions.....	59
III.1 Introduction.....	59
III.2 Modèle associant l'effet Maxwell-Wagner et la percolation.....	59
III.2.1 Introduction du modèle.....	59
III.2.2 Modèle de base	59
III.2.3 Amélioration du modèle	63
III.3 Application du modèle développé à nos composites PANI/PU	67
III.3.1 Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques.....	67
III.3.2 Signification et interprétation des paramètres d'ajustement.....	69
III.3.3 Conclusion	71
III.4 Etude du vieillissement des composites de PANI/PU	72
III.4.1 Mise en place du processus de vieillissement.....	72

III.4.2	Résultats expérimentaux	72
III.4.3	Exploitation des résultats	76
III.5	Conclusion	81
PARTIE II – CARACTERISATIONS DYNAMIQUES AU 2 ^{EME} ORDRE		83
Chapitre IV Bruit basse fréquence		83
IV.1	Introduction	83
IV.2	Généralités	83
IV.2.1	Définition	83
IV.2.2	Formalisme mathématique	83
IV.2.3	Les différents types de sources de bruit électronique	84
IV.3	Bruit à l'équilibre : le bruit thermique	86
IV.4	Bruit hors d'équilibre : le bruit en 1/f	87
IV.4.1	Définition et historique	87
IV.4.2	Relation empirique de Hooge	88
IV.5	Dispositif de mesure de bruit	89
IV.5.1	Schéma équivalent du bruit dans un matériau	89
IV.5.2	Chaîne de mesure de bruit en tension	90
IV.6	Bruit de contact (Méthode de mesure)	92
IV.6.1	Méthode TLM (Transmission Line Model)	92
IV.6.2	Méthode avec 4 pointes alignées	95
IV.6.3	Dispositif avec 4 contacts déposés à chaque coin d'un film découpé en forme de carré	97
IV.6.4	Dispositif avec 2 contacts circulaires	100
IV.7	Conclusion	106
Chapitre V Mesures de bruit en 1/f dans des composites de polyaniline / polyuréthane ..		109
V.1	Introduction	109
V.2	Précautions et mesures préalables nécessaires	109
V.2.1	Dépôt de contacts métalliques	109
V.2.2	Caractérisations électriques en continu	110
V.3	Différentes configurations de mesure de bruit en 1/f appliquées aux PCI	112
V.3.1	Configuration avec 4 contacts métalliques d'un quart de cercle déposés à chaque coin de l'échantillon carré	112
V.3.2	Configuration avec 4 pointes alignées	114
V.3.3	Configuration avec 2 contacts circulaires de rayon variable se situant au centre de la couche	117
V.3.4	Méthode TLM (Transmission Line Model)	119
V.3.5	Récapitulatif	122
V.4	Résultats et interprétation des caractérisations de bruit	123
V.4.1	Description des matériaux étudiés	124
V.4.2	Résultats de bruit	124
V.5	Modèle proposé pour expliquer les résultats dans les couches inhomogènes	126
V.5.1	Description du modèle	126
V.5.2	Contact avec rétrécissement	128
V.5.3	Contact par effet tunnel	129
V.5.4	Conclusion	129
CONCLUSION GENERALE		133
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS		135

Liste des symboles

\vec{B} [Wb/m ²]	induction magnétique
C [F]	capacité
C_0 [F]	capacité de la cellule de mesure vide
C_{us} [m ²]	paramètre caractérisé le bruit en $1/f$ d'une couche mince de surface unitaire
$C_{X,Y}(\tau)$	corrélacion entre les valeurs des deux fonctions $X(t)$ et $Y(t)$
\vec{D} [C/m ²]	déplacement électrique
\vec{E} [V/m]	champ électrique
f [Hz]	fréquence
G [S]	conductance totale
G_k [S]	conductance individuelle des îlots conducteurs (la longueur L du $k^{\text{ième}}$ îlot)
\vec{H} [A/m]	champ magnétique
I [A]	courant électrique
J [A/m ²]	densité de courant
K [m ² /Ω]	paramètre de bruit ($=C_{us}/R_{sh}$)
L [m]	longueur des îlots de PANI
L' [m]	longueur de PU restant
L_0 [m]	longueur moyenne
L_c [m]	distance critique ($= 2v_{max}/\omega_c$)
L_k [m]	longueur individuelle des îlots conducteurs (la longueur L du $k^{\text{ième}}$ îlot)
N	nombre totale
n	concentration de porteurs
\vec{P} [C/m ²]	vecteur polarisation électrique
$d\vec{p}$ [C·m]	moment dipolaire de l'élément de volume
P_∞ [C/m ²]	polarisation quasi-instantanée (temps de réponse nul)

$P_s[\text{C/m}^2]$	polarisation statique
Q	coefficient de qualité
$q[\text{C}]$	charge élémentaire ($= 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)
$Q_v[\text{C}]$	quantité de charge électrique libre dans un volume V
$R_c[\Omega]$	résistance de contact
$R_{sh}[\Omega]$	résistance carrée (ou résistance de couche)
s	écart type
$S[\text{m}^2]$	section effective
S_{ij}	coefficients de matrice S
S_X	densité spectrale de puissance associée à la grandeur X
$T[\text{K}]$	température
$\tan \delta$	facteur de dissipation diélectrique
$V[\text{V}]$	tension électrique
$v_{max}[\text{m/s}]$	vitesse maximale des charges
$Z_c[\Omega]$	impédance caractéristique d'une ligne de transmission
$Z_m[\Omega]$	impédance mesurée à l'entrée de la ligne de transmission
α	paramètre de Hooge de bruit en $1/f$ (sans dimension)
χ	susceptibilité électrique (sans dimension)
$\varepsilon[\text{F/m}]$	permittivité diélectrique
$\varepsilon^*[\text{F/m}]$	permittivité complexe
$\varepsilon''[\text{F/m}]$	partie imaginaire de la permittivité complexe
$\varepsilon'[\text{F/m}]$	partie réelle de la permittivité complexe
$\varepsilon_\infty[\text{F/m}]$	permittivité à la fréquence infinie
$\varepsilon_s[\text{F/m}]$	permittivité statique
$\varepsilon_{PANI}[\text{F/m}]$	permittivité des îlots de PANI
$\varepsilon_{PU}[\text{F/m}]$	permittivité de PU

Φ_B [Wb]	flux d'induction magnétique
Φ_D [V·m]	flux de déplacement électrique
γ [m ⁻¹]	constante de propagation d'une ligne de transmission
μ [cm ² /(V·s)]	mobilité des charges
ρ [Ω·m]	résistivité du matériau
ρ_{cont} [Ω cm ²]	résistivité surfacique des contacts
σ [S/m]	conductivité électrique
σ^* [S/m]	conductivité complexe
σ_0 [S/m]	conductivité initiale
σ_{ac} [S/m]	conductivité alternative
σ_{dc} [S/m]	conductivité statique
σ_{PANI} [S/m]	conductivité des îlots de PANI
τ	constante de temps
τ_c	constante de temps moyenne
Ω_0 [s ⁻¹]	fréquence critique ($= 2v_{max}/L_0$)
ω [s ⁻¹]	fréquence de travail
$\Re_e()$	partie réelle de ()

INTRODUCTION

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire d'Etude des Matériaux et des Composants pour l'Electronique (LEMCEL) de l'Université du Littoral Côte d'Opale dans le cadre d'une Action de Recherche Concertée d'Initiative Régional (ARCIR) intitulée « Polycond » en partenariat avec le Laboratoire Polymères Conducteurs (LPC) de l'Ecole des Mines de Douai, et le groupe Télécommunications Interférences et Compatibilité Electromagnétique (TELICE) de l'Institut d'Electronique Microélectronique et Nanotechnologies (IEMN-Université de Lille 1).

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples liées entre elles par des liaisons covalentes. Grâce à leurs diversité et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications. Ils sont largement utilisés par exemple dans l'industrie de l'emballage, dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, etc.

Depuis quelques années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. La conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs. Ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques. Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications potentielles telles que les écrans flexibles, les batteries légères, la protection contre la corrosion, les blindages électromagnétiques, etc.

Les polymères conducteurs intrinsèques ont été découverts dans les années 70 par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid [1]. En effectuant l'oxydation partielle d'un film de polyacétylène par de l'iode, ils ont mis en évidence la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur : le polyacétylène. En 2000, le prix Nobel de chimie fut attribué à ces trois chercheurs pour cette découverte révolutionnaire et le développement de ce matériau.

L'objectif général de ce travail est d'accroître les connaissances fondamentales des Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI) afin d'améliorer leurs propriétés électriques pour la conception de blindages électromagnétiques. Actuellement, les problèmes de compatibilité électromagnétique (CEM) prennent une place de plus en plus importante, avec l'accroissement de l'utilisation de boîtiers plastiques pour les équipements électroniques. Contrairement aux métaux généralement utilisés pour les applications CEM, les matériaux plastiques montrent de nombreux avantages : bas coûts de production, légèreté, souplesse dans les formes voulues et processus de fabrication simple. Toutefois, à cause de leur propriété isolante, ces boîtiers plastiques n'empêchent pas les interférences électromagnétiques. De plus, les nouvelles directives européennes obligent les industriels à mettre en conformité leur produit en matière de compatibilité électromagnétique (immunité et émission). Dans cette optique, les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) semblent être de bons candidats pour allier à la fois les propriétés mécaniques des plastiques et les propriétés électriques des métaux. Parmi les polymères conducteurs existants, la polyaniline semble être très intéressante pour obtenir le meilleur compromis entre la stabilité, la conductivité et le bas coût [2 3].

Afin de maîtriser le matériau polymère conducteur, il est nécessaire d'avoir une bonne compréhension des paramètres qui gouvernent les mécanismes de transport. Ces paramètres

dépendent directement du mode d'élaboration des composites conducteurs qui induit des morphologies différentes et un désordre plus ou moins grand à l'échelle microscopique.

Ce travail se concentre principalement sur des caractérisations électriques des composites du polymère conducteur polyaniline/polyuréthane (PANI/PU). Ces composites ont été élaborés au laboratoire des polymères conducteurs de l'école des mines de Douai.

Le manuscrit est composé de 5 chapitres réunis en deux grandes parties distinctes selon le type de caractérisation.

Le **premier chapitre** porte sur des généralités relatives aux polymères conducteurs et en particulier à la polyaniline. Une première étude expérimentale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la morphologie de composites PANI/PU est montrée. Cette étude est importante car elle permet de mieux comprendre et interpréter les résultats issus des caractérisations électriques.

La première partie de ce travail qui est composée des **chapitres II et III** est consacrée à des caractérisations électriques au 1^{er} ordre. Plus précisément, il s'agit de mesures de conductivité et de permittivité en fonction de la fréquence sur des composites de PANI/PU de faibles concentrations (0.5%, 1% et 5% de PANI dans le mélange). Trois bancs de mesure et cellules adaptées sont développés et utilisés pour couvrir la gamme de fréquence du continu à 20 GHz. Nos résultats expérimentaux sont ensuite comparés à ceux obtenus par un modèle théorique que nous avons conçu à partir d'un modèle initialement établi par A. N. Papathanassiou *et al.* [4]. Enfin nous terminons cette première partie par une étude du vieillissement prématuré de nos matériaux en utilisant un processus thermique.

La deuxième partie du travail qui est composée des **chapitres IV et V** est consacrée à des caractérisations au 2^{ème} ordre. Il s'agit ici d'effectuer une étude du bruit basse fréquence sur les composites de PANI/PU de concentration élevée (5%, 10%, 20%, 50% et 100%). Pour cette étude expérimentale nous avons été amené à mettre en place des méthodes de mesure utilisant des configurations spécifiques. Ces méthodes permettent de s'affranchir du bruit des contacts et de déterminer le bruit propre au polymère. Enfin, nous proposons un modèle basé sur la morphologie des polymères de type « spaghetti » pour expliquer les valeurs de bruit obtenues.

-
- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid, *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene* Phys. Rev. Lett. 39, 1098–1101 (1977)
 - [2] Alexander Pud, Nikolay Ogurtsov, Alexander Korzhenko, Galina Shapoval, *Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers* Progress in Polymer Science Volume 28, Issue 12, (2003), pp. 1701-1753
 - [3] Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, Joong Hee Lee, *Progress in preparation, processing and applications of polyaniline* Progress in Polymer Science Volume 34, Issue 8, (2009), pp. 783-810
 - [4] A. N. Papathanassiou, I. Sakellis, J. Grammatikakis, *Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks* Appl. Phys. Lett. 91, 122911 (2007)

Chapitre I Les polymères conducteurs : Généralités

I.1 Introduction

Nous commençons ce chapitre par une description générale des polymères conducteurs. Nous montrons quelques exemples de polymères conducteurs existants actuellement. Une attention particulière est apportée au matériau étudié pendant cette thèse à savoir la polyaniline. Nous présentons également un état de l'art concernant leurs applications, leurs propriétés électriques, le principe de conduction, le dopage etc.

La suite de ce chapitre est consacrée à une étude morphologique de nos échantillons composites Polyaniline / Polyuréthane. La structure de nos échantillons est comparée à celles obtenues dans la littérature. L'étude morphologique fait apparaître un réseau désordonné formé de chaînes conductrices et comparable à un plat de « spaghetti ». Cette morphologie joue un rôle important sur les caractéristiques électriques et de bruit basse fréquence présentées dans les chapitres suivants.

I.2 Aspects généraux des polymères conducteurs

Les matières plastiques ou en langage de chimie « les polymères » sont des éléments constitués de macromolécules elles-mêmes constituées de nombreux enchaînements répétés d'un même motif, c'est-à-dire le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. A la différence des matériaux conducteurs, les polymères ne peuvent pas conduire le courant électrique, mais peuvent être utilisés comme isolants ou diélectriques. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes. Parmi les polymères on trouve :

- (i) Les thermoplastiques qui ont la propriété de devenir malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en œuvre,
- (ii) Les thermodurcissables qui ont la propriété de durcir sous l'action de la chaleur ou par ajout d'un additif,
- (iii) Les élastomères qui ont la propriété de se déformer de manière réversible.

I.2.1 Découverte des polymères conducteurs intrinsèques

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymère conducteur ».

Les premiers polymères conducteurs ont été élaborés par l'ajout de charges conductrices extérieures telles que des poudres ou des fibres métalliques ou encore du noir de carbone dans une matrice de polymère isolant « dit hôte ». La conductivité est assurée par un phénomène de percolation de ces charges conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil. Toutefois, pour obtenir une bonne conductivité, le taux de charge doit généralement dépasser 30% de la masse totale, et la diminution du taux de polymère hôte entraîne une dégradation des propriétés mécaniques des composites.

C'est en 1974 que le chimiste Hideki Shirakawa, de la Tokyo Metropolitan University au Japon, a découvert par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI). Il s'agissait d'un film de polyacétylène (PAC) de couleur argentée. Pour polymériser son matériau, Hideki Shirakawa avait utilisé une quantité mille fois trop importante de catalyseur. Suite à cette expérience est née une étroite collaboration entre Hideki Shirakawa, le chimiste Alan G. MacDiarmid et le physicien A. J. Heeger de l'université de Pennsylvanie aux Etats-Unis. Ensemble, ils ont travaillé sur la synthèse des PCI. En 1977, ils ont réussi à augmenter la conductivité du PAC dopé de 11 ordres de grandeur (de l'ordre de 10^{-9} S/cm à 10^2 S/cm)

[1]. Par la suite une cascade de travaux scientifiques, dont une maladresse de manipulation faisait l'origine, a abouti 26 ans plus tard en 2000, à l'attribution à ces 3 chercheurs du prix Nobel de chimie.

I.2.2 Dopage et structure des polymères conducteurs

Tous les PCI sont réalisés à partir de matériaux polymères conjugués. Il s'agit de polymères qui ont la particularité de se présenter sous la forme de molécules reliées ensemble par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles. Ceci permet d'avoir, tout au long de la chaîne moléculaire, une légère délocalisation des charges qui assurent ces liaisons conjuguées. Dans cet état, les PCI ont des propriétés qui se rapprochent de celles d'un semi-conducteur. Pour le rendre conducteur, il est nécessaire d'effectuer un dopage sous la forme d'une oxydation ou d'une réduction. Ce terme « dopage » est emprunté de la physique des semi-conducteurs, bien que le dopage des polymères conducteurs intrinsèques présente une nature chimique totalement différente. L'effet du dopage est d'accentuer très fortement la délocalisation des charges électroniques. La structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par sauts des charges le long de la chaîne carbonée et le polymère devient conducteur.

Parmi tous les PCI, la conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de 10^7 S/m ce qui est comparable à celle du cuivre (5.7×10^7 S/m). Ce record a été atteint avec du PAc par N. Theophilou *et al.* en 1987 [2], puis par Jun Tsukamoto *et al.* en 1990 [3]. Malgré sa forte conductivité, le PAc n'est pas un bon candidat pour concurrencer les métaux. Les caractéristiques chimiques qui lui ont donné sa conductivité électrique sont malheureusement responsables de son instabilité à l'oxygène de l'air.

A la suite de ces premiers travaux effectués sur le PAc, les recherches se sont orientées sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables en atmosphère ambiante. Rapidement, d'autres polymères conjugués ont pris la relève : le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI). Malheureusement ces nouveaux systèmes n'atteignaient jamais la conductivité électrique du PAc dopé. Au cours de ces deux dernières décennies, les efforts de recherche ont porté :

- (i). d'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre (solubilité en particulier), ainsi que l'amélioration de la tenue au vieillissement,
- (ii). d'autre part sur la compréhension des mécanismes fondamentaux de transport dans les polymères conjugués au sens large.

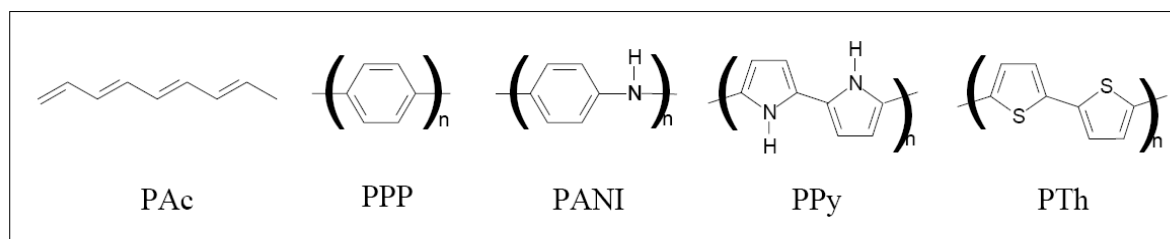


Figure I-1 Formule topologique de principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué.

Les principaux PCI stables à l'ambiante sont le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI) (*cf.* Figure I-1). Parmi eux, la polyaniline semble être le meilleur candidat étant donné la forte stabilité chimique, le bas

coût de monomère aniline, les nombreux dopages potentiels existant pour faciliter la mise en œuvre [4 à 8] et la facilité de contrôler la conductivité par le taux de dopage. Dans la figure I-2, nous montrons les valeurs de conductivité électrique des principaux PCI en fonction de la procédure de dopage. Toutes ces valeurs sont issues de la littérature. A des fins de comparaisons est indiquée également la conductivité de matériaux plus « classiques » allant de l'isolant au conducteur en passant par le semi-conducteur.

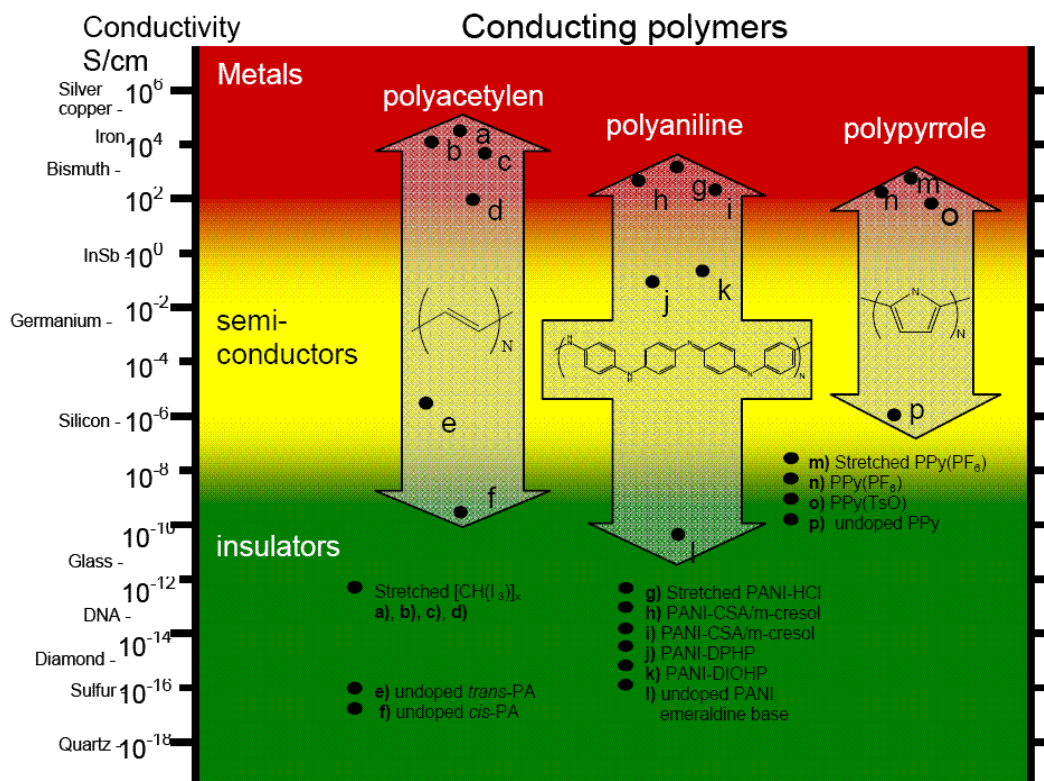


Figure I-2 Conductivité électrique de divers PCI (en fonction de la procédure de dopage) et de matériaux classiques [9].

I.2.3 Transport électronique dans les polymères conducteurs

Du point de vue phénoménologique, le comportement électronique des polymères conducteurs se situe généralement entre celui des métaux et celui des semi-conducteurs. Dans les métaux, lorsque la température augmente le nombre de collisions des porteurs de charge augmente, le nombre de porteurs reste constant, et la conductivité diminue. Au contraire dans les semi-conducteurs, l'excitation thermique permet de libérer les porteurs de charge. Leur nombre décroît exponentiellement vers les basses températures, ce qui provoque une baisse exponentielle de la conductivité. Concernant la plupart des polymères conducteurs, la conductivité décroît également lorsque la température diminue, mais de façon plus lente qu'une exponentielle comme le montre par exemple la polyaniline. Notons que le nombre de porteurs reste, en première approximation, sensiblement indépendant de la température [10].

Afin de mieux comprendre les particularités du mécanisme de transport, différents modèles ont été proposés :

- (i) Le modèle « Charging Energy Limited Tunneling » (CELT) [11] : Certains polymères conducteurs peuvent être comparés à des métaux granulaires constitués de particules métalliques dispersées dans un diélectrique. Ce modèle permet de décrire la conductivité de ce genre de système.
- (ii) Le modèle de Mott (appelé aussi « Variable Range Hopping ») [12] : Selon N. Mott, l'auteur de cette théorie, dans les matériaux désordonnés lorsque la

localisation des états électroniques se situe autour du niveau de Fermi, la conduction électrique à basse température est dominée par des sauts de charge à distance variable.

- (iii) Le modèle quasi-unidimensionnel [13] : Le matériau est considéré constitué par l'assemblage en parallèle des chaînes de polymère où la conduction ne peut se faire que dans une seule direction. De ce fait, la conductivité macroscopique totale dépend des processus de sauts inter-chaîne.

I.3 Applications des polymères conducteurs

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles. Même si du point de vue électrique les performances du PAC restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours.

I.3.1 Batteries rechargeables organiques [14 16]

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries [15]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la figure I-3. Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions Li^+ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion Li^+ redevient du lithium et se dépose sur Li/Al. La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg. [16]

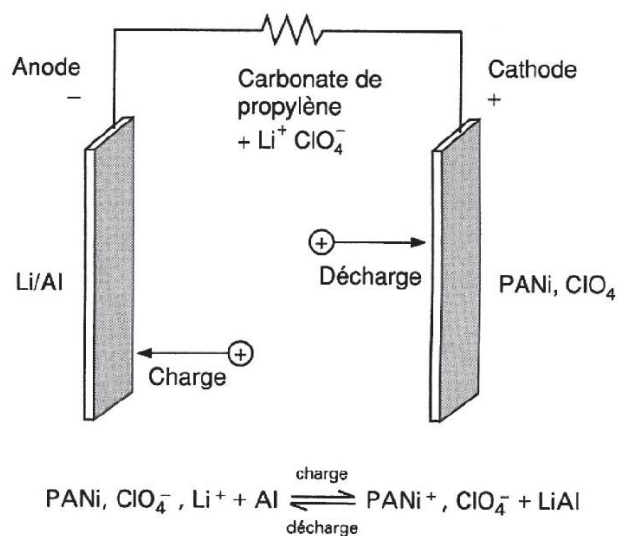


Figure I-3 Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone [16].

I.3.2 Protection des métaux contre la corrosion [17 18]

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure I-4.

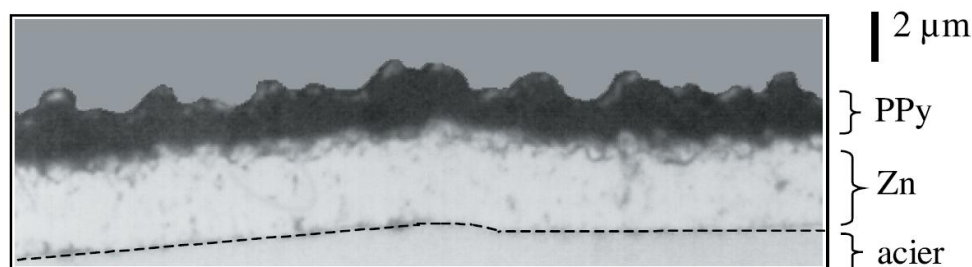


Figure I-4 Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier [18].

I.3.3 Diodes électroluminescentes organiques (OLED) [10 19]

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la figure I-5, elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.

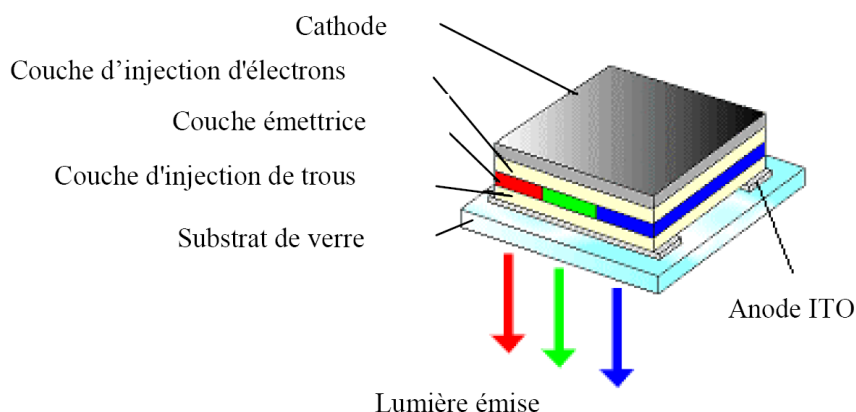


Figure I-5 Schéma d'une cellule typique de l'OLED [10].

Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas [20 21]. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (cf. Figure I-6).



Figure I-6 Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible [20].

I.3.4 Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs [22 23]

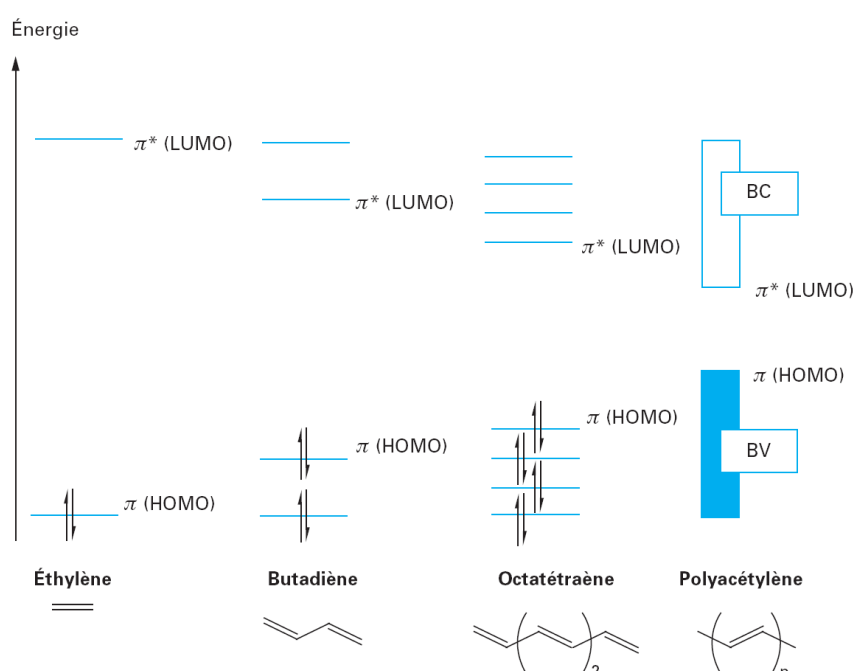


Figure I-7 Diagramme des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) [23].

A l'inverse de la diode électroluminescente, le principe de la cellule photovoltaïque consiste à convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Généralement, lorsqu'un semi-conducteur minéral reçoit un rayonnement solaire, les photons génèrent des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas des polymères semi-conducteurs, c'est plus complexe. Ce phénomène fait intervenir les différentes orbitales moléculaires des polymères. Les électrons peuvent être excités par des photons en passant de la haute orbitale moléculaire occupée (en anglais : HOMO *Highest Occupied Molecular Orbital*) à la basse orbitale moléculaire inoccupée (en anglais : LUMO *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Ces orbitales jouent respectivement le rôle similaire de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans un semi-conducteur inorganique. La figure I-7 illustre la structure de bande du polyacétylène comparée à des composés modèles appropriés. Complètement à gauche, le schéma montre qualitativement la bande HOMO et la bande LUMO de l'éthylène ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$). En comparaison, le butadiène ($\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$) et l'octatétraène composés de motifs (-CH=CH-) amènent plus d'orbitales moléculaires et

conduisent à des niveaux d'énergie discrets. Enfin le polyacétylène constitué d'un nombre infini de motifs ($-\text{CH}=\text{CH}-$), fait apparaître un nombre infini de niveaux discrets qui se confondent et engendrent deux bandes d'énergie séparées. [23].

I.3.5 Blindage électromagnétique [24 25]

La multiplication d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de réaliser des blindages de protection contre les interférences électromagnétiques. Cette fonction est généralement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants. De plus, les blindages métalliques sont peu flexibles et surtout ont une masse assez élevée. Les polymères conducteurs peuvent présenter une bonne conductivité et une bonne permittivité électrique tout en possédant des propriétés mécaniques intéressantes. Ils peuvent de ce fait répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion.

On peut également citer d'autres applications en cours de développement comme par exemple, les OFET (Transistors à effet de champ organique) [26], les supercondensateurs [27] ou encore les capteurs de gaz [28] etc. Ces matériaux innovants qui combinent à la fois les propriétés du plastique classique et celles du métal ont déjà ouvert la voie à une multitude d'applications et s'introduisent peu à peu dans notre vie quotidienne. La volonté d'Alfred Nobel est bien respectée : « la recherche récompensée ne restera pas confinée dans les laboratoires. »

I.4 Cas de la polyaniline (PANI)

I.4.1 Structure (formule chimique)

Les polyanilines ont été découvertes il y a plus d'un siècle et étaient connues sous le nom de noir d'aniline [29]. La formule chimique de l'aniline est donnée dans la figure I-8.

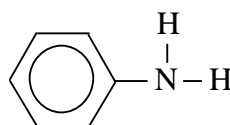


Figure I-8 Formule chimique du monomère d'aniline $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$.

Les recherches sur la PANI ont pris une nouvelle dimension dans les années 80. En 1985, Mac Diarmid *et al* [30] ont montré que le sel d'éméraldine de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes. Le nom de PANI est donné pour une famille de polymères conducteurs, sa structure générale est montrée dans la figure I-9.

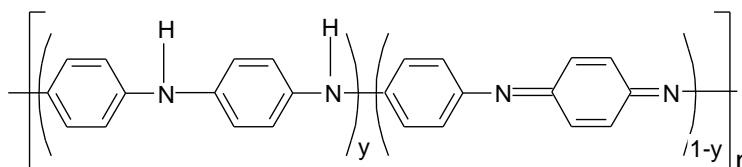


Figure I-9 Formule générale de la polyaniline.

Dans cette formule chimique, l'indice n exprime le degré de polymérisation, et l'indice $(1-y)$ exprime l'état d'oxydation. En fonction de la valeur de y , on peut trouver 3 cas différents :

- (i) $(1-y) = 0$, la réduction de la chaîne moléculaire est totale, cela devient la leucoéméraldine (cf. Figure I-10) ;
- (ii) $(1-y) = 0.5$, la chaîne est réduite de moitié, on l'appelle l'éméraldine base (cf. Figure I-11) ;
- (iii) $(1-y) = 1$, on obtient de la pernigraniline avec des chaînes totalement oxydées (cf. Figure I-12).

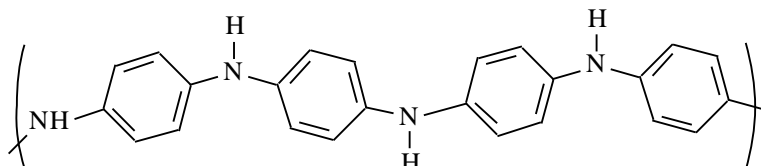


Figure I-10 Leucoéméraldine.

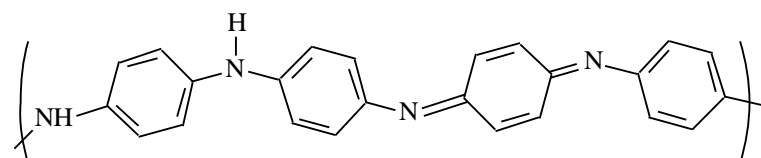


Figure I-11 Eméraldine base.

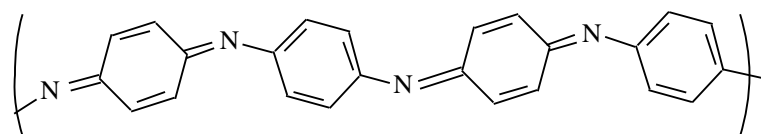


Figure I-12 Pernigraniline.

Parmi ces 3 structures, l'éméraldine base est la seule à être stable dans l'air et peut être conservée longtemps sans modification significative de ses propriétés. La PANI est différente des autres polymères conducteurs dans le sens où elle présente non seulement des liaisons π dans le cycle aromatique, mais également en dehors du cycle par interactions avec un atome d'azote. Par ailleurs, pour l'éméraldine base, les interactions sont relativement fortes entre les groupes d'imine et d'amine. Ce phénomène explique la difficulté de la transformation de ce polymère dans la forme basique. Les liaisons conjuguées et d'hydrogène causent non seulement l'insolubilité dans les solvants communs mais aussi l'infusibilité. Malgré tout, la dissolution partielle est possible quand l'interaction entre le solvant et la liaison hydrogène-polymère remplace l'interaction entre les chaînes [31]. Les solvants généralement utilisés sont le N-Méthyl-2-Pyrrolidinone, le morpholine, le tétraméthylurea, le m-cresol et le diaminocyclohexane etc.

I.4.2 Dopage électrochimique

Sous sa forme basique sans dopage, la PANI a une conductivité inférieure à 10^{-4} S/m. Cette conductivité faible est due à sa bande d'énergie élevée (3.8 eV) entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Pour obtenir une délocalisation de charge, la PANI, comme les autres polymères conducteurs intrinsèques, doit être dopée. Dans le cas de la PANI, le dopage acido-basique peut être appliqué à l'éméraldine base. Cela se réalise à l'aide de l'acide

de Bronsted ou de l'acide de Lewis [32]. L'oxydation partielle de l'éméraldine base conduit à la formation du sel d'éméraldine conducteur. Dans ce processus, les groupes d'imine sont protonnés par un acide et simultanément les anions sont incorporés dans le système de polymères. Les interactions entre les charges positives et les électrons π peuvent créer une distribution de charge uniforme [33], « polaron lattice » en anglais. Le niveau de protonation se limite à 0.5 pour l'éméraldine base qui contient 50% de liaison d'imine (*cf.* Figure I-11).

Tout d'abord, la PANI a été dopée par des acides comme : HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$..., la conductivité peut atteindre 100 S/m. Un grand progrès a été réalisé par Cao *et al* [34] en utilisant les acides organiques fonctionnalisés. La présence d'anions massifs sépare les chaînes moléculaires de polymère et diminue l'interaction entre les chaînes afin de rendre les polymères solubles.

I.4.3 Elaboration du mélange de Polyaniline/Polyuréthane (PANI/PU)

Dans ce travail, la synthèse de PANI a été réalisée dans le laboratoire de chimie de l'école des mines de Douai (LPC). L'éméraldine base est entièrement protonnée par l'acide camphor-10-sulfonique (CSA) dans un rapport moléculaire de 50%. La formule chimique de CSA est montrée dans la figure I-13. L'acide dichloro-acétique est utilisé comme le solvant avec une concentration massique de 2.85% de PANI.

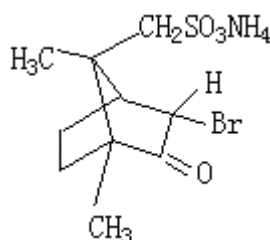


Figure I-13 Formule chimique de l'acide camphor-10-sulfonique (CSA).

La PANI n'a pas de bonnes propriétés mécaniques à l'état pur. Pour pallier à cet inconvénient, une des solutions est de mélanger la PANI à un autre polymère qui possède de bonnes propriétés mécaniques. Dans notre cas, la PANI a été mélangée à un thermoplastique polyether-polyuréthane (Elastollan 117, BASF) qui est aussi soluble dans l'acide dichloro-acétique. Il est donc facile de réaliser des composites par co-dissolution avec un contrôle précis de la fraction massique de PANI dans le mélange (*cf.* Figure I-14). Le solvant est ensuite déposé sur des substrats différents comme du PVC, du Téflon, de la céramique par la voie sol-gel et aussi sur de la fibre de verre. L'évaporation du solvant se fait d'abord sous une lampe infrarouge à 60°C puis dans le vide à la même température. Les films présentent de bonnes propriétés mécaniques de flexibilité, d'élasticité, etc. Dans la figure I-15, nous montrons la photo d'un film de PANI/PU qui contient 0.5% de PANI dans le mélange.

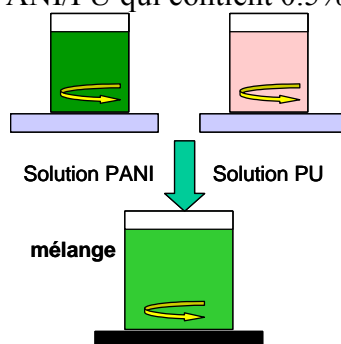


Figure I-14 Illustration du processus de mélange des deux solutions (PANI et PU dans l'acide dichloro-acétique).



Figure I-15 Film de PANI/PU (avec 0.5% de PANI dans le mélange).

I.5 Percolation dans les composites de polymère conducteur

La théorie de percolation a été introduite en 1957 par les mathématiciens Broadbent et Hammersley [35] qui étudiaient le problème du passage d'un fluide dans un filtre poreux. Quand le fluide peut traverser complètement le filtre d'un côté à l'autre, le parcours du fluide est appelé « chemin de percolation ». Dans le cas des polymères conducteurs extrinsèques ou intrinsèques, il existe un seuil critique au-dessus duquel la conductivité continue augmente brutalement, on l'appelle le seuil de percolation. Un exemple est montré dans la figure I-16.

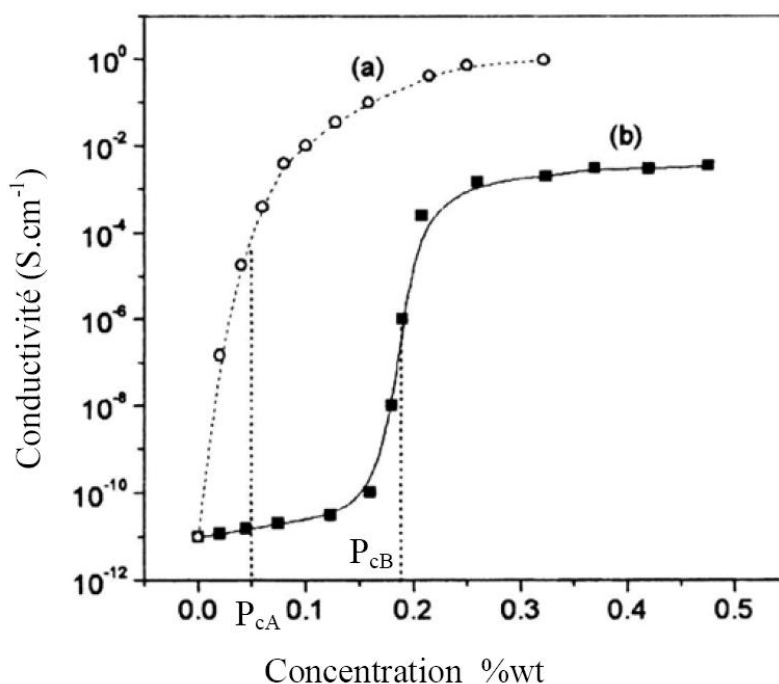


Figure I-16 Conductivité en fonction de la concentration du composite : la courbe notée (a) montre la valeur de la PANI/Polyamide-11 et la courbe (b) celle de Carbone/Polyéthylène téréphtalate [36].

De manière générale, la valeur du seuil de percolation peut varier en fonction du type d'élément ajouté, de la forme de cet élément et plus particulièrement de son rapport longueur / largeur [37 à 39]. Par exemple, pour un même élément apporté, on peut trouver des seuils de percolation plus faibles pour des fibres conductrices longues et fines que pour des sphères conductrices.

La caractéristique de la conductivité en fonction de la concentration du dopant peut être décrite par la relation [40] :

$$\sigma(p) = \sigma_0 (p - p_c)^t$$

où $\sigma(p)$ est la conductivité effective du mélange avec une concentration p de charges ajoutées, σ_0 la conductivité des charges incluses, p_c la fraction critique (le seuil de percolation) qui indique le minimum de quantité de charges pour créer un chemin continu de conduction et t l'exposant critique qui donne une idée sur la vitesse de l'augmentation de la conductivité autour du seuil de percolation.

Concernant nos composites de PANI/PU, un très faible seuil de percolation a été observé. Le rapport massique est inférieur à 0.2% et la valeur maximale de la conductivité est de l'ordre de 10^4 S/m [40] (cf. Figure I-17).

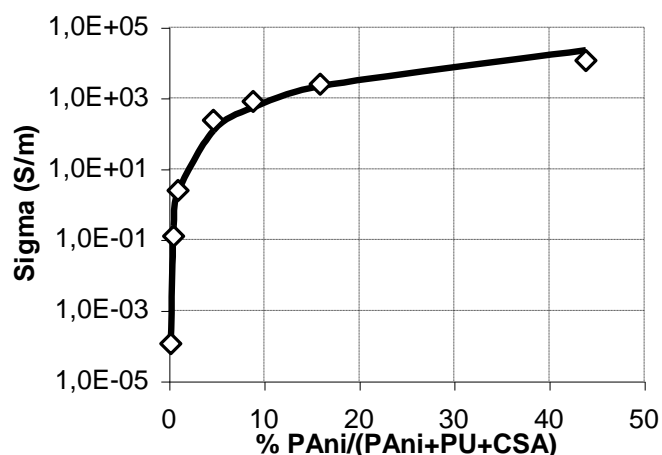


Figure I-17 Conductivité en fonction de la concentration massique de PANI [40].

L'objectif visé dans la fabrication de polymères conducteurs est de trouver une solution de compromis entre la performance des propriétés mécaniques (celle de la matrice hôte) et celle des propriétés électriques. Un système possédant un seuil de percolation faible permet d'utiliser une faible dose des éléments conducteurs pour atteindre cet objectif.

I.6 Morphologie

L'observation des matériaux à l'échelle micrométrique et nanométrique peut nous aider à mieux comprendre ses propriétés mécaniques et électriques. Pour ces études morphologiques, on peut utiliser principalement deux types d'appareil :

- (i) Le Microscope à Balayage Electronique (MEB) dont la résolution est de l'ordre de la dizaine de nanomètre,
- (ii) Le Microscope électronique en transmission (MET) ou à Force Atomique (AFM) permet d'atteindre des détails de quelques dixièmes de nanomètres.

Dans cette partie, nous nous focalisons essentiellement sur l'étude de la polyaniline.

I.6.1 Observation au MEB (Microscopie à Balayage Electronique)

La microscopie à balayage électronique donne une bonne résolution jusqu'à l'échelle du micromètre ou de la centaine de nanomètre. Elle est souvent utilisée dans de nombreux articles pour étudier la morphologie de la polyaniline [41 à 50]. Les résultats des observations au MEB font apparaître différentes formes de structures : sphériques (*cf.* Figure I-18), cylindriques (*cf.* Figure I-19), hexagonales (*cf.* Figure I-20), ou confondues avec la matrice hôte (*cf.* Figure I-21). Mais dans la plupart des cas, on trouve une structure de type réseau interpénétré (*cf.* Figure I-22). Les études montrent que les paramètres électriques et mécaniques sont sensibles à la forme de ces microstructures. Il est donc important de les étudier. Les différences de morphologie visibles à cette échelle proviennent des différents paramètres utilisés lors de la préparation de la solution comme par exemple les procédures de polymérisation, le mode de séchage, les solvants utilisés, ou encore le type de polymère hôte. Ces procédés technologiques totalement différents engendrent des résultats dispersés de la conductivité, de la permittivité, de l'élasticité, etc.

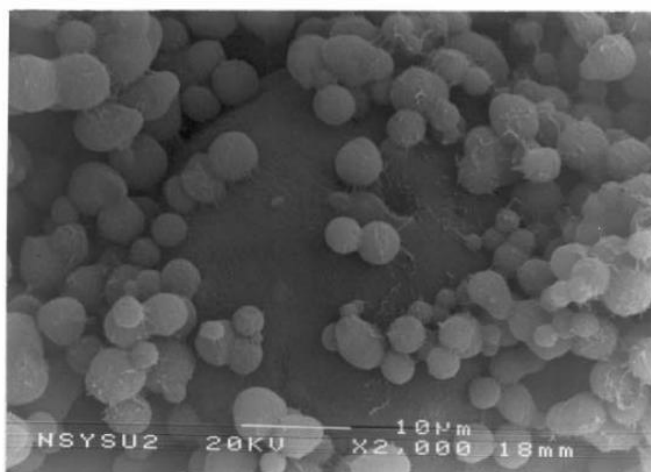


Figure I-18 PANI(MSA)/P4VP(MSA)-50/50 [47] : structure sphérique.

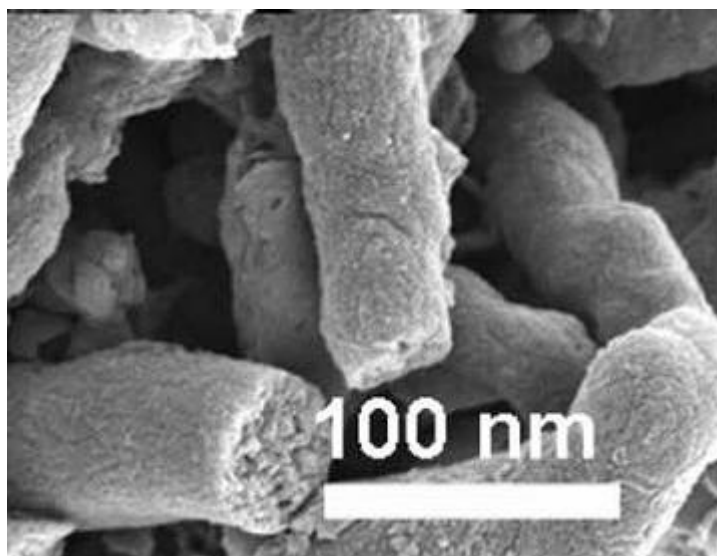


Figure I-19 PANI(N-phenyl-1,4-phenylenediamine (4-PPD)) [44] : structure cylindrique.

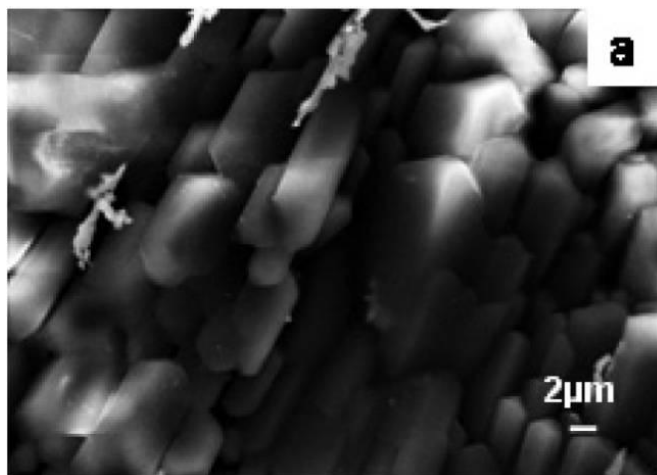


Figure I-20 PANI(CSA) déposée par sol-gel [42] : structure hexagonale.

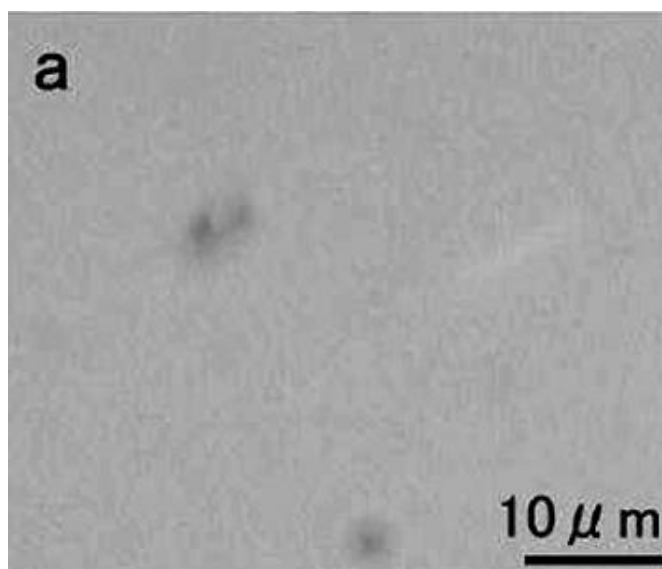


Figure I-21 PANI/PU (20/80, v/v) [49] : structure confondue à la matrice hôte.

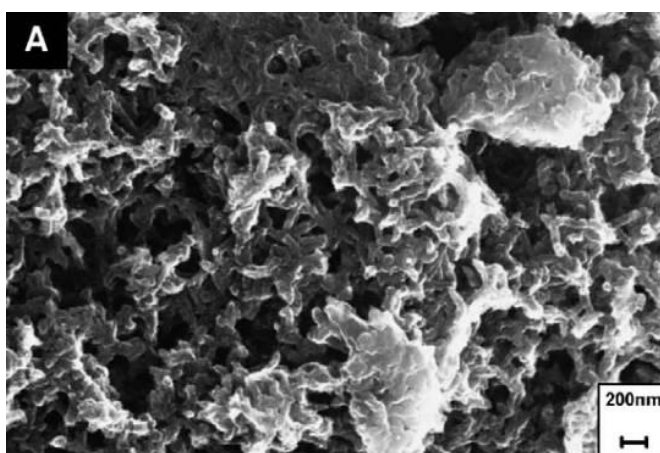


Figure I-22 PANI(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA)) synthétisée par la polymérisation oxydative [50] : structure de type réseau interpénétré.

Dans le cadre de ce travail, nous avons élaboré 2 séries d'échantillons réalisés à partir de polyaniline mélangée à du polyuréthane :

- (i) 3 échantillons de 0.5%, 1% et 5% de PANI déposés sur de la fibre de verre et un échantillon de PU pur. Pour ces échantillons, les compositions de PANI/PU sont toutes proches du seuil de percolation (rapport massique de 0.2%). L'objectif visé est de mesurer la permittivité complexe de ces polymères dans une large gamme de fréquence (cf. Partie 1 : Caractérisations au 1^{er} ordre).
- (ii) Une dizaine d'échantillons de 5%, 10%, 20%, 50% et 100% de PANI déposés par la voie sol-gel en film libre ou sur différents substrats comme du PVC, de la céramique ou du Téflon. Leur conductivité varie entre 10^2 S/m et 10^4 S/m. L'objectif visé sur ces échantillons est d'effectuer une caractérisation en bruit électronique et de confronter les résultats obtenus à la morphologie des polymères (cf. Partie 2 : Caractérisations dynamiques au 2^{ème} ordre).

Nous montrons dans ce qui suit les résultats des analyses obtenus par MEB sur ces échantillons.

I.6.1.1 Morphologie des échantillons déposés sur de la fibre de verre.

Ces échantillons ont été obtenus en trempant directement de la fibre de verre très poreuse dans la solution de PANI/PU. Ensuite on procède à un séchage d'abord sous une lampe infrarouge à une température de 60°C puis dans le vide à la même température afin de faire évaporer les solvants.

Sur la figure I-23 est montrée la morphologie du PU pur. Elle nous montre une surface assez homogène avec des grains de 3 à 4 μm (diamètre moyen) tous collés les uns aux autres avec des joints de grains quasi inexistant. Lorsqu'on ajoute un peu de PANI (0,5% en rapport massique), la morphologie générale ne change pas significativement, même si on commence à apercevoir des petits bâtonnets dans les joints de grains (cf. Figure I-24). La quantité de petits bâtonnets augmente avec le taux de PANI alors que les joints de grains deviennent de moins en moins visibles (cf. Figure I-25 et Figure I-26). Concernant l'échantillon le plus dopé (5% en rapport massique), on peut observer une grande quantité de petits îlots dispersés sur toute la surface.

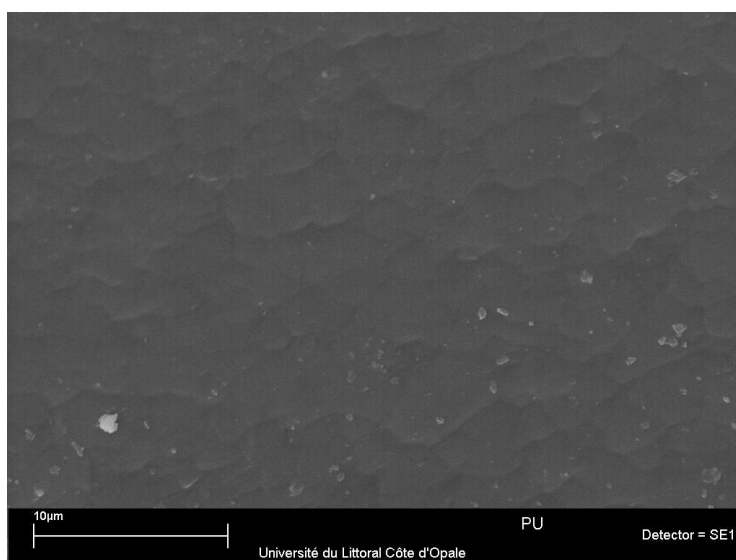


Figure I-23 Morphologie de PU pur.

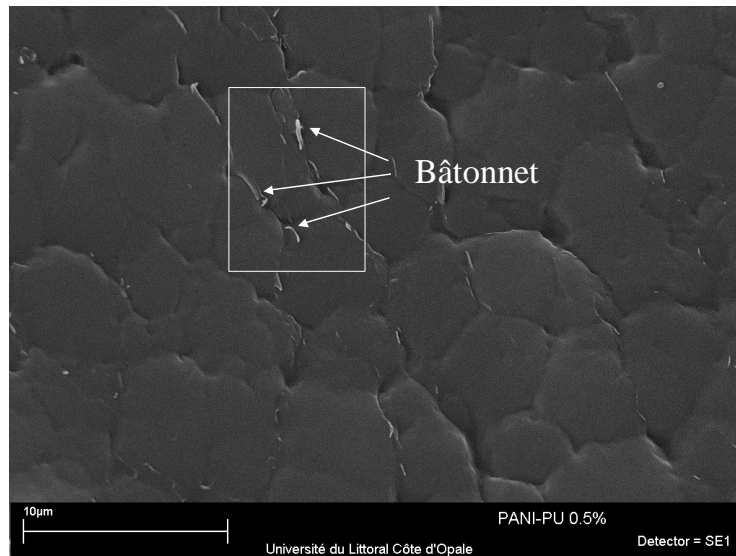


Figure I-24 Morphologie de PANI/PU (0.5%) déposé sur de la fibre de verre.

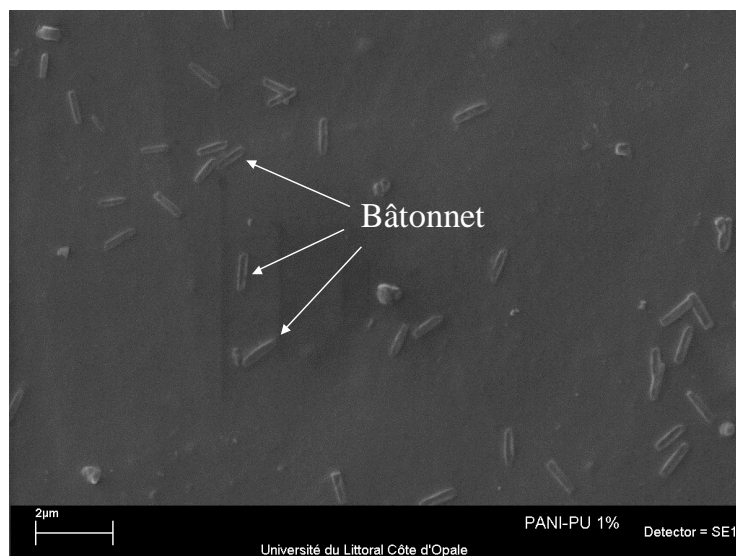


Figure I-25 Morphologie de PANI/PU (1%) déposé sur de la fibre de verre.

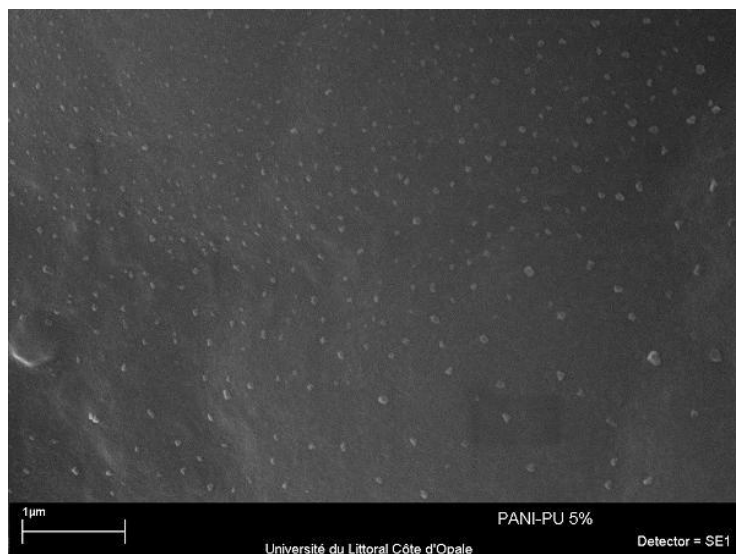


Figure I-26 Morphologie de PANI/PU (5%) déposé sur de la fibre de verre.

I.6.1.2 Morphologie des échantillons déposés sur substrat

La 1^{ère} série d'échantillons a été réalisée en mélangeant la solution de PANI/PU à de la fibre de verre. Pour la 2^{ème} série, la solution PANI/PU a été déposée par voie sol-gel en film libre ou sur des substrats différents comme le PVC, la céramique ou encore le Téflon.

Nous montrons, dans la figure I-27, la morphologie de l'échantillon de PANI/PU en film libre de rapport massique de 5%. Contrairement à l'échantillon de même rapport massique mais mélangé à de la fibre de verre (*cf.* Figure I-26), on peut observer ici une structure très différente composée de petits bâtonnets qui occupent complètement l'espace. Les bâtonnets présentent différentes tailles et ne semblent pas avoir d'orientation particulière. Quand on augmente le taux de PANI (10% : Figure I-28, 20% : Figure I-29, 50% : Figure I-30, 100% : Figure I-31), on constate que le seul changement visible est la taille moyenne des bâtonnets qui devient de plus en plus fine. A partir d'un taux de PANI de 50%, le matériau devient plus dense et les bâtonnets sont de plus en plus aplatis. La PANI pure (100%) montre une morphologie totalement amorphe. On ne voit ni de structure de grain ni de bâtonnet. A la limite de la résolution du MEB, on peut toutefois observer la formation de fils. Ces fils ont approximativement tous la même orientation et se touchent pour créer un réseau continu (*cf.* Figure I-31 les traces en pointillé servent à faciliter l'observation). Le diamètre des fils est estimé, en première approximation, à quelques dizaines de nanomètres.

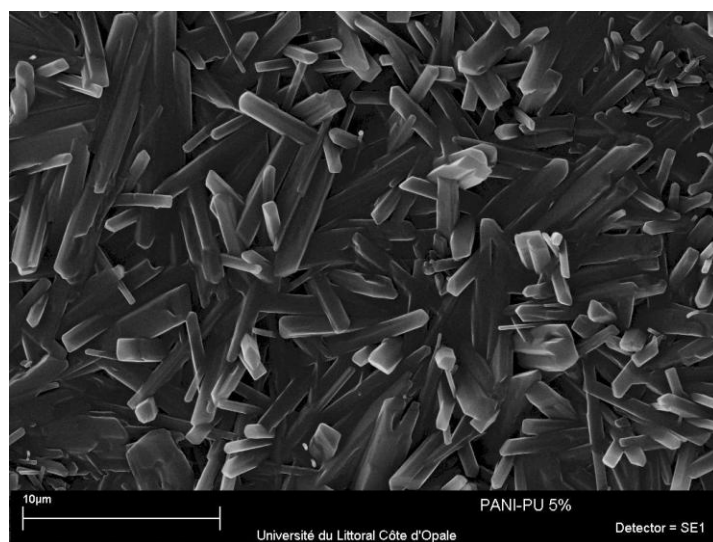


Figure I-27 Morphologie de PANI/PU (5%) déposé par la voie sol-gel.

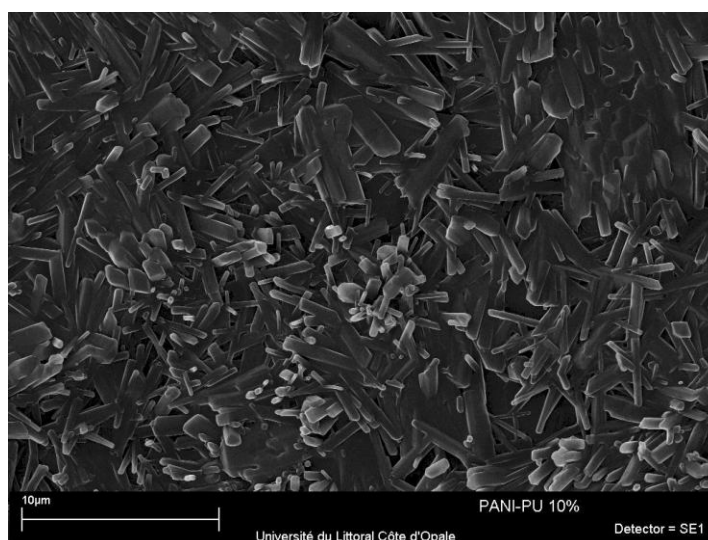


Figure I-28 Morphologie de PANI/PU (10%) déposé par voie sol-gel.

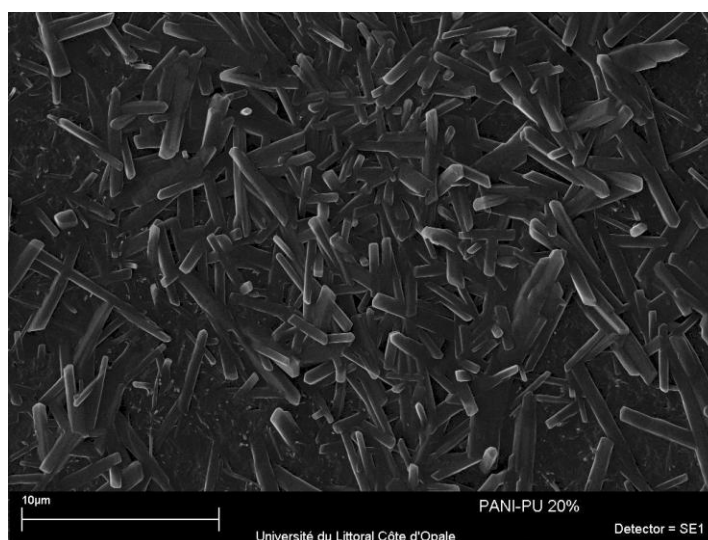


Figure I-29 Morphologie de PANI/PU (20%) déposé par voie sol-gel.

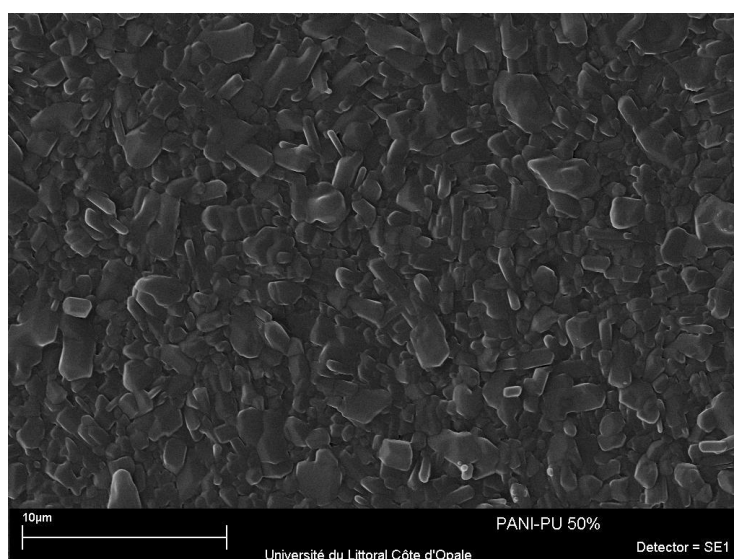


Figure I-30 Morphologie de PANI/PU (50%) déposé par voie sol-gel.

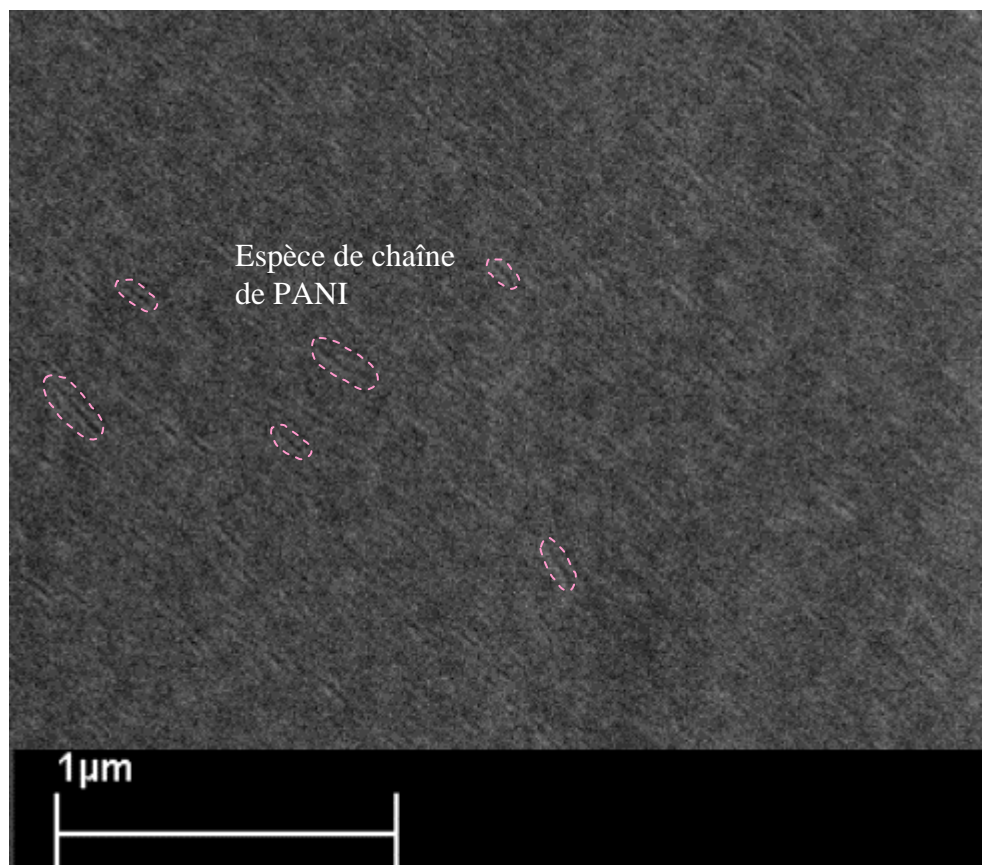


Figure I-31 Morphologie de PANI (100%) déposé par voie sol-gel.

I.6.1.3 Conclusion

Cette étude montre à quel point la morphologie des composites à une échelle micrométrique peut être sensible à la façon de déposer le matériau et aux paramètres technologiques utilisés au cours de l'élaboration. En effet, selon le mode d'élaboration, l'étude morphologique à une échelle micrométrique fait apparaître des structures assez différentes. Les premiers échantillons réalisés en mélangeant la PANI à de la fibre de verre montrent une structure assez homogène alors que les échantillons réalisés en déposant la PANI sur un substrat à l'aide d'une tournette font apparaître une structure totalement différente composée de bâtonnets de différentes tailles et complètement désorientés. Une structure très similaire composée de bâtonnets a également été observée par D. Verma et V. Dutta [42] sur des échantillons composés de Pani et déposée par voie sol gel (*cf.* Figure I-32). Dans cet article, les auteurs étudient l'impact de la vitesse de rotation de la tournette sur la morphologie des échantillons. Les composites font apparaître une structure formée de bâtonnets hexagonaux dont la densité diminue avec la vitesse de rotation de la tournette. Les auteurs attribuent ce phénomène d'une part à l'interaction électrostatique entre la PANI, le CSA et le solvant (m-cresol), et d'autre part à la force de Van der Waals entre les molécules des composites.

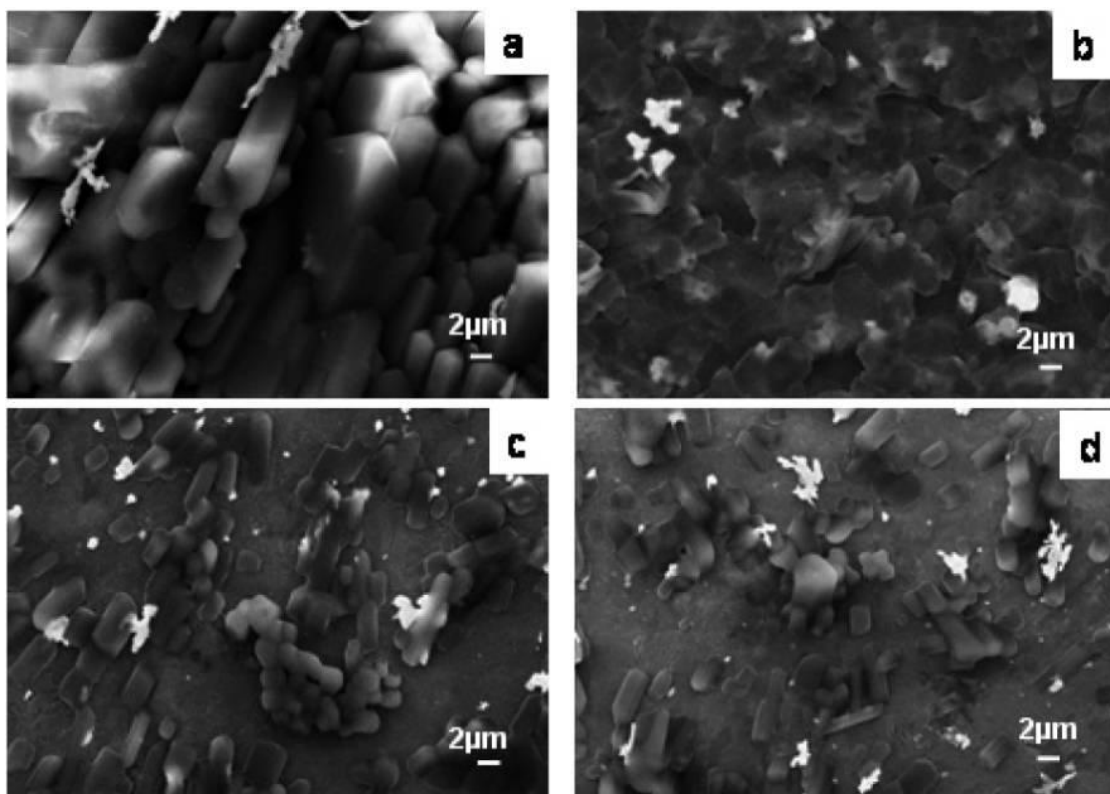


Figure I-32 PANI(CSA) déposée par sol-gel. La vitesse de la tournette est de : (a) 800 tr/min (b) 1200 tr/min (c) 1500 tr/min (d) 2000 tr/min [42].

I.6.2 Observation à l'échelle nanométrique

La résolution des MEB peut atteindre une dizaine de nanomètres dans de très bonnes conditions d'utilisation. Pour effectuer des analyses sur une échelle plus petite, il est nécessaire d'utiliser d'autres appareils plus performants comme par exemple le MET (Microscope électronique en transmission) ou l'AFM (Microscope à force atomique). Ces appareils ont des résolutions pouvant atteindre l'ordre de l'Angström. C'est à cette échelle que l'on peut voir au mieux les formes moléculaires des polymères.

En général les études morphologiques sont réalisées par MEB et dans la littérature on trouve relativement peu de résultats issus d'imagerie par MET ou AFM. Nous montrons sur les figures I-33, I-34, I-35 quelques résultats issus de la littérature montrant des photos de PANI prises à l'aide d'un MET. Toutes ces images font apparaître une sorte de réseau constitué de chaînes à l'échelle nanométrique. Ces chaînes sont constituées de particules de PANI et malgré leurs petites tailles se rassemblent pour construire un réseau. Ce processus peut être expliqué par le phénomène de l'auto-organisation. En chimie l'auto-organisation est présentée comme un auto-assemblage, et peut être interprétée par la formation de supermolécules qui ont la particularité de s'assembler toutes seules dès que les premiers éléments sont mis en place. Même si l'origine thermodynamique de ce phénomène reste encore inconnue dans nos systèmes constitués de nombreux composants (polymère conducteur, dopant, matrice hôte, solvant), cette description a été plusieurs fois utilisée [51]. A l'échelle nanométrique, les composites sont ainsi constitués de chaînes conductrices formées de PANI dans une matrice isolante (PU par exemple). La taille des particules de PANI est de l'ordre de quelques dizaine de nanomètres. Cette valeur correspond à celle que nous avons estimée sur nos échantillons à partir d'une image MEB (cf. Figure I-31).

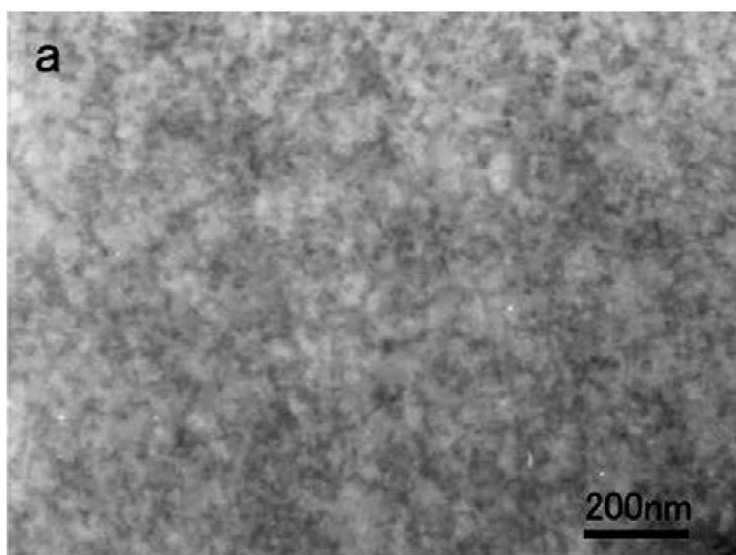


Figure I-33 MET de PANI/PU (20/80, v/v), les zones noires de 20 nm environ correspondent à la phase de PANI [49].

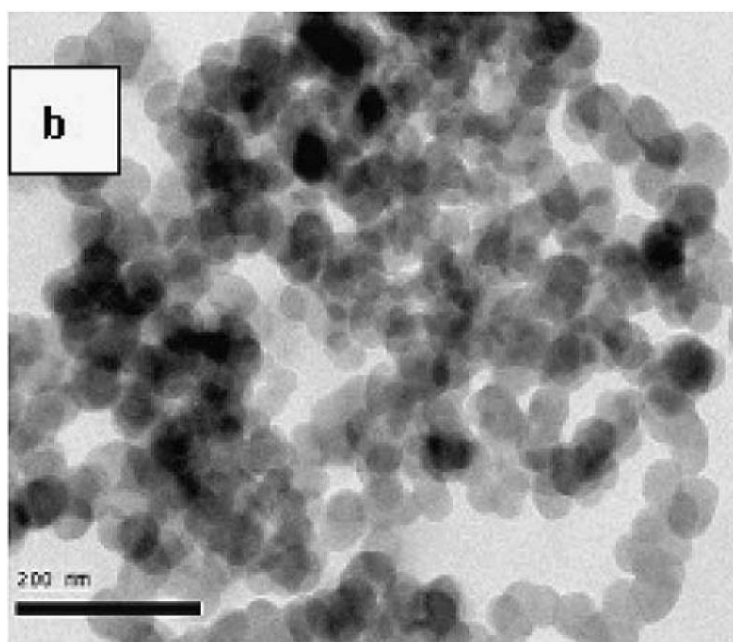


Figure I-34 MET de PANI(HCl/SmCl₃), le diamètre des particules de PANI est de l'ordre de 30 à 50 nm [52].

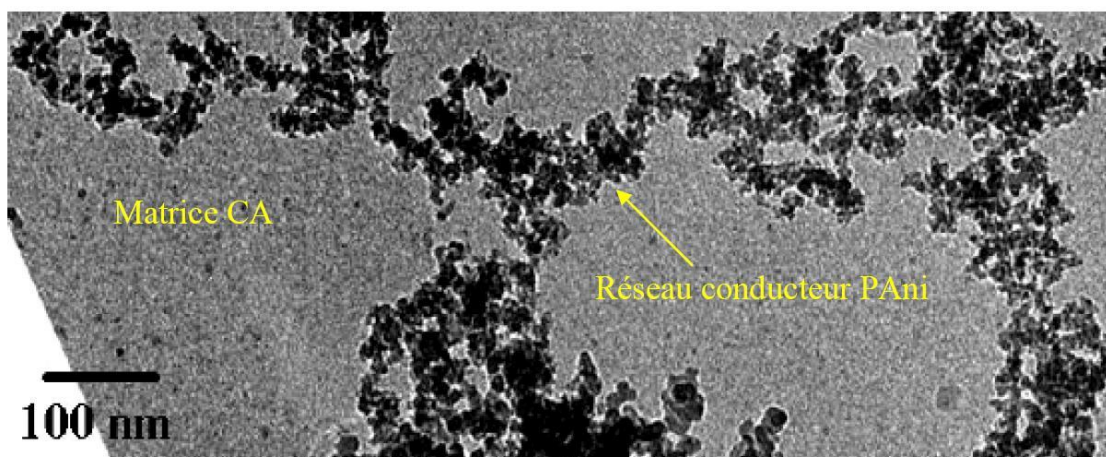


Figure I-35 MET de PANI(PPA)/CA, $p = 0.13\%$ (PPA : acide phényl phosphonique ; CA : acétate de cellulose), le diamètre des particules est de l'ordre de 10 à 20 nm [51].

En résumé selon si on se place sur une échelle micrométrique ou nanométrique, les observations peuvent aboutir à des résultats différents :

- (i) à une échelle micrométrique, les composites font apparaître des structures composées de bâtonnets de différentes tailles, complètement désorientées et qui sont fortement liées au mode d'élaboration du matériau,
- (ii) à une échelle nanométrique, on voit apparaître des réseaux formés de chaînes elles mêmes composées de particules de PANI, le tout se trouvant dans une matrice isolante. Cette structure ainsi constituée est souvent imagée par un plat de « Spaghetti » [53].

Les chapitres qui suivent sont consacrés aux aspects expérimentaux. Cette image de structure « spaghetti » joue un rôle très important dans toutes les explications liées aux résultats obtenus. Les modèles développés sont aussi établis en considérant cette structure.

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene* Phys. Rev. Lett. 39, 1098–1101 (1977)
- [2] H Naarmann, N Theophilou, *New process for the production of metal-like, stable polyacetylene* Synthetic Metals Volume 22, Issue 1, (1987), pp. 1-8
- [3] Jun Tsukamoto, Akio Takahashi, Kikuko Kawasaki, *Structure and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding a Conductivity of 10^5 S/cm* Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) pp. 125-130
- [4] Chang He, Yiwei Tan, Yongfang Li, *Conducting polyaniline nanofiber networks prepared by the doping induction of camphor sulfonic acid* Journal of Applied Polymer Science Volume 87 Issue 9, (2002) pp. 1537 - 1540
- [5] Jan-Erik Österholm, Yong Cao, Floyd Klavetter, Paul Smith, *Emulsion polymerization of aniline* Polymer Volume 35, Issue 13, (1994), pp. 2902-2906
- [6] J. Laska, J. Widlarz, *Water soluble polyaniline* Synthetic Metals Volumes 135-136, (2003), pp. 261-262
- [7] S. I. Córdoba de Torresi, A. N. Bassetto and B. C. Trasferetti, *Effect of thickness, chemical nature of dopants and an alkyl substituent on absorption bands of polyaniline* Journal of Solid State Electrochemistry Volume 2, (1998), pp. 24-29
- [8] Linfeng Sun, Huaibing Liu, Robert Clark, Sze C. Yang, *Double-strand polyaniline* Synthetic Metals Volume 84, Issues 1-3, (1997), pp. 67-68
- [9] Maciej Sniechowski, *Structure and dynamics of conducting polyaniline based compounds*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2005)
- [10] Renaud Payerne, *Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2004)
- [11] Fulin Zuo, Marie Angelopoulos, Alan G. MacDiarmid, Arthur J. Epstein, *Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system* Phys. Rev. B 36, 3475–3478 (1987)
- [12] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon, Oxford, (1971).
- [13] Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional "metallic" states* Phys. Rev. B 45, 4190–4202 (1992)
- [14] Zoran Mandić, Marijana Kraljić Roković, Tomislav Pokupčić, *Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology* Electrochimica Acta Volume 54, Issue 10, (2009), pp. 2941-2950
- [15] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Polyaniline : Structural analysis and application for battery* Synthetic Metals Volume 28, Issues 1-2, (1989), pp. 629-638
- [16] Jean-Claude Dubois, Philippe Michel, *Polymères conducteurs* Techniques de l'ingénieur, vol. 1, noE1860, (1993), pp. E1860.1-E1860.12
- [17] A. Mollahosseini, E. Noroozian, *Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution* Synthetic Metals Volume 159, Issue 13, (2009), pp. 1247-1254
- [18] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiya, M. Delamar, P.C. Lacaze, *Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on zinc in a one-step process: The specific role of the salicylate salt investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by electrochemical quartz crystal*

- microbalance (EQCM)* Journal of Electroanalytical Chemistry Volume 581, Issue 1, (2005), pp. 111-121
- [19] Jianhua Xu, Yajie Yang, Junsheng Yu, Yadong Jiang, *Ordered conducting polymer multilayer films and its application for hole injection layers in organic light-emitting devices* Applied Surface Science Volume 255, Issue 7, (2009), pp. 4329-4333
- [20] <http://www.ecranflexible.com/laptop-sony-flexibles-proto-101.php>
- [21] <http://www.lemondenumerique.com/?p=8311>
- [22] Benhu Fan, Xiaoguang Mei, Kuan Sun, Jianyong Ouyang, *Conducting polymer/carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells* Appl. Phys. Lett. **93**, 143103 (2008)
- [23] Sandrine Martins, *Tétra- et Poly(aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2007)
- [24] Oliver Schütze, Laetitia Jourdan, Thomas Legrand, El-Ghazali Talbi, Jean-Luc Wojkiewicz, *New analysis of the optimization of electromagnetic shielding properties using conducting polymers and a multi-objective approach* Polymers for Advanced Technologies Volume 19, Issue 7, (2008), pp. 762-769
- [25] Laetitia Jourdan, Oliver Schütze, Thomas Legrand, El-Ghazali Talbi, Jean Luc Wojkiewicz, *An Analysis of the Effect of Multiple Layers in the Multi-Objective Design of Conducting Polymer Composites* Materials and Manufacturing Processes, Volume 24, Issue 3, (2009), pp. 350 - 357
- [26] Seung-Yong Lee, Gyoung-Rin Choi, Hyuneui Lim, Kyung-Mi Lee, Sang-Kwon Lee, *Electronic transport characteristics of electrolyte-gated conducting polyaniline nanowire field-effect transistors* Appl. Phys. Lett. **95**, 013113 (2009)
- [27] Chuang Peng, Shengwen Zhang, Daniel Jewell, George Z. Chen, *Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors* Progress in Natural Science Volume 18, Issue 7, (2008), pp. 777-788
- [28] Hua Bai, Lu Zhao, Canhui Lu, Chun Li, Gaoquan Shi, *Composite nanofibers of conducting polymers and hydrophobic insulating polymers: Preparation and sensing applications* Polymer Volume 50, Issue 14, (2009), pp. 3292-3301
- [29] George Green, Edmund Woodhead, *Aniline-black and allied compounds* J. Chem. Soc., Trans., (1910), 97, pp. 2388 - 2403
- [30] Alan G. Macdiarmid, Jin-Chih Chiang, Marc Halpern, Wu-Song Huang, Shao-Lin Mu, L. D. Nanaxakkara, Somasiri Wanqun Wu, Stuart I. Yaniger, *"Polyaniline": Interconversion of Metallic and Insulating Forms* Molecular Crystals and Liquid Crystals, Volume 121, (1985), pp. 173 - 180
- [31] Krzysztof Bienkowski, *Dopage de la polyaniline et ses dérivés avec acides des Lewis - synthèses et propriétés spectroscopiques*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2006)
- [32] Irena Kulszewicz-Bajer, Adam Proń, Joanna Abramowicz, Claudine Jeandey, Jean-Louis Oddou, and Janusz W. Sobczak, *Lewis Acid Doped Polyaniline: Preparation and Spectroscopic Characterization* Chem. Mater., **11** (3), pp 552-556
- [33] M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J. M. Pernaut, E. Genies, *Polarons, bipolarons and charge interactions in polypyrrole: Physical and electrochemical approaches* Synthetic Metals Volume 15, Issue 1, (1986), pp. 59-78
- [34] Yong Cao, Paul Smith, Alan J. Heeger, *Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers* Synthetic Metals Volume 48, Issue 1, (1992), pp. 91-97
- [35] S.R. Broadbent, J.H. Hammersley, *Percolation processes* Proc. Cambridge. Phil. Soc., **53**, (1957), pp. 629-641

- [36] Qinghua Zhang, Huifen Jin, Xianhong Wang, Xiabin Jing, *Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11* Synthetic Metals Volume 123, Issue 3, (2001), pp. 481-485
- [37] I. Balberg, *Universal percolation-threshold limits in the continuum* Phys. Rev. B 31, 4053–4055 (1985)
- [38] Stuart H. Munson-McGee, *Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network* Phys. Rev. B 43, 3331–3336 (1991)
- [39] Robert Murphy, Valeria Nicolosi, Yenny Hernandez, Denis McCarthy, David Rickard, Daniel Vrbancic, Ales Mrzel, Dragan Mihailovic, Werner J. Blau, Jonathan N. Coleman, *Observation of extremely low percolation threshold in Mo6S4.5I4.5 nanowire/polymer composites* Scripta Materialia Volume 54, Issue 3, (2006), pp. 417-420
- [40] N. H. Hoang, J.-L. Wojkiewicz, J.-L. Miane, R. S. Biscarro, *Lightweight electromagnetic shields using optimized polyaniline composites in the microwave band* Polymers for Advanced Technologies Volume 18 Issue 4, (2007), pp.257-262
- [41] Chang He, Yiwei Tan, Yongfang Li, *Conducting polyaniline nanofiber networks prepared by the doping induction of camphor sulfonic acid* Journal of Applied Polymer Science, Volume 87 Issue 9, (2002), pp. 1537 - 1540
- [42] Deepak Verma, V. Dutta, *Novel microstructure in spin coated polyaniline thin films* J. Phys.: Condens. Matter **19**, (2007), 186212
- [43] Miroslava Trchová, Pavel Matějka, Jitka Brodinová, Andrea Kalendová, Jan Prokeš, Jaroslav Stejskal, *Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base* Polymer Degradation and Stability Volume 91, Issue 1, (2006), pp. 114-121
- [44] Qunhui Sun, Yulin Deng, *Morphology studies of polyaniline lengthy nanofibers formed via dimers copolymerization approach* European Polymer Journal Volume 44, Issue 11, (2008), pp. 3402-3408
- [45] Shuangxi Xing, Chun Zhao, Shengyu Jing, Yan Wu, Zichen Wang, *Morphology and gas-sensing behavior of in situ polymerized nanostructured polyaniline films* European Polymer Journal Volume 42, Issue 10, (2006), pp. 2730-2735
- [46] Li-Jie Sun, Xiao-Xia Liu, *Electrodepositions and capacitive properties of hybrid films of polyaniline and manganese dioxide with fibrous morphologies* European Polymer Journal Volume 44, Issue 1, (2008), pp. 219-224
- [47] M. -C. Su, J. -L. Hong, *Morphology of conductive polyaniline blended with poly(4-vinyl pyridine)* Polymer Volume 42, Issue 7, (2001), pp. 3297-3300
- [48] Donghua Zhang, Yangyong Wang, *Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: An overview* Materials Science and Engineering: B Volume 134, Issue 1, (2006), pp. 9-19
- [49] Hitoshi Yoshikawa, Tetsuo Hino, Noriyuki Kuramoto, *Effect of temperature and moisture on electrical conductivity in polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends* Synthetic Metals Volume 156, Issues 18-20, (2006), pp. 1187-1193
- [50] Xinyu Zhang, Roch Chan-Yu-King, Anil Jose, Sanjeev K. Manohar, *Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization* Synthetic Metals Volume 145, Issue 1, (2004), pp. 23-29
- [51] Jérôme Planès, *Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques*, HDR de l'Université Joseph Fourier, (2000)
- [52] Jinqing Kan, Su Zhou, Ya Zhang, Mishal Patel, *Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and samarium chloride* European Polymer Journal Volume 42, Issue 9, (2006), pp. 2004-2012
- [53] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/press.html

PARTIE I – CARACTERISATIONS AU 1^{ER} ORDRE

Chapitre II Permittivité et conductivité complexe des PCI jusque 20 GHz

II.1 Introduction

Ce chapitre présente quelques notions importantes sur la conduction électrique et la polarisation diélectrique. Nous commençons par rappeler les paramètres physiques qui caractérisent un milieu diélectrique et qui peuvent être obtenus à partir des mesures diélectriques. Nous décrivons ensuite les mécanismes à l'origine des phénomènes physiques présents et les liens entre ces différents paramètres en fonction de la fréquence.

Dans la 2^{ème} partie de ce chapitre, nous introduisons brièvement les dispositifs de mesure commercialisés et nous détaillons notamment une cellule de mesure réalisée durant cette étude. Enfin nous terminons ce chapitre en présentant les 1^{ères} mesures effectuées sur 3 échantillons de nos composites Polyaniline/Polyuréthane (0.5%, 1%, 5% en masse de Polyaniline) déposés sur de la fibre de verre. Les mesures couvrent la gamme de fréquence du continu jusqu'à 20 GHz.

II.2 Propriétés d'un milieu diélectrique

La propagation d'un courant électrique ou d'une onde électromagnétique dans un milieu diélectrique dépend de ses propriétés électriques et magnétiques. Ces propriétés sont caractérisées par la conductivité électrique σ [S/m], la permittivité diélectrique ε [F/m] et la perméabilité magnétique μ [H/m]. Des relations entre ces différentes propriétés et les champs électromagnétiques ont été établies par Maxwell.

II.2.1 Les équations de Maxwell

II.2.1.1 Rappel des équations de Maxwell

A la fin du 19^{ème} siècle, Maxwell a proposé une grande théorie qui permet l'unification de tous les phénomènes de l'électricité et du magnétisme. Maxwell a en effet démontré que seulement quatre équations suffisaient pour décrire tous les comportements des champs électromagnétiques. Ces quatre équations, connues sous l'appellation « Equations de Maxwell », relient le champ électrique et magnétique à la densité de charge et à la densité de courant. Le système d'équations aux dérivées partielles est le suivant :

$$\nabla \cdot \vec{D} = q_v \quad (\text{Loi de Gauss})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Loi de Gauss pour le magnétisme})$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Loi de Faraday})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{Extension de la loi d'Ampère})$$

où \vec{D} [C/m²] est le déplacement électrique, \vec{B} [Wb/m²] l'induction magnétique, \vec{E} [V/m] le champ électrique, \vec{H} [A/m] le champ magnétique, q_v [C/m³] la densité volumique de charges, et \vec{j} [A/m²] la densité de courant électrique due au déplacement des charges libres.

Elles peuvent également s'exprimer sous la forme intégrale :

$$\oint_{\text{ev}} \vec{D} \cdot d\vec{A} = Q_v$$

$$\oint_{\partial V} \vec{B} \cdot d\vec{A} = 0$$

$$\oint_{\partial S} \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{\partial \Phi_B}{\partial t}$$

$$\oint_{\partial S} \vec{H} \cdot d\vec{l} = I_S + \frac{\partial \Phi_D}{\partial t}$$

où Q_V [C] est la quantité de charge électrique libre dans un volume V , Φ_B [Wb] le flux d'induction magnétique, Φ_D [V·m] le flux de déplacement électrique, et I_S [A] le courant électrique dû aux charges libres à travers une surface S .

II.2.1.2 Propriétés caractéristiques du milieu

En physique classique, on peut décrire les propriétés caractéristiques du milieu par les équations suivantes qui montrent le comportement du milieu sous l'influence du champ électromagnétique :

$$\vec{J} = \sigma(\omega, E, T, P, \dots) \vec{E}$$

$$\vec{D} = \varepsilon(\omega, E, T, P, \dots) \vec{E}$$

$$\vec{B} = \mu(\omega, H, T, P, \dots) \vec{H}$$

σ , ε , μ sont respectivement la conductivité, la permittivité et la perméabilité du milieu dans lequel se propage l'onde électromagnétique et dépendent en particulier de la fréquence de l'onde électromagnétique ω , de l'intensité du champ E ou H , de la température T , de la pression P , ainsi que d'autres paramètres de moindre importance. Si l'on fait l'hypothèse que le milieu se trouve dans un environnement sans variation de T , P , etc, et que l'effet du champ E ou H est négligeable, on peut noter $\sigma(\omega)$, $\varepsilon(\omega)$, $\mu(\omega)$.

- (i) Pour un conducteur parfait, $\sigma(\omega) = \infty$ et $\vec{E} = 0$, ce qui implique $\vec{H} = 0$.
- (ii) Pour un conducteur ohmique, la loi d'Ohm est vérifiée $\vec{J} = \sigma(\omega) \vec{E}$, ce qui implique que ε est complexe.
- (iii) Pour un diélectrique isolant parfait, $\sigma(\omega) = 0$ ce qui implique que les propriétés électrique et magnétique sont déterminées par $\varepsilon(\omega)$, $\mu(\omega)$.
- (iv) Pour la majorité des matériaux, $\mu(\omega)$ est indépendante de la fréquence et est égale à la perméabilité du vide μ_0 . Dans ce qui suit, on considère uniquement le cas $\mu(\omega) \equiv \mu_0$.

II.2.2 Permittivité complexe ε^* et conductivité complexe σ^*

L'expression suivante nous permet de calculer la capacité électrique d'un condensateur plan constitué de deux plaques métalliques parallèles séparées par le vide :

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{l} \quad (S : \text{surface des 2 plaques en regard et } l : \text{distance entre les 2 plaques})$$

Lorsqu'une tension alternative $V = V_0 e^{j\omega t}$ est appliquée aux bornes du condensateur, il apparaît une quantité de charge $Q = C_0 V$. Le courant dans le circuit est égal à la dérivée de Q par rapport au temps :

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = j\omega C_0 V$$

On voit ci-dessus que le courant est déphasé de 90° par rapport à la tension.

Si on remplit ce condensateur avec un diélectrique isolant et non polaire, sa capacité va devenir $C = K C_0$. Ce facteur $K (>1)$ est appelé la permittivité relative du diélectrique, noté plus généralement ε_r . Dans ce cas, le courant devient :

$$I'_C = \frac{dQ'}{dt} = j\omega KC_0 V = KI_C$$

Le courant est K fois plus grand qu'avant, mais le déphasage par rapport à la tension est encore de 90° .

Dans le cas d'un condensateur non idéal présentant des pertes, le courant obtenu est dû également au courant de conduction : $I_R = V/R = V \cdot G$ où $G = 1/R$ est la conductance [S]. Dans ce cas, le déphasage entre le courant noté I^* et la tension V est légèrement inférieur à 90° . Cette situation est illustrée à la Figure II-1 ci-dessous.

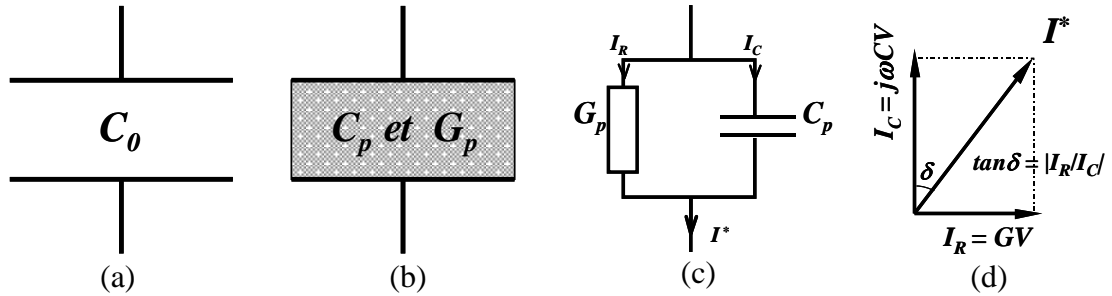


Figure II-1 (a) Cellule à vide, (b) cellule remplie, (c) schéma équivalent à la cellule remplie. (d) Représentation de Fresnel.

La somme des deux courants donne $I^* = (j\omega C + G)V$. Si la conductivité est seulement due aux charges libres, $G = \sigma S/l$. Comme on a aussi la capacité $C = \varepsilon S/l$, la densité de courant J peut s'écrire :

$$J = (j\omega\varepsilon + \sigma)E$$

Dans ce cas, on peut introduire :

soit la conductivité complexe σ^* définie par $J = \sigma^* E$:

$$\sigma^* = \sigma + j\omega\varepsilon$$

soit la permittivité complexe ε^* définie par $J = j\omega\varepsilon^* E$:

$$\varepsilon^* = \varepsilon - j\frac{\sigma}{\omega}$$

La conductivité complexe et la permittivité complexe sont donc liées par la relation :

$$\sigma^* = j\omega\varepsilon^* = j\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'') = \sigma' + j\omega\sigma'' \quad \text{d'où } \sigma' = \omega\varepsilon'' \text{ et } \sigma'' = \omega\varepsilon'$$

D'une manière générale, lorsque le matériau est plutôt conducteur, on le caractérise par la conductivité complexe $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$, et lorsque le matériau est plutôt isolant, on le caractérise par la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, où la partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ est liée à la capacité de stockage d'énergie du condensateur (effet d'un condensateur parfait), et la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ exprime les pertes diélectriques dues au mouvement des charges libres et des charges liées (effet résistif).

L'angle de pertes δ (cf. Figure II-1 (d)) caractérise le facteur de dissipation diélectrique,

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

il décrit le rapport de la perte d'énergie sur l'énergie emmagasinée dans le diélectrique.

II.2.3 Polarisation électrique

II.2.3.1 Définition

A l'échelle microscopique, la polarisation est liée à l'induction des moments dipolaires ou à l'orientation des moments dipolaires spontanés (ou permanents). Afin de décrire la polarisation électrique, on introduit un vecteur polarisation électrique \vec{P} [C/m²] :

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV}$$

où $d\vec{p}$ [C·m] est le moment dipolaire de l'élément de volume dV . Dans ce cas, on peut aussi écrire le déplacement électrique \vec{D} avec la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II. 1})$$

Les propriétés diélectriques des matériaux linéaires et isotropes ne varient ni en fonction de l'amplitude ni en fonction de la direction du champ électrique. Dans ces conditions, le vecteur polarisation et le champ électrique sont liés par la relation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{II. 2})$$

où χ est la susceptibilité électrique (sans dimension) qui caractérise la polarisation créée par un champ électrique. Avec les Eqs. II. 1 et $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$, on peut relier χ et la permittivité diélectrique ϵ :

$$\epsilon = \epsilon_0 (\chi + 1) \quad (\text{II. 3})$$

II.2.3.2 Origine des différents mécanismes de polarisation

Dans un diélectrique, l'effet d'un champ électrique externe peut faire déplacer les charges liées sur des courtes distances. Ce déplacement contribue à la conduction du courant électrique et dépend de la fréquence du champ électrique appliqué. Cela est dû au fait que les charges liées ont d'autant plus de mal à suivre les variations du champ électrique que ces variations sont rapides. Ainsi les charges de petite masse peuvent être complètement polarisée jusqu'à des fréquences élevées, tandis que les charges de masse importante ne restent polarisées qu'aux basses fréquences.

Ainsi selon les différents types de charges mis en jeu dans le matériau étudié, on peut voir apparaître des variations de la polarisation totale en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. Chaque processus de polarisation génère une constante de temps de relaxation différente correspondant à la durée de la transition entre l'état polarisé et l'état relaxé de la charge en question.

Dans les matériaux linéaires et isotropes, les principaux mécanismes de polarisation observés sont (cf. Figure II-2) :

- (i) **La polarisation électrique**
- (ii) **La polarisation ionique**
- (iii) **La polarisation d'orientation**
- (iv) **La polarisation interfaciale**

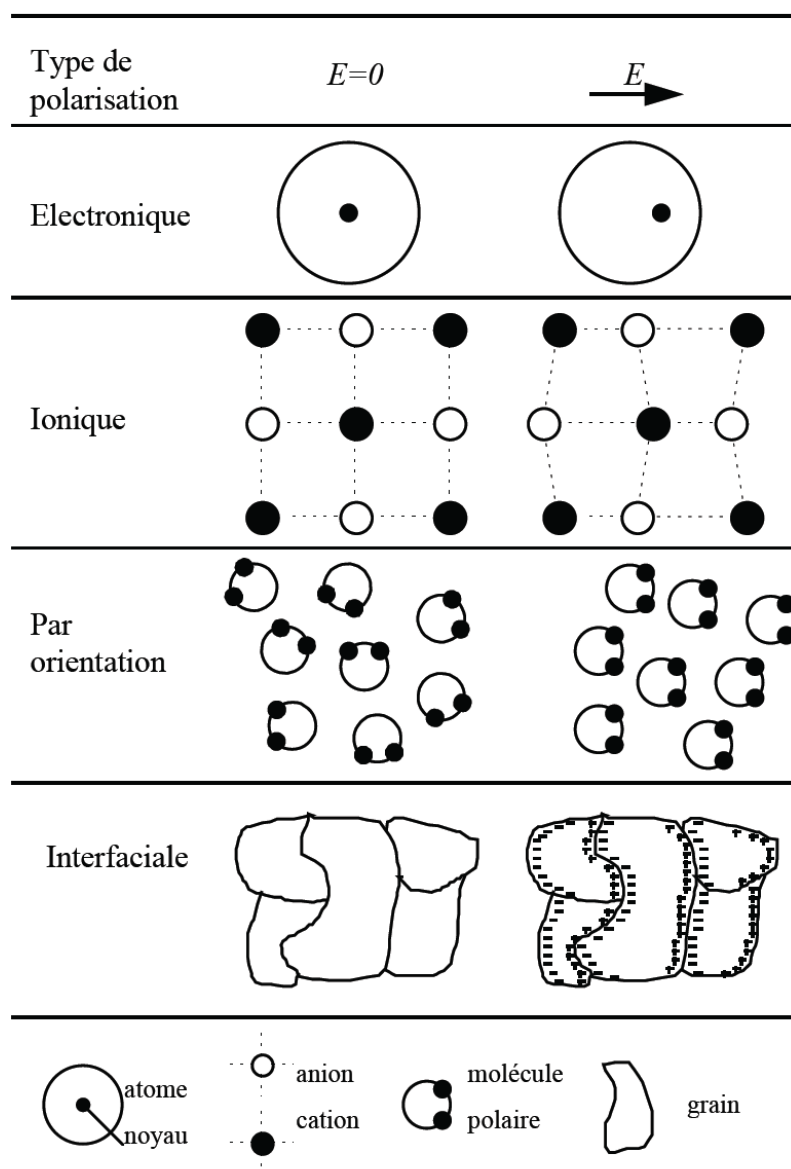


Figure II-2 Illustration schématique des différents mécanismes de polarisation [1].

II.2.3.2.1 La polarisation électrique

L'atome est constitué d'un noyau électriquement positif situé au centre et entouré d'une nuée d'électrons en orbite électriquement négatifs. A chaque instant, les électrons et le noyau d'atome forment un dipôle. En moyenne et en absence de champ électrique externe, le centre du nuage sphérique formé par les électrons coïncide avec le noyau et la moyenne du moment dipolaire est nulle. Par contre lorsqu'un champ électrique externe est appliqué, le nuage d'électrons se déplace. Il en résulte un léger décalage entre le centre électrique positif (noyau d'atome) et négatif (nuage d'électron), et un moment dipolaire apparaît (*cf* Figure II-2 « Electronique »). Si le champ électrique appliqué reste assez faible la valeur du moment dipolaire est proportionnelle au champ électrique E (régime linéaire). Le rapport de la masse sur la charge des électrons est très faible et les électrons peuvent être polarisés ou se relaxer sur une durée extrêmement courte (le temps de relaxation) de l'ordre de 10^{-15} s (correspondant à une fréquence de l'ordre 10^{15} Hz dans le domaine de la lumière visible). Puisque tous les

matériaux possèdent des atomes, cette polarisation existe dans tous les matériaux.

II.2.3.2.2 La polarisation ionique

La polarisation ionique se trouve essentiellement dans les cristaux ioniques. Lorsqu'ils sont plongés dans un champ électrique, les ions de signes opposés s'écartent légèrement de leur position d'équilibre et forment des dipôles (*cf* Figure II-2 « ionique »). Cette polarisation dépend de la nature des atomes de la maille cristalline et de leurs interactions. Le rapport masse sur charge des atomes ionisés est bien supérieure à celui des électrons, et le temps de relaxation de l'ordre de 10^{-12} s est supérieur à celui de la polarisation électronique. Les vibrations thermiques favorisent le déplacement des ions, ce qui entraîne une légère croissance de la polarisation ionique avec la température.

II.2.3.2.3 La polarisation d'orientation

Ce type de polarisation est différent de celui créé par le déplacement des électrons ou des atomes. Dans la plupart des matériaux, les molécules possèdent un moment dipolaire permanent (ex. Eau : H_2O *cf* Figure II-3). En l'absence de champ électrique, l'orientation des molécules est aléatoire avec une probabilité égale, et en moyenne l'ensemble des matériaux ne présente pas de polarisation macroscopique. Par contre, en présence d'un champ électrique, les moments dipolaires ont tendance à s'aligner et à produire une somme des moments non nulle (*cf* Figure II-2 « Par orientation »). Cette polarisation peut se manifester jusqu'à une fréquence de 10^6 Hz en raison du moment d'inertie des molécules lourdes. L'agitation thermique tend à s'opposer à ce phénomène et on peut constater une diminution de la polarisation d'orientation lorsque la température augmente.

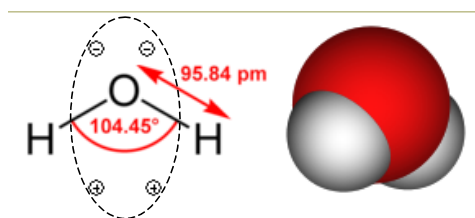


Figure II-3 Structure de la molécule d'eau H_2O et son dipôle permanent.

II.2.3.2.4 La polarisation interfaciale

La polarisation interfaciale est aussi appelée polarisation de charge d'espace. Cet effet d'interface est aussi connu sous le nom d'effet Maxwell-Wagner. Sous l'effet du champ électrique externe, les porteurs de charges migrent et se trouvent piégés, ou limités dans leurs mouvements par des surfaces discontinues qui séparent les régions homogènes dans le milieu diélectrique. Cela crée une accumulation locale de charges sur ces surfaces et induit une distorsion macroscopique du champ total. Les charges se concentrent autour des impuretés, lacunes ou joints de grains (*cf* Figure II-2 « Par orientation »). Les milieux hétérogènes (il peut s'agir de deux matériaux solides, mais aussi un composite constitué par un solide et un liquide, ou même un matériau seul peut être concerné à condition que sa structure soit hétérogène) peuvent présenter de fortes polarisations dues à ces effets d'interface. Si on prend l'exemple des composites de polymère conducteur dans une matrice polymère isolante, sous l'action d'un champ électrique externe, les porteurs de charge se déplacent dans la direction du champ et s'accumulent aux interfaces conducteur/isolant où ils restent bloqués.

La figure II-4 montre l'effet des différentes polarisations que l'on peut observer sur la

permittivité en fonction de la fréquence. Dans un souci de clarté, ces polarisations sont présentées distinctement et clairement séparables, mais en réalité les pics peuvent être plus larges et se recouper en fonction de la nature des éléments polarisés. A basse fréquence, tous les processus de polarisation sont présents, puisque toutes les charges liées, même les plus lourdes, peuvent suivre les variations du champ. Une réduction de ϵ' a lieu à chaque fréquence de relaxation, car les processus contribuant à la polarisation globale disparaissent les uns après les autres lorsqu'ils ne sont plus capables de suivre le champ alternatif.

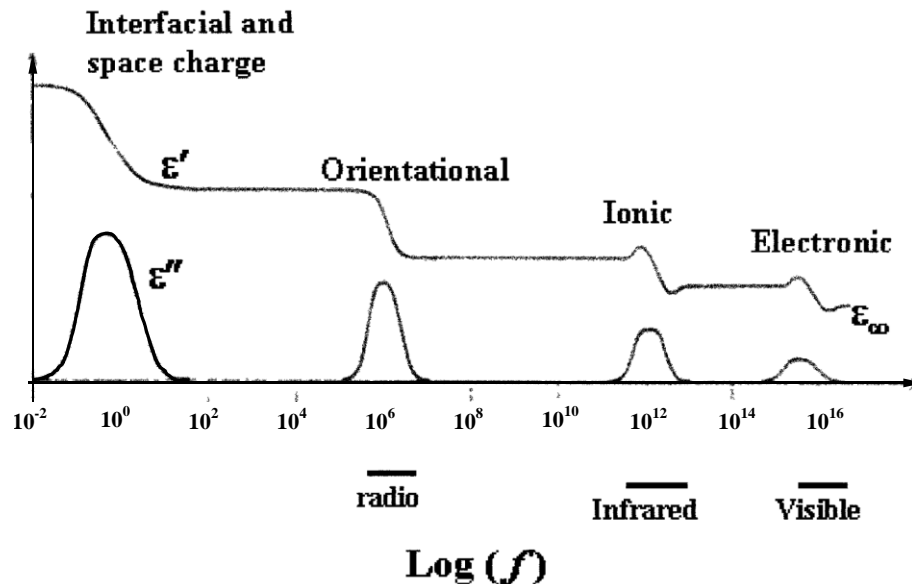


Figure II-4 Mécanismes de polarisation [2].

II.2.4 Relaxation diélectrique

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un diélectrique pour une durée suffisamment longue et que ce champ est supprimé brutalement, la polarisation dans le diélectrique ne revient pas instantanément à zéro. Il faut un certain temps pour que les dipôles reviennent à l'état initial à l'aide de leurs forces intérieures. La formation de la polarisation suivant un champ électrique est similaire, le diélectrique prend un certain temps pour atteindre sa valeur maximale. Ce phénomène est décrit par le terme général de « relaxation diélectrique ».

II.2.4.1 Modèle de Debye

II.2.4.1.1 Approche mécanique

Ce modèle, créé par P. Debye en 1929, s'applique à des milieux diélectriques simples où la polarisation est due à l'orientation des molécules dipolaires comme par exemple des liquides dipolaires. Ce type de processus de relaxation est très similaire à un système mécanique en considérant un mouvement de charge électrique freiné par un frottement opposé [3]. L'expression suivante décrit ce système composé d'une charge e dans un champ électrique E avec une force $F_v = Kv$ de frottement proportionnelle à la vitesse v , K est un coefficient de proportionnalité :

$$m \frac{dv}{dt} = eE - Kv \quad \text{ou} \quad \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\tau} (v_s - v)$$

où m est la masse de la charge e , $\tau = m/K$ est le temps de réponse du système et $v_s = eE/K$ est

la vitesse finale (ou maximale). L'intégrale de dv/dt donne l'expression de $v(t)$

$$v = v_s [1 - \exp(-t/\tau)]$$

Le processus de la polarisation diélectrique suit le même rythme que ce système de charge électrique.

$$P(t) = P_{ds} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (\text{II. 4})$$

Durant l'application d'un champ électrique, plusieurs polarisations peuvent se faire en même temps avec des temps de réponse plus ou moins rapides. En exemple, on montre sur la figure II-5 l'évolution de la polarisation d'un système faisant apparaître une polarisation quasi-instantanée (temps de réponse nul) notée P_∞ et une autre avec un délai plus long notée P_{ds} .

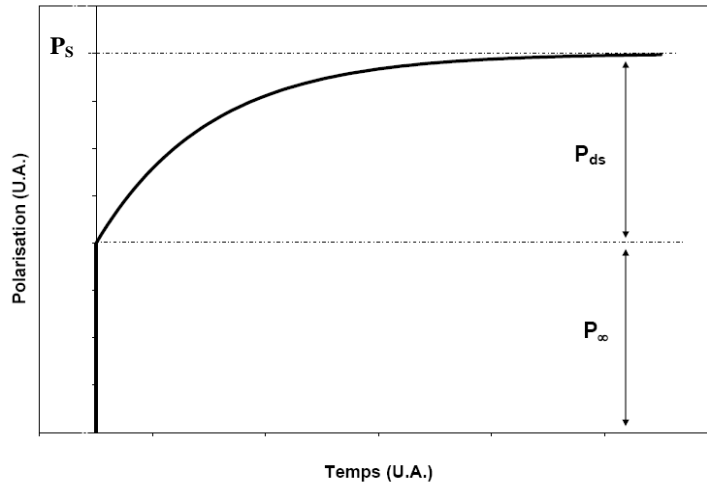


Figure II-5 Allure de la polarisation dans le domaine du temps en échelle arbitraire, avec P_s la polarisation maximale, P_∞ la polarisation instantanée [3].

Avec les équations II. 2 à II. 4, on obtient l'expression de la vitesse de polarisation sous un champ électrique alternatif $E(t) = E_0 \exp(j\omega t)$:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [(\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_0 \exp(j\omega t) - P(t)]$$

La solution générale de cette équation différentielle donne l'expression de $P(t)$:

$$P(t) = \left(\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \right) E(t)$$

Le terme entre parenthèses représente la permittivité complexe ϵ^* qui suit le modèle de Debye, avec ϵ_∞ la permittivité à la fréquence infinie, ϵ_s la permittivité statique et τ le temps de relaxation.

II.2.4.1.2 Description du modèle de Debye

En séparant les parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe ϵ^* obtenue précédemment, on obtient :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{et} \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{II. 5})$$

Ces équations sont illustrées dans la figure II-6. On constate que les pertes (ϵ'') sont maximales à une fréquence ω liée au temps de relaxation τ , où on a $\omega\tau = 1$. Il faut noter que le

maximum de la tangente de perte $\tan \delta$ ne se situe pas à la même fréquence que le pic des pertes.

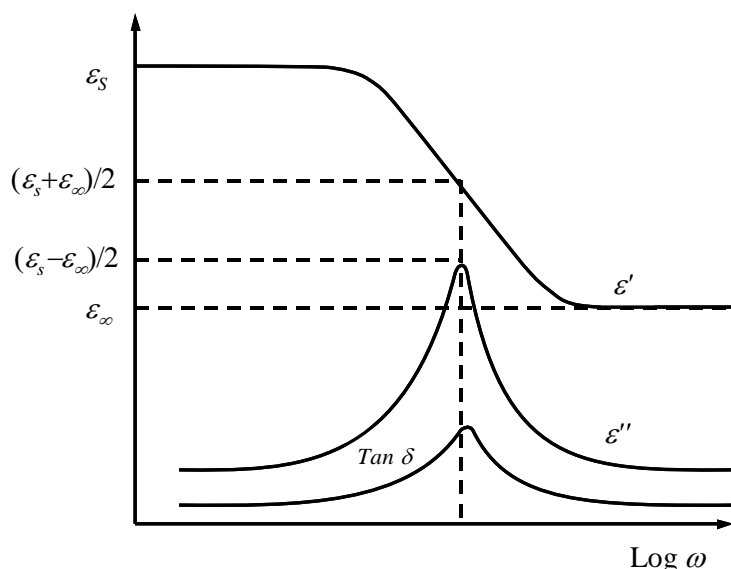


Figure II-6 Représentation schématique des équations de Debye en fonction de la fréquence.

La représentation graphique de ε'' en fonction de ε' (diagramme de Cole-Cole ou d'Argand) sur tout le domaine de fréquence est montrée dans la figure II-7. Ce diagramme forme un demi-cercle de rayon $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ de centre $(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2$.

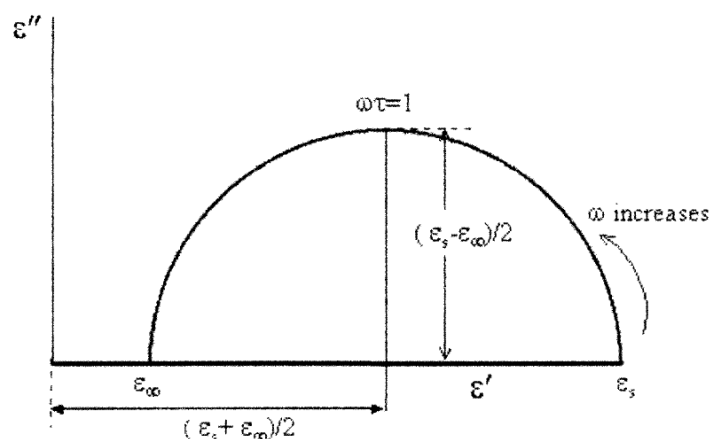


Figure II-7 Diagramme de Cole-Cole, ε'' en fonction de ε' montrant un demi-cercle de rayon $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ de centre $(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2$; cas d'une relaxation de type Debye (temps de relaxation unique).

II.2.4.1.3 Améliorations du modèle de Debye

Le modèle de Debye (Eq. II. 5) a subi quelques améliorations depuis sa mise en place. En effet, les équations de Debye ne prennent pas en compte la conductivité statique σ_s du diélectrique. Cette dernière peut être ajoutée au modèle qui devient :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma_s}{\omega} \quad (\text{II. 6})$$

L'équation II. 6 peut être représentée sous la forme d'un circuit électrique comme montrée à la figure II-8.

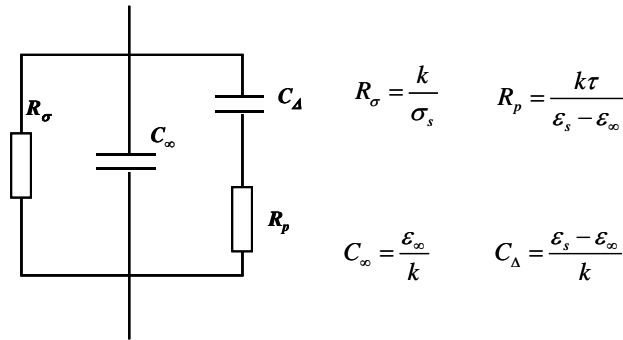


Figure II-8 Circuit électrique équivalent à l'équation II. 6, le paramètre k est un facteur géométrique.

Par ailleurs, dans les diélectriques réels, la polarisation est la somme de N processus avec des temps de relaxation différents. Afin d'introduire tous les processus dans le modèle, l'équation II. 6 devient :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_{n=1}^{n=N} \frac{\varepsilon_s(n) - \varepsilon_\infty(n)}{1 + j\omega\tau(n)} - j \frac{\sigma_s}{\omega}$$

II.2.4.2 Modèle de Cole-Cole

Il est important de rappeler que les équations de Debye permettent de décrire le comportement de matériaux diélectriques à un seul temps de relaxation et ne permettent pas d'expliquer complètement le comportement diélectrique de matériaux présentant plusieurs temps de relaxation. Toutefois, différents modèles théoriques basés sur le modèle de Debye ont été développés et permettent de décrire les relevés expérimentaux. Parmi ces modèles, on peut citer le modèle Cole-Cole [4 5].

Expérimentalement, la valeur maximale de ε'' est très souvent plus faible que celle prédite par l'équation de Debye. En conséquence, le demi-cercle du diagramme de Cole-Cole se déplace et se centre en dessous de l'axe ε' (cf. Figure II-9). Le modèle de Cole-Cole introduit une notion de distribution de la relaxation basée sur le modèle de Debye. Cette distribution caractérise plusieurs temps de relaxation qui sont répartis suivant une distribution gaussienne autour d'une constante de temps moyenne τ_c . L'équation empirique de Cole-Cole s'écrit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_c^{(1-\alpha)}} \quad (\text{II. 7})$$

où τ_c est le temps de relaxation moyen et α ($0 < \alpha < 1$) est la constante de distribution pour un matériau donné.

Le paramètre α permet d'ajuster la largeur de la dispersion. Lorsque $\alpha = 0$, la dispersion est nulle, il existe une seule relaxation et on retrouve l'équation de Debye. A l'opposé le cas où $\alpha = 1$ correspond à un nombre infini de relaxations distribuées dans toute la gamme de fréquence. La permittivité reste alors constante à toutes les fréquences. La représentation de ce paramètre α sur le diagramme de Cole-Cole est liée à un angle entre deux rayons du cercle (cf. Figure II-9).

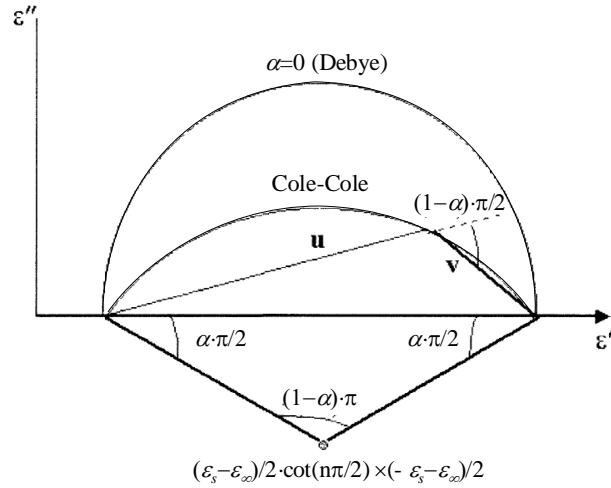


Figure II-9 Diagramme de Cole-Cole selon l'équation II. 7. Si $\alpha = 0$, on retrouve le demi-cercle de Debye ; si $\alpha \neq 0$, le centre du cercle descend en dessous de l'axe ε' [2].

II.2.4.3 L'effet Maxwell-Wagner et ses expressions de type Debye

Comme mentionné précédemment (cf. §II.2.3), l'effet Maxwell-Wagner provient de l'interface entre deux structures différentes. Les charges se créent à l'interface sous un champ électrique, et disparaissent quand le champ est supprimé. Ce type de relaxation correspond tout à fait à l'hypothèse du modèle de Debye (cf. §II.2.4.1). Nous allons montrer deux structures classiques de l'effet Maxwell-Wagner et les expressions concernant la permittivité complexe du milieu mélangé.

Le modèle le plus simple pour décrire une structure inhomogène est constitué par deux couches parallèles et superposées (cf. Figure II-10), où chaque couche est caractérisée par sa permittivité ε_1 (ou ε_2) et sa conductivité σ_1 (ou σ_2) ou (en prenant l'expression de ε^*) $\varepsilon_1^* = \varepsilon_1 - j\sigma_1/\omega$ (ou ε_2^*). La relation donnant la permittivité effective complexe totale ε^* du milieu est donnée ci-dessous [3 et 6] :

$$\frac{l}{\varepsilon^*} = \frac{l_1}{\varepsilon_1^*} + \frac{l_2}{\varepsilon_2^*} \Rightarrow \varepsilon^* = l \left(\frac{l_1}{\varepsilon_1 - j\sigma_1/\omega} + \frac{l_2}{\varepsilon_2 - j\sigma_2/\omega} \right)^{-1}$$

En identifiant cette relation à celle donnée par l'équation de Debye, on obtient :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j\frac{\sigma}{\omega}$$

avec ε_∞ et $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ données par :

$$\varepsilon_\infty = \frac{l\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1l_2 + \varepsilon_2l_1} \quad \text{et} \quad \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{l(\varepsilon_1\sigma_2 - \varepsilon_2\sigma_1)^2 l_1l_2}{(\varepsilon_1l_2 + \varepsilon_2l_1)(\sigma_1l_2 + \sigma_2l_1)}$$

ainsi la constante de temps τ , et la conductivité effective σ sont données par :

$$\tau = \frac{\varepsilon_1l_2 + \varepsilon_2l_1}{\sigma_1l_2 + \sigma_2l_1} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{l\sigma_1\sigma_2}{\sigma_1l_2 + \sigma_2l_1}$$

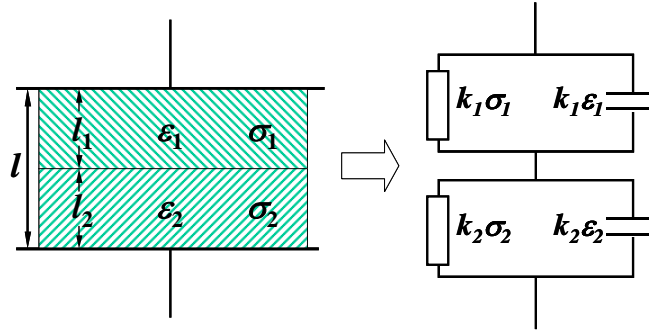


Figure II-10 condensateur en double couche et circuit équivalent. Les paramètres k_1 et k_2 sont des facteurs géométriques, où $k_1 / k_2 = l_1 / l_2$.

Plus généralement, un autre modèle a été proposé par Wagner afin d'étudier le mélange de deux phases : une phase composée de sphères de permittivité ε_1^* dispersée dans une phase continue (une matrice) de permittivité ε_2^* (cf. Figure II-11). La formule de Wagner permet de donner la permittivité ε^* du mélange [6 et 7] :

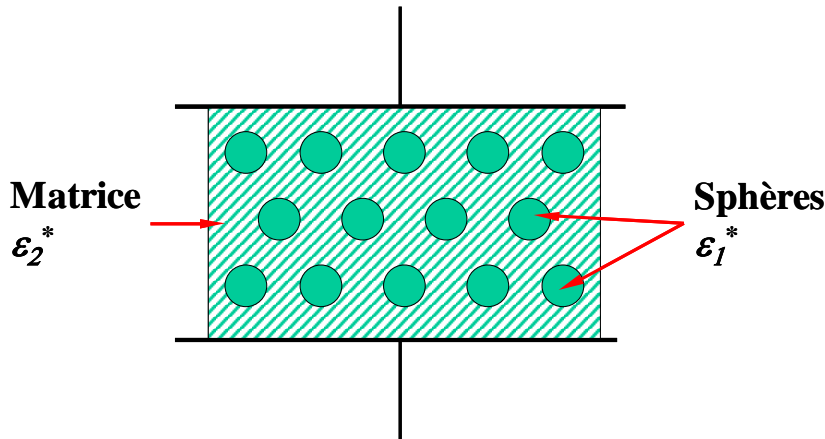


Figure II-11 Condensateur composé un mélange de deux phase : une phase dispersée (les sphères), une autre phase continue (la matrice).

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_2^*}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_2^*} = \frac{\varepsilon_1^* - \varepsilon_2^*}{\varepsilon_1^* + 2\varepsilon_2^*} P \Rightarrow \varepsilon^* = \varepsilon_2^* \frac{\varepsilon_1^* + 2\varepsilon_2^* + 2P(\varepsilon_1^* - \varepsilon_2^*)}{\varepsilon_1^* + 2\varepsilon_2^* - P(\varepsilon_1^* - \varepsilon_2^*)}$$

où P est la fraction volumique de la phase dispersée et ε^* la permittivité effective du mélange.

Cette formule peut aussi s'écrire sous la forme de Debye,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma}{\omega}$$

avec ε_∞ , $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ et τ données par :

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_2 \frac{2\varepsilon_2 + \varepsilon_1 - 2P(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2\varepsilon_2 + \varepsilon_1 + P(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$$

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{9(\varepsilon_2\sigma_1 - \varepsilon_1\sigma_2)^2 P(1-P)}{[2\varepsilon_2 + \varepsilon_1 + P(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)][2\sigma_2 + \sigma_1 + P(\sigma_2 - \sigma_1)]^2}$$

$$\tau = \frac{2\varepsilon_2 + \varepsilon_1 + P(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2\sigma_2 + \sigma_1 + P(\sigma_2 - \sigma_1)}$$

A noter que pour ces deux modèles, si $\varepsilon_1/\sigma_1 = \varepsilon_2/\sigma_2$, alors le terme $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ devient nul. Dans ce cas, la permittivité effective reste constante en fonction de la fréquence, le mélange des deux phases est « accordé » et il n'y a pas de phénomène de relaxation.

II.3 Techniques expérimentales de caractérisation

Pour caractériser nos composites PANI/PU dans une large gamme de fréquence (DC-20 GHz), il est difficile voire impossible d'utiliser un seul dispositif de mesure. En effet, le principe même des appareils de mesure peut être très différent selon la gamme de fréquence désirée. De plus, la montée en fréquence nous contraint généralement à diminuer les dimensions des échantillons et nous conduit à réaliser des cellules de mesure adaptées. Pour cette étude, nous divisons la gamme de fréquence en trois : la première couvre la gamme basse fréquence (DC-1 MHz), la seconde couvre la gamme radio fréquence (1 MHz-1.8 GHz), et la troisième couvre les hyperfréquences jusque 20 GHz.

II.3.1 Les appareils de mesure

II.3.1.1 Gamme Basse Fréquence (20 Hz-1 MHz) [8]

L'appareil de mesure que nous utilisons est un LCR mètre (HP4284A) qui couvre la gamme (20 Hz-1 MHz). Il est conçu sur la base d'un pont d'auto équilibrage. Le schéma de principe de mesure de l'appareil est donné dans la figure II-12. Le détecteur D mesure en permanence le courant dans la branche Lp et commande l'oscillateur 2 (OSC2) qui génère un signal E_{rr} de manière à réduire le courant détecté. Lorsque ce courant est nul, nous avons la relation :

$$\frac{E_{dut}}{Z_x} + \frac{E_{rr}}{R_r} = 0$$

Dans ces conditions, connaissant la résistance de référence R_r , la mesure de E_{rr} et de E_{dut} permet d'atteindre l'impédance à caractériser. En pratique, cette impédance peut être complexe. L'appareil effectue également une détection synchrone qui permet de mesurer la partie réelle et imaginaire de l'impédance. L'appareil comprend 4 bornes d'accès : 2 bornes sont utilisées pour le passage du courant électrique à travers l'impédance à caractériser, et 2 servent à la mesure de la tension. Cette technique à 4 bornes permet de s'affranchir des erreurs provoquées par les câbles dans cette gamme de fréquence.

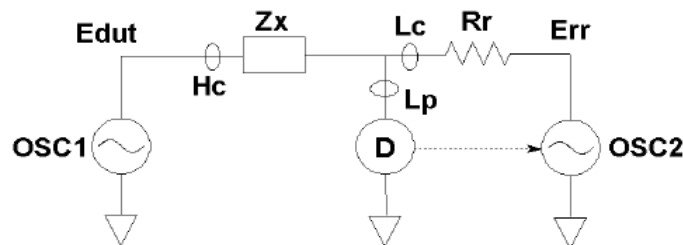


Figure II-12 Schéma de principe du pont d'impédance HP4284A [8].

II.3.1.2 Gamme Radio Fréquence (1 MHz-1.8 GHz) [9]

L'appareil utilisé dans cette gamme de fréquence est un analyseur d'impédance (HP4291A). Le schéma de principe de mesure de l'appareil est donné dans la II-13. Il s'agit

de la méthode de mesure I - V . Cette méthode utilise deux voltmètres vectoriels : V_v permet d'obtenir la tension V_Z appliquée au DST (Dipôle sous test, noté Z_x), et V_i permet d'obtenir le courant I_Z qui traverse le DST. La source de tension ainsi que les voltmètres vectoriels sont fermés sur l'impédance caractéristique $R_0 = 50 \Omega$. Le schéma fait apparaître que le courant mesuré par l'intermédiaire de V_i aux bornes de $R_0/2$ est bien le courant qui traverse le DST. Par contre, la tension V_v mesurée ne correspond pas à la tension V_Z aux bornes du DST. Ce type de montage est plutôt adapté à la mesure d'impédances élevées. En effet, dans le cas où $Z_x \gg R_0/2$, on a $V_i \ll V_Z$ et $V_v \approx V_Z$. Dans ces conditions, on montre aisément que l'impédance Z_x est donnée par :

$$Z_x = \frac{V_Z}{I_Z} = \frac{R_0}{2} \left(\frac{V_v}{V_i} - 1 \right) \approx \frac{R_0}{2} \frac{V_v}{V_i}$$

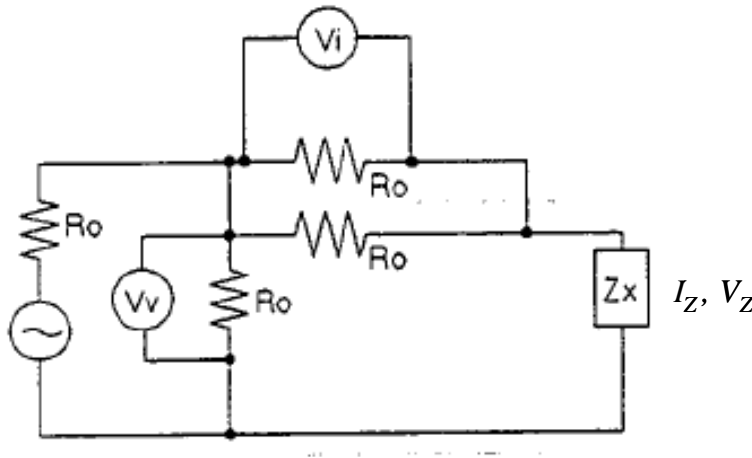


Figure II-13 Schéma de principe de l'analyseur d'impédance HP4291A [9].

II.3.1.3 Gamme Hyper Fréquence (1.8 GHz-20 GHz)

En micro-ondes, un quadripôle peut être schématisé par un graphe de fluence dont les coefficients S_{ij} représentent les propriétés du quadripôle et forment la matrice de répartition [10](cf. Figure II-14).

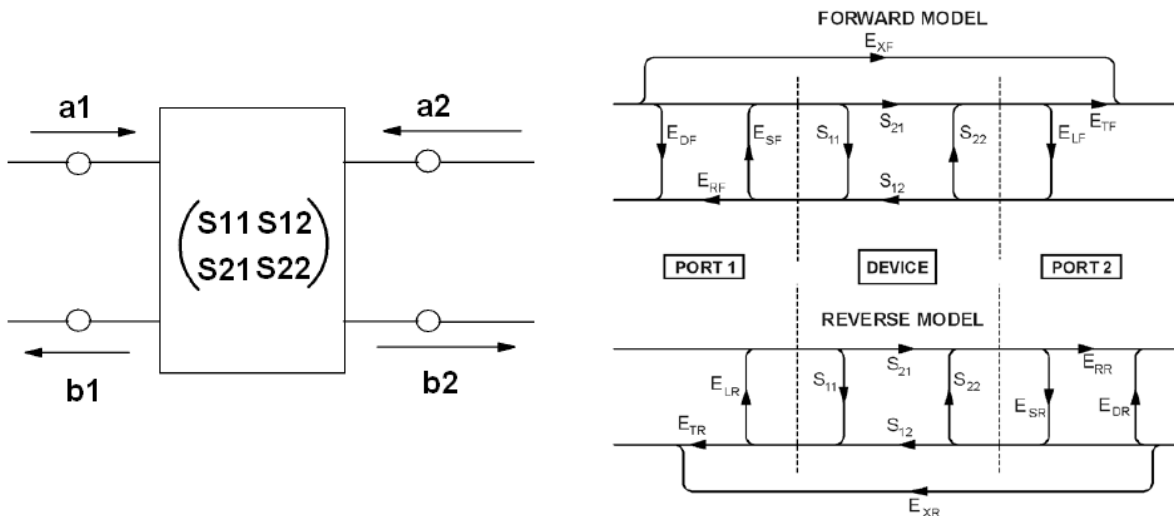


Figure II-14 Quadripôle et modèle d'erreur de l'analyseur de réseau.

S_{12} et S_{21} sont les coefficients de transmission du quadripôle de l'accès 2 vers l'accès 1 et de l'accès 1 vers l'accès 2 respectivement. S_{11} et S_{22} sont les coefficients de réflexion des accès 1 et 2 respectivement. Ces coefficients sont des grandeurs complexes et la mesure de ces 4 grandeurs en module et en phase caractérise complètement le quadripôle sous test.

Pour atteindre ces paramètres S , on utilise un analyseur de réseaux (Agilent E8361A) qui fonctionne jusque 67 GHz.

II.3.2 Les cellules de mesure

II.3.2.1 Gamme Basse Fréquence (DC-1 MHz) [11]

Nous disposons d'une cellule commerciale Agilent HP 16451B adaptée au LCR mètre (HP4284A). Elle est composée de 2 électrodes circulaires pour former un condensateur plan (cf. Figure II-15). La distance entre les électrodes peut être ajustée et mesurée au moyen d'un micromètre en fonction de l'épaisseur du diélectrique à caractériser. Le diamètre des disques peut être de 5 mm ou de 38 mm selon la valeur de l'impédance à mesurer. Dans le cas où des contacts métalliques peuvent être déposés sur le diélectrique, la cellule de mesure possède deux électrodes ponctuelles pour assurer la liaison avec les contacts.

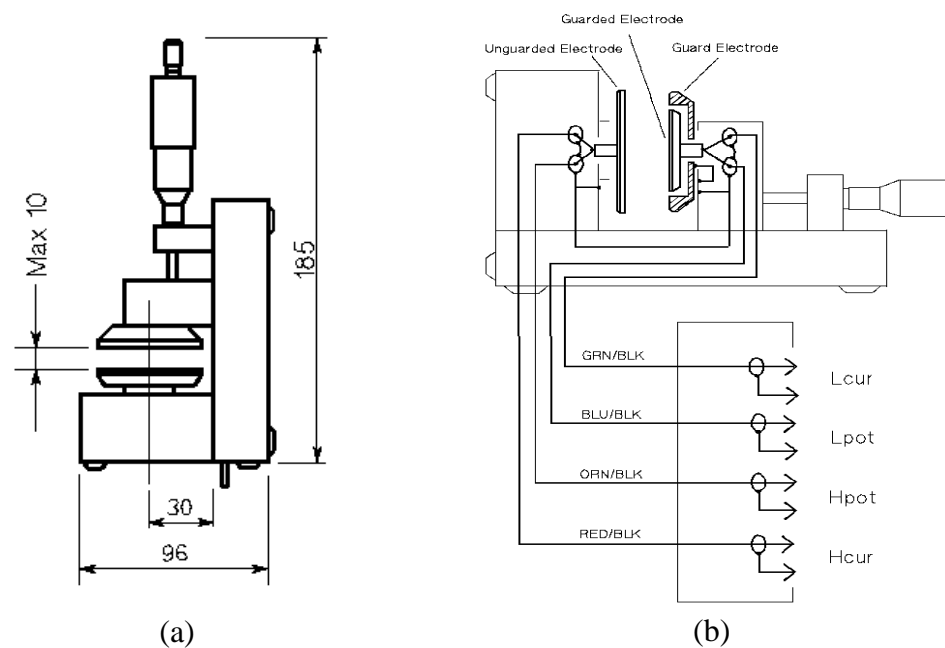


Figure II-15 Cellule de mesure basses fréquences HP 16451B : (a) Vue en coupe de la cellule. Les dimensions sont données en mm. (b) Schéma de connexion des câbles [11].

II.3.2.2 Gamme Radio Fréquence (1 MHz-1.8 GHz)

II.3.2.2.1 Structure géométrique de la cellule de mesure

Pour les mesures diélectriques en radio-fréquence nous avons conçu une cellule adaptée à la connexion APC-7 (Amphenol Precision Connector, $\varnothing=7\text{mm}$) de l'appareil (HP 4291A). Il s'agit d'une cellule de mesure réalisée à partir d'une transition APC-7/SMA (cf. Figure II-16). L'objectif visé est de réaliser un condensateur plan de petite taille pour permettre des mesures jusque 1.8 GHz. La partie SMA de la transition a été démontée et remplacée par un conducteur central de 3 mm de diamètre. Le schéma de principe de cette cellule est représenté

à la figure II-17. La cellule est constituée d'une partie active où est placé l'échantillon et d'une ligne de transmission servant de transition entre le plan d'entrée de la cellule et sa partie active. L'échantillon est placé en « sandwich » entre l'extrémité du conducteur central d'une ligne coaxiale et un court-circuit placé à l'extrémité de cette ligne. Ce court-circuit est appliqué contre l'échantillon à l'aide d'un système de piston, ce qui permet en même temps de mesurer l'épaisseur en repérant des stries (cf. Figure II-16). Le cylindre est divisé en 36 stries dont chacune prend 10° ($360^\circ/36$ stries). Un tour (360°) peut faire avancer le piston de $850\text{ }\mu\text{m}$, ce qui donne $2.36\text{ }\mu\text{m}$ par degré (soit $23.6\text{ }\mu\text{m}$ par strie).

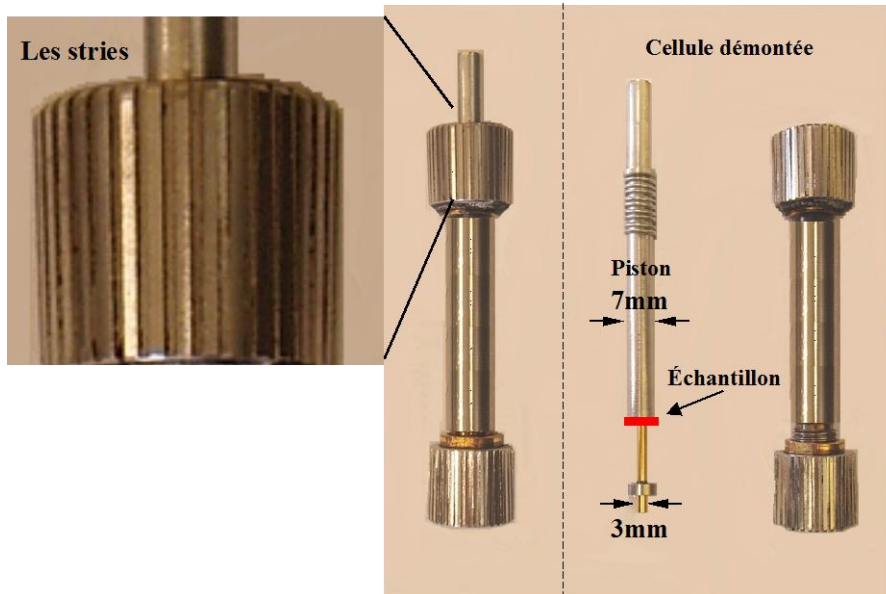


Figure II-16 Photos de la cellule conçue à partir d'une transition APC-7/SMA et du système à piston.

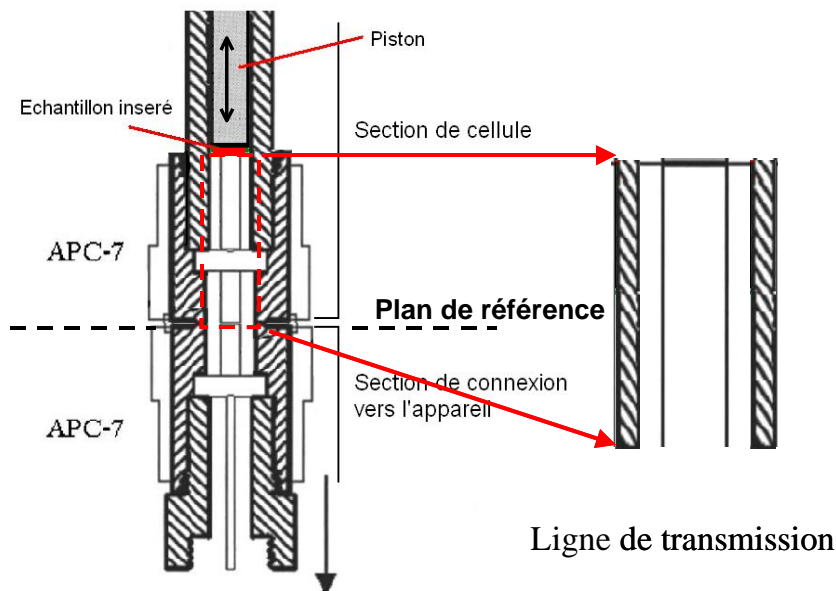


Figure II-17 Vue en coupe de la cellule réalisée. On représente la partie entre le plan de référence et l'échantillon sous test par une ligne de transmission.

II.3.2.2.2 Caractérisation électrique de la cellule de mesure

Comme mentionné précédemment, la cellule à vide peut se modéliser par un tronçon de ligne de transmission (cf. Figure II-18). Les mesures en court-circuit (CC) et en circuit ouvert (CO) nous permettent de déterminer chaque élément de ce tronçon de ligne.

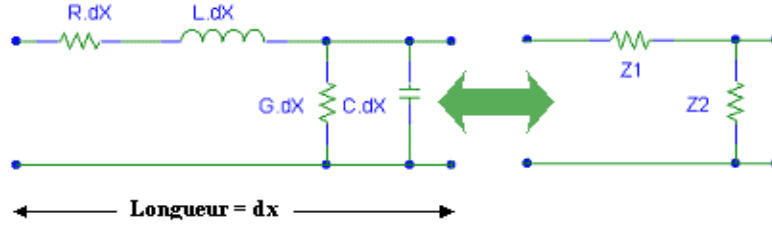


Figure II-18 Schéma équivalent à la ligne de transmission : R , G , L et C sont respectivement la résistance, la conductance, l'inductance et la capacité par unité de longueur dx .

Ligne de transmission :

(i) Relations générales

Pour une ligne de transmission réelle (avec pertes), l'expression ci-dessous donne son impédance caractéristique.

$$Z_c = \sqrt{\frac{R + j\omega L}{G + j\omega C}} \quad (\text{II. 8})$$

Dans le cas d'une ligne sans perte, R et G sont nuls, alors l'expression se simplifie :

$$Z_c = \sqrt{\frac{L}{C}}$$

La constante de propagation pour une ligne avec perte est donnée par :

$$\gamma = \sqrt{(R + j\omega L)(G + j\omega C)}$$

Dans le cas d'une ligne sans perte, la constante de propagation devient :

$$\gamma = j\omega\sqrt{LC}$$

Quand on met une impédance connue Z_r au bout de la ligne, on peut calculer l'impédance Z_m mesurée à l'entrée de la ligne avec la relation suivante :

$$Z_m = Z_c \frac{Z_r + Z_c \tanh(\gamma l)}{Z_c + Z_r \tanh(\gamma l)} \quad (l : \text{la longueur de la ligne}) \quad (\text{II. 9})$$

(ii) En court-circuit (CC) :

Pour placer la cellule en CC, on connecte directement le conducteur central avec le bout du piston métallique. Dans ce cas, la partie active de la cellule présente une impédance nulle ($Z_r = 0$), l'équation II. 9 devient :

$$Z_m = Z_c \tanh(\gamma l)$$

Dans l'hypothèse où $\gamma l = j\omega l\sqrt{LC} \ll 1$, c'est-à-dire lorsque la fréquence reste suffisamment faible, cette expression devient :

$$Z_m \approx Z_c \gamma l = Rl + j\omega Ll \quad (\text{II. 10})$$

La mesure en CC permet de déterminer les caractéristiques R et L de l'impédance série de la cellule de mesure.

(iii) En circuit-ouvert (CO) :

Concrètement, cela revient à enlever le piston et laisser la cellule ouverte afin de former

une impédance infinie ($Z_r = \infty$) à l'extrémité de la cellule. L'équation II. 9 devient :

$$Z_m = \frac{Z_c}{th(\gamma l)}$$

Dans l'hypothèse où $\gamma l \ll 1$, cette expression devient :

$$Z_m \approx \frac{Z_c}{\gamma l} = \frac{1}{Gl + j\omega Cl} \quad (\text{II. 11})$$

La mesure en CO permet de déterminer les caractéristiques G et C de l'impédance parallèle de la cellule de mesure.

Pour les mesures de l'impédance de la cellule en CC et CO, nous avons utilisé respectivement une représentation de type R et L en série (noté R_s - L_s) et G et C en parallèle (noté G_p - C_p). Ces mesures sont reportées en trait plein dans les figures II-19 et II-20. De ces mesures, on obtient $L_s = 3.93$ nH et $C_p = 1.58$ pF qui ne changent pratiquement pas en basse fréquence. Comme illustré dans les équations II. 10 et II. 11, ces valeurs donnent directement Ll et Cl de la cellule. Concernant Rl et Gl , on observe des valeurs très faibles à basse fréquence, mais ces valeurs augmentent très vite et irrégulièrement avec la fréquence. Ces évolutions peuvent être attribuées à la précision de mesure et à divers phénomènes (ex. le rayonnement, l'effet de peau, etc.) qui engendrent de plus en plus de pertes en haute fréquence. Afin de confirmer Ll et Cl obtenus expérimentalement et d'estimer Rl et Gl , nous avons reporté en pointillés sur les figures II-19 et II-20 les courbes théoriques issues de l'équation II. 9 en prenant $L_s = 3.93$ nH, $C_p = 1.58$ pF, $R_s = 0.05 \Omega$ et $G_p = 7 \times 10^{-6}$ S. La cohérence entre les courbes expérimentales et théoriques nous confirme les valeurs de Ll et Cl et garantit $R_s < 0.05 \Omega$ et $G_p < 7 \times 10^{-6}$ S.

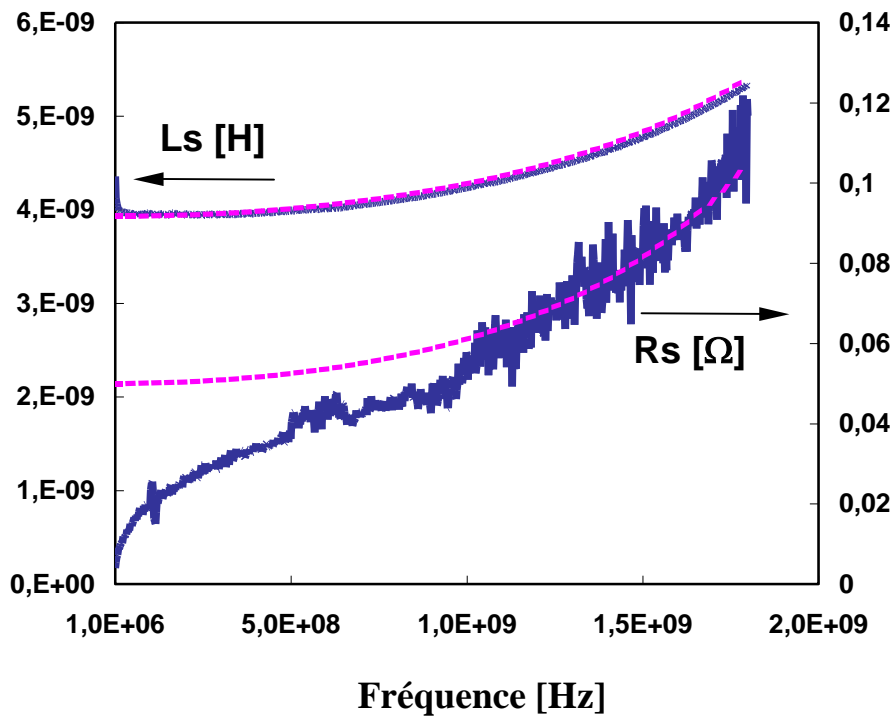


Figure II-19 Relevés de R_s [Ω] et de L_s [H] de la cellule en CC : résultats expérimentaux en trait plein, résultats théoriques en pointillés.

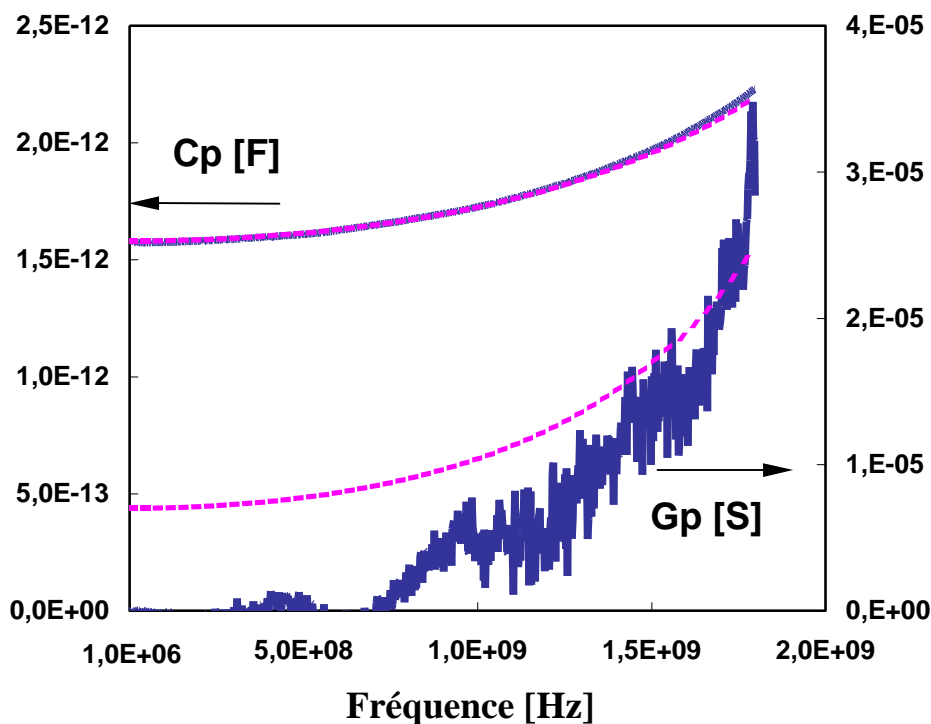


Figure II-20 Relevés de C_p [F] et de G_p [S] de la cellule en CO : résultats expérimentaux en trait plein, résultats théoriques en pointillés.

Le coefficient de réflexion de la cellule est également mesuré dans la gamme de fréquence 1 MHz-1.8 GHz (cf. Figure II-21). Dans l'abaque de la figure II-21 (a), les valeurs mesurées sans compensation en CC et en CO suivent parfaitement le cercle extérieur. Cela fait clairement apparaître les effets inductifs et capacitifs de la cellule, et montre que les pertes sont tout à fait négligeables jusque 1.8 GHz. En prenant l'équation II. 8 pour une ligne sans perte et les valeurs de Ll et Cl , on obtient l'impédance caractéristique de notre cellule $Z_c = 49.9 \Omega$. Par une méthode de compensation on peut tenir compte des effets inductifs et capacitifs dus à la ligne en fonction de la fréquence. Nous montrons en exemple cette compensation appliquée au CC et au CO dans la figure II-21 (b).

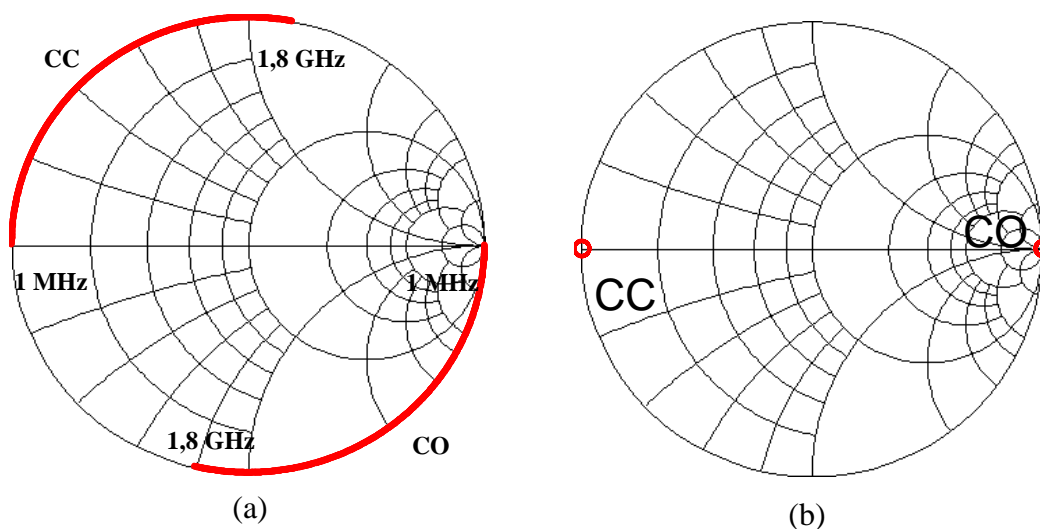


Figure II-21 Mesures du coefficient de réflexion de la cellule « APC-7 » en CC et CO : (a) sans compensation, (b) avec compensation.

II.3.2.3 Gamme Hyper Fréquence (1.8 GHz-20 GHz)

Nous avons choisi, pour caractériser un matériau diélectrique en micro-onde, d'utiliser une cavité résonante (cf. Figure II-22). Il s'agit d'une méthode fonctionnant à des fréquences discrètes qui permet d'atteindre directement la constante diélectrique et les pertes associées au matériau ($\tan \delta$). Le principe consiste à réaliser une cavité faisant apparaître plusieurs modes de résonance. Parmi les modes possibles, on ne s'intéresse qu'au mode fondamental TE_{10p} où l'indice p est choisi impair. L'échantillon à caractériser est inséré au centre de la cavité où le champ électrique est maximal, et vient perturber la propagation des micro-ondes. Cette perturbation a pour conséquence, d'une part de décaler la fréquence de résonance, et d'autre part de diminuer le coefficient de qualité. La cavité est réalisée à partir d'un guide d'onde rectangulaire à travers lequel nous avons découpé une fente au centre. Chaque extrémité de la cavité est fermée par une paroi conductrice. L'onde électromagnétique est injectée dans la cavité par l'intermédiaire d'un iris. Le coefficient de qualité Q est déterminé par la largeur à mi-hauteur de la résonance (cf. Eq II. 12 et Figure II-23). En connaissant les modes TE_{10p} pouvant se propager à l'intérieur de la cavité et dans l'hypothèse de faibles perturbations, la permittivité relative et l'angle de pertes peuvent être donnés analytiquement en fonction des paramètres mesurés Δf_r correspondant au décalage de la fréquence de résonance, et $\Delta(1/Q)$ correspondant à la différence de l'inverse des coefficients de qualité avant et après perturbation (cf. Eqs II. 13 et II. 14) [12]. Pour respecter les hypothèses initiales, la longueur l de l'échantillon doit rester faible devant la longueur L de la cavité. De même, la variation relative de la fréquence de résonance doit être de l'ordre de 0.1% dans le cas le plus favorable. [13].

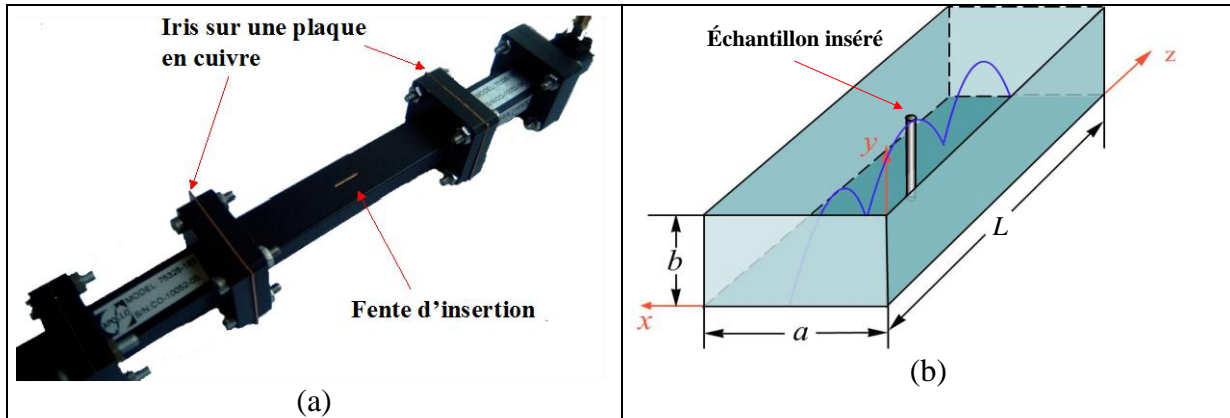


Figure II-22 Cavité résonante : (a) photo de la cavité avec la fente, (b) descriptif de la cavité utilisée en mode TE_{10p} (ex : $p = 3$).

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f_{3dB}} \quad (\text{II. 12})$$

$$\varepsilon' = 1 + \frac{f_{r1} - f_{r2}}{f_{r1}} \times \frac{2aL}{\left[l + \frac{L}{p\pi} \sin\left(\frac{pl\pi}{L}\right) \right] \left[e + \frac{a}{\pi} \sin\left(\frac{e\pi}{a}\right) \right]} \quad (\text{II. 13})$$

$$\tan \delta = \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right) \times \frac{f_{r1}}{2(f_{r1} - f_{r2})} \quad (\text{II. 14})$$

où f_{ri} est la fréquence de résonance, Q_i est le facteur de qualité (les indices 1 et 2 correspondent respectivement aux mesures sans et avec échantillon), Δf_{3dB} correspond à la largeur de la résonance à -3dB (cf. Figure II-23). e représente l'épaisseur de l'échantillon et a la largeur de la cavité (cf. Figure II-22 (b)).

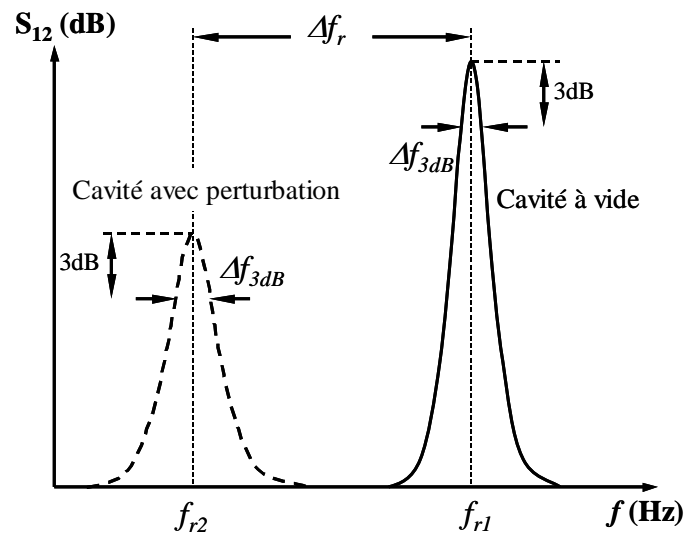


Figure II-23 Illustration de Δf_r et ΔQ . Le coefficient de qualité Q est défini par le rapport de la fréquence de résonance f_r et la largeur Δf_{3dB} .

II.3.2.4 Test des bancs de mesure

Nous avons effectué un test de nos bancs de mesure, composés par 3 appareils et 3 cellules différents, sur un matériau TMM3 (Thermoset Microwave Materials). Ce matériau est fourni par le fabricant américain « Rogers » dont la ε' est constante et égale à 3.27 (± 0.032) jusque 10 GHz et dont la ε'' est de 0.0065 [14]. L'échantillon a été mesuré avec l'ensemble de nos 3 bancs de mesure jusque 20 GHz. Les résultats sont montrés dans la figure II-24. Les résultats sont conformes à ceux attendus. On observe une valeur quasi constante de la ε' jusque 20 GHz égale à celle indiquée par le fabricant ; par contre, la ε'' présente de fortes variations à cause de sa valeur faible, mais reste dans le même ordre de grandeur à celle donnée par le fabricant. L'accord entre nos résultats et ceux attendus nous permet de faire confiance à nos différents bancs de mesure.

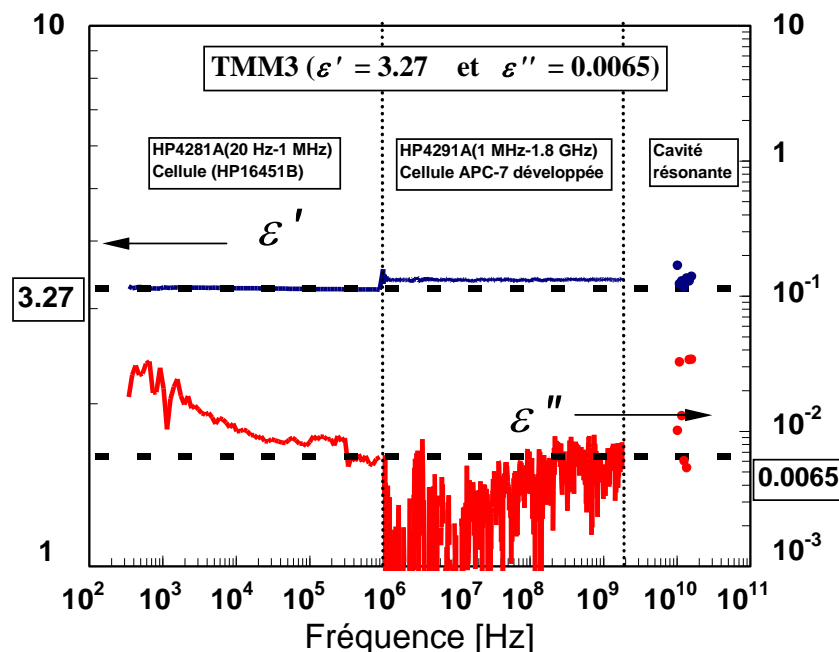


Figure II-24 Résultats de mesure de $\varepsilon'(f)$ et $\varepsilon''(f)$ pour l'échantillon TMM3 jusque 20 GHz. En trait plein nous avons reporté les résultats expérimentaux. Les données fabricant sont en pointillés.

II.4 Résultats expérimentaux préalables

II.4.1 Mesures jusque 1.8 GHz

II.4.1.1 Mise en évidence d'un domaine de relaxation

Les 4 échantillons que nous avons étudiés se distinguent uniquement par leur concentration de PANI : 0% (PU pur), 0.5%, 1% et 5%. L'échantillon de PU est considéré comme une référence pour mettre en évidence l'effet de l'ajout de PANI. Les évolutions de ε' et ε'' en fonction de la fréquence sont montrées dans les figures II-25 et II-26. Comme il existe une éventuelle conduction non négligeable dans nos composites de polymère conducteur, la partie imaginaire ($j\sigma_s/\omega$) due à la conduction continue dans le modèle de Debye (cf. §II.2.4.1) devient prépondérante en basse fréquence, et fait apparaître une évolution en $1/f$ sur une échelle logarithmique (cf. la partie des courbes en gris dans la figure II-26). En pratique, on détermine la conductivité continue dans la zone où on observe une évolution en $1/f$, puis systématiquement nous en tenons compte en retranchant ce terme parasite afin de mettre en évidence le phénomène de relaxation. Les résultats après le retranchement font apparaître pour les 3 échantillons de PANI/PU :

- (i) une diminution monotone de ε' avec la fréquence,
- (ii) une augmentation suivie d'une diminution de ε'' avec la fréquence en passant par un maximum à une fréquence critique faisant penser à un domaine de relaxation.

Cette fréquence critique caractérise la constante de temps τ par la relation :

$$\tau = 1/2\pi f_c.$$

De plus, on peut constater que l'effet de l'ajout de PANI dans le PU fait augmenter les valeurs de ε' et de ε'' et fait décaler la fréquence critique vers les hautes fréquences (cf. Tableau II-1). En absence total de PANI (PU pur) le phénomène de relaxation a complètement disparu montrant que le phénomène est dû à l'ajout de PANI. Plus on monte en fréquence, moins l'effet de PANI se fait ressentir et les valeurs tendent à rejoindre celles du PU pur.

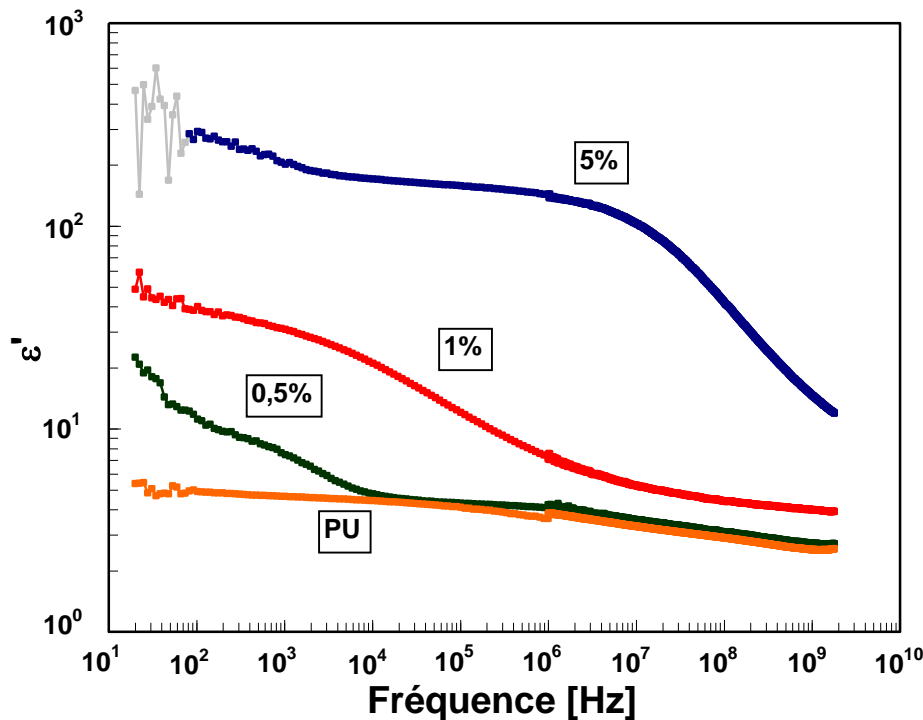


Figure II-25 Evolution de ε' en fonction de la fréquence des échantillons de PANI/PU 0.5%, 1%, 5% et PU pur.

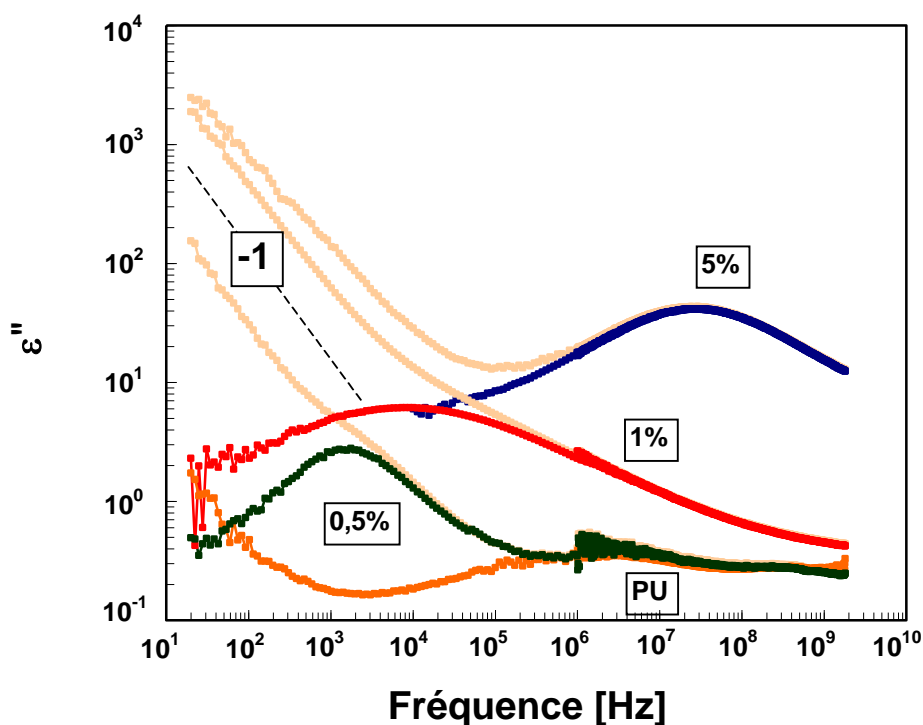


Figure II-26 Evolution de ε'' en fonction de la fréquence des échantillons de PANI/PU 0,5%, 1%, 5% et PU pur. Les parties en gris correspondant à la contribution de la conductivité continue.

Les courbes de la conductivité $\sigma' (= \omega \varepsilon_0 \varepsilon'')$ en fonction de la fréquence sont données dans la figure II-27. On peut remarquer que plus le taux de PANI est important, plus la conductivité est élevée. En haute fréquence, on constate également que toutes les courbes tendent à rejoindre celle du PU pur.

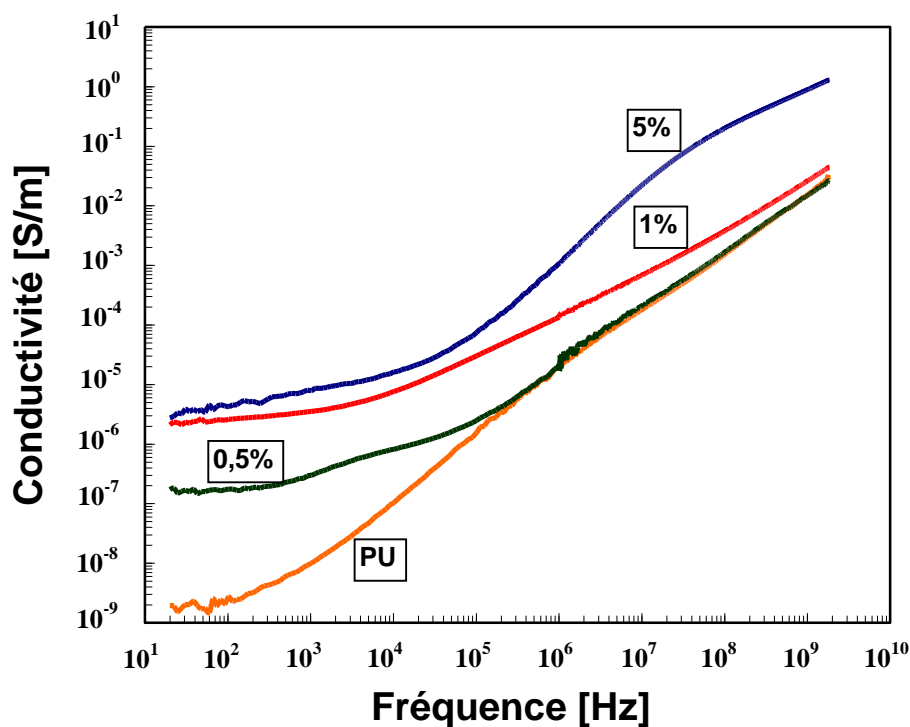


Figure II-27 Evolution de $\sigma' (= \omega \varepsilon_0 \varepsilon'')$ en fonction de la fréquence : PANI/PU 0,5%, 1%, 5% et PU pur.

Dans le tableau II-1 nous indiquons les différents paramètres caractérisant le phénomène de relaxation mis en évidence. La constante de temps τ est définie par la relation : $\tau = 1/2\pi f_c$ où f_c est la fréquence critique.

Tableau II-1 Valeurs de ε'' maximal, de la fréquence critique f_c correspondante, et du temps de relaxation $\tau = 1/2\pi f_c$.

PANI/PU	ε''_{\max}	f_c (kHz)	τ (μ s)
5%	43.1	26900	0.006
1%	6.21	8.16	19.5
0.5%	2.79	1.58	101

II.4.1.2 Adaptation au modèle de Cole-Cole

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence un phénomène de relaxation dans les 3 échantillons de PANI/PU. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, on se propose d'y adopter le modèle de Cole-Cole. Dans ce modèle un paramètre de distribution est introduit. Cette distribution caractérise les temps de relaxation qui sont répartis suivant une distribution gaussienne autour d'une constante de temps moyenne τ_c . Quand on trace le diagramme de Cole-Cole (ε'' en fonction de ε'), le demi cercle se déplace et se centre en dessous de l'axe ε' . Les diagrammes de Cole-Cole sont représentés dans les figures II-28 et II-29. Les résultats montrent des demi-cercles plus ou moins aplatis et allongés selon le pourcentage de PANI. Des demi-cercles ajoutés manuellement nous aident à trouver plusieurs informations intéressantes et à mieux interpréter les résultats :

- (i) les angles définis sur les demi-cercles donnent une indication sur la distribution de la constante de temps τ , qui est différente selon le pourcentage de PANI (cf. § II.2.4.2).
- (ii) Au-delà d'une certaine fréquence, les points de mesures coïncident avec les demi-cercles montrant que les échantillons subissent une relaxation de type Cole-Cole.
- (iii) On peut constater que les 3 demi-cercles des 3 échantillons se rejoignent tous à la même valeur en haute fréquence où la relaxation de type Cole-Cole se termine. En première approximation, on peut noter que cette valeur est proche et inférieure à 5.
- (iv) Aux basses fréquences le modèle n'explique pas les valeurs expérimentales obtenues. Ceci doit être dû à des effets parasites provenant des électrodes et qui apparaissent uniquement en très basses fréquences.

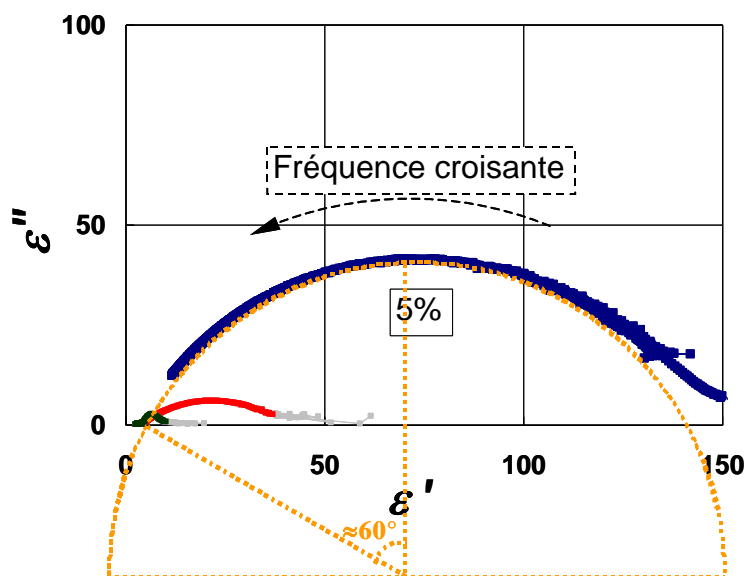


Figure II-28 Diagrammes de Cole-Cole des 3 échantillons de PANI/PU et demi-cercle complet de l'échantillon de PANI/PU 5% en pointillés.

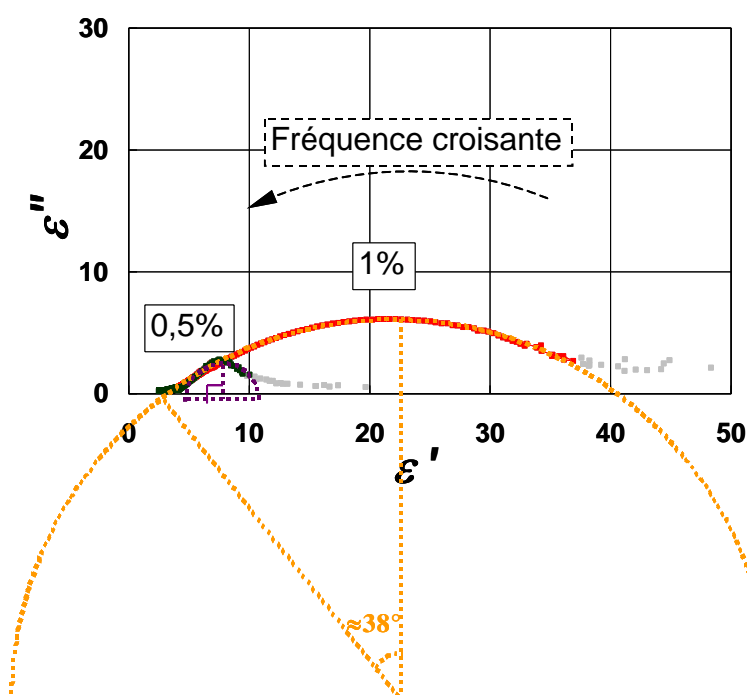


Figure II-29 Zoom de la figure II-28 sur les échantillons de 0,5% et 1%.

II.4.2 Mesures dans la gamme (1.8 GHz – 20 GHz)

Nous montrons dans la figure II-30 un exemple de résultats de mesure obtenus en mode TE_{1017} ($p=17$) avant et après insertion de l'échantillon dans une cavité résonante rectangulaire de dimension $a = 1.6$ cm, $b = 0.8$ cm, $L = 20$ cm (cf. Figure II-22). Le décalage de la fréquence de résonance est lié à la dimension de la cavité et à la permittivité ϵ' de l'échantillon, et l'élargissement du pic de résonance à l'absorption d'énergie dans l'échantillon.

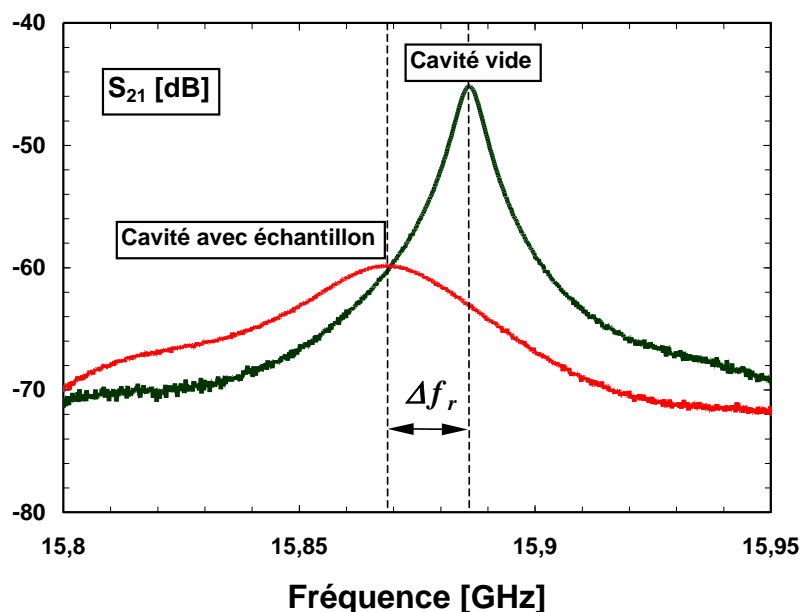


Figure II-30 Exemple de l'évolution de la résonance avant et après insertion de l'échantillon dans la cavité (Mode TE_{1017} , PANI/PU 5%).

Les relevés des mesures et les résultats calculés à partir de l'équation II. 13 et II. 14 sont donnés dans le tableau II-2 et la figure II-31. Les résultats sont à interpréter avec précautions. En effet, les mesures sont sensibles à la dimension de l'échantillon, la position de la fente sur la cavité, la position de l'échantillon à travers la fente, etc. Toutefois, on peut estimer l'erreur de mesure à environ 10%. Qualitativement, on peut tout de même constater qu'à ces fréquences, la permittivité complexe des trois échantillons ne présente pas de dépendance en fréquence significative. Pour les trois échantillons, la valeur de la permittivité ε' tend approximativement vers 3. Dans la gamme de fréquence étudiée, les échantillons ne présentent pas de domaine de relaxation. Les pertes sont plus élevées pour l'échantillon avec 5% de PANI et du même ordre de grandeur pour les échantillons à 0.5% et 1% de PANI.

Tableau II-2 Résultats récapitulatifs des mesures en cavité résonante. f_r est la fréquence de résonance, Q est le facteur de qualité.

		5% ($l = 1.3$ mm)				1% ($l = 2$ mm)				0.5% ($l = 1.6$ mm)			
Mode	Indice	f_r (GHz)	Q	ε'	$\varepsilon''=\varepsilon'\times tg\delta$	f_r (GHz)	Q	ε'	$\varepsilon''=\varepsilon'\times tg\delta$	f_r (GHz)	Q	ε'	$\varepsilon''=\varepsilon'\times tg\delta$
TE_{105}	1(vide)	10.192	3529	3.33	2.71	10.192	3529	3.84	0.45	10.192	3529	3.00	0.30
	2(inséré)	10.178	392			10.171	461			10.182	2106		
TE_{107}	1	10.846	2890	2.94	1.93	10.846	2890	3.28	0.22	10.846	2890	2.75	0.26
	2	10.833	534			10.828	548			10.837	1968		
TE_{109}	1	11.632	2660	3.08	2.03	11.633	2660	3.50	0.45	11.633	2660	2.88	0.27
	2	11.618	496			11.611	479			11.622	1827		
TE_{1011}	1	12.570	1956	2.75	2.22	12.570	1956	3.08	0.56	12.570	1956	2.77	0.23
	2	12.556	455			12.550	363			12.559	1525		
TE_{1013}	1	13.596	1872	2.97	1.66	13.596	1872	3.17	0.43	13.596	1872	2.92	0.11
	2	13.580	543			13.574	474			13.583	1653		
TE_{1015}	1	14.714	2106	3.10	1.82	14.715	2106	3.23	0.68	14.715	2106	2.92	0.24
	2	14.696	515			14.691	478			14.701	1591		
TE_{1017}	1	15.886	2123	2.85	2.02	15.886	2123	3.10	0.24	15.886	2123	2.89	0.26
	2	15.868	494			15.862	378			15.872	1571		

Cavité :		$L = 20$ cm	$a = 1.6$ cm	$b = 0.8$ cm		Epaisseur des échantillons :		$e = 0.6$ mm
----------	--	-------------	--------------	--------------	--	------------------------------	--	--------------

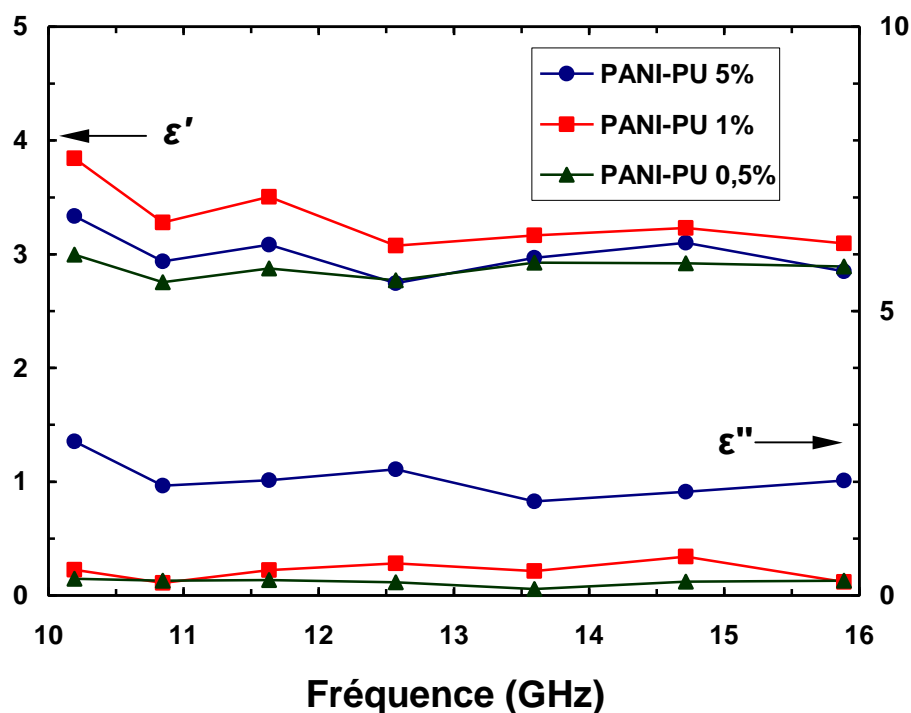


Figure II-31 Evolution de la permittivité complexe ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence (10 GHz – 16 GHz) des échantillons de PANI/PU 0.5%, 1% et 5%.

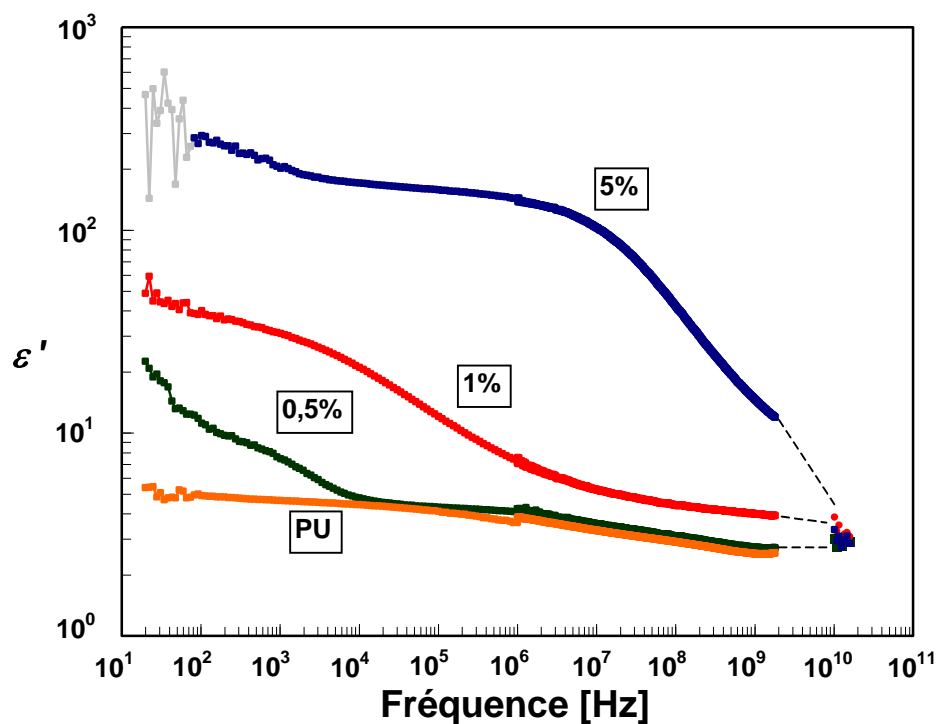
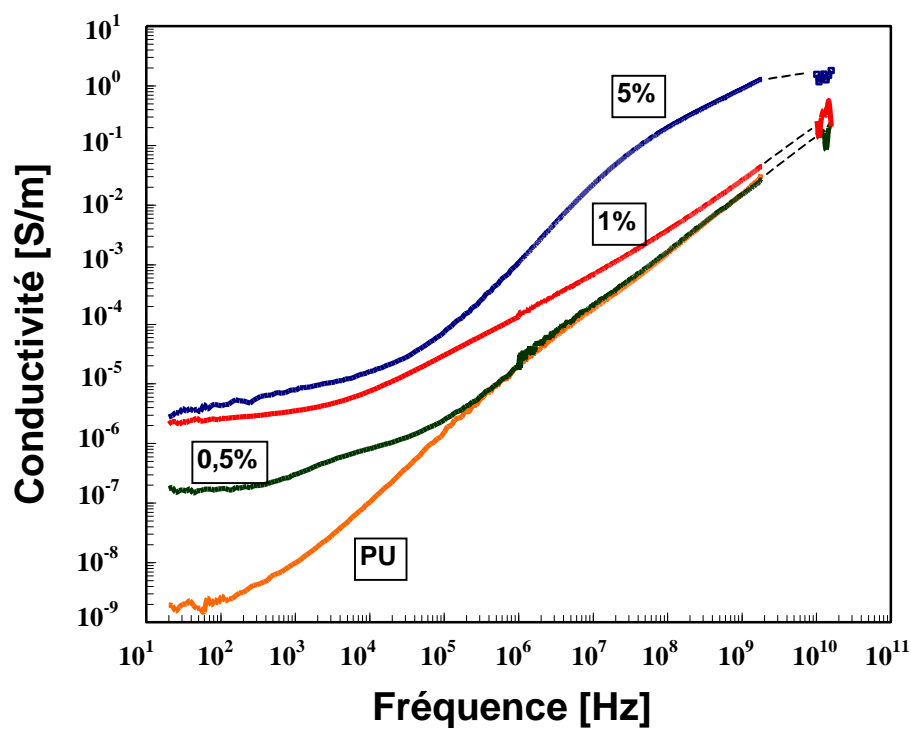
II.4.3 Conclusion

Les mesures de la permittivité complexe des trois échantillons de PANI/PU sont effectuées à partir de trois appareils et trois cellules différentes. Chaque échantillon présente une relaxation de type Cole-Cole. Cette relaxation est fortement liée à la concentration de PANI. Lorsque le taux de PANI augmente, la relaxation devient plus importante et se déplace vers les hautes fréquences.

Les figures II-32 et II-33 montrent les évolutions de $\epsilon'(f)$ et $\sigma'(f)$ obtenues avec les 3 bancs de mesure (Cellule HP 16451B (20 Hz-1 MHz) + Cellule « APC-7 » développée (1 MHz-1.8 GHz) + Cavité résonante (10 GHz-20 GHz)). En hautes fréquences, on constate que les relaxations obtenues dans les composites de PANI/PU se terminent toutes pour tendre vers les caractéristiques du PU pur. Les mesures dans la cavité jusqu'à 20 GHz donnent une valeur de ϵ' proche de 3 pour les trois échantillons. Cette valeur est cohérente avec la valeur déterminée (inférieure à 5) par le demi-cercle de Cole-Cole (cf. §II.4.1.2).

Les évolutions de $\epsilon'(f)$ et $\sigma'(f)$ montrent que la permittivité et la conduction électrique dans les composites PANI/PU augmentent avec le taux de PANI. Mais cet effet reste visible uniquement jusqu'à quelques GHz. Au-delà de cette fréquence, l'effet provenant de la PANI finit par disparaître complètement au profit des caractéristiques du PU.

Dans le chapitre suivant, on se propose de développer un nouveau modèle basé sur la théorie de percolation afin d'interpréter l'origine de cette relaxation ainsi que sa dépendance avec la concentration de PANI.


 Figure II-32 Evolution de $\epsilon'(f)$ dans la gamme de fréquence 20 Hz – 20 GHz.

 Figure II-33 Evolution de $\sigma'(f)$ dans la gamme de fréquence 20 Hz – 20 GHz.

-
- [1] Sabina Orłowska, *Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale* Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, (2003)
 - [2] Gorur G. Raju, *Dielectrics in electric fields* CRC Press, 2003
 - [3] Ronald Coelho, *Physics of dielectrics for the engineer* Elsevier, (1979)
 - [4] Kenneth S. Cole, Robert H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics* J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941)
 - [5] Kenneth S. Cole, Robert H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics* Chem. Phys. **10**, 98 (1942)
 - [6] M. Clausse, *Theoretical conditions for the existence of a dielectric relaxation due to Maxwell-Wagner effect in heterogeneous binary systems and especially in emulsions* Colloid & Polymer Science, Volume 253, Number 12, (1975)
 - [7] L.K.H. van Beek, *Dielectric behaviour of heterogeneous systems*. In: JB Birks, Editor, Progress in dielectrics vol. 7, Heywood Books, London (1967), pp. 69–114
 - [8] Agilent HP 4284A Precision LCR Meter Operation Manual
 - [9] Agilent HP 4291A Operation Manual
 - [10] K.Kurokawa, *Power Waves and Scattering Matrix*, IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques, Vol.MTT-13, No.2, (1965)
 - [11] Agilent HP 16451B DIELECTRIC MATERIAL TEST FIXTURE Operation Manual
 - [12] Thomas, R., Dube, D.C., *Extended technique for complex permittivity measurement of dielectric films in the microwave region* Electronics Letters, Volume 33, Issue:3, (1997), pp. 218 - 220
 - [13] D. C. Dube, M. T. Lanagan, J. H. Kim, S. J. Jang, *Dielectric measurements on substrate materials at microwave frequencies using a cavity perturbation technique* J. Appl. Phys. **63**, 2466 (1988)
 - [14] Data sheet of Thermoset Microwave Laminates (Thermoset ceramic loaded plastic)

Chapitre III Permittivité et conductivité complexe des PCI : modèle et discussions

III.1 Introduction

Nous commençons ce chapitre par la description d'un modèle qui permet d'expliquer l'évolution de la conductivité alternative des polymères conducteurs en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. Ce modèle qui a été initialement établi par A. N. Papathanassiou *et al.* [1], est unidimensionnel et suppose que la conductivité se fait par des chaînes de conduction dont la longueur suit une distribution gaussienne. Selon sa longueur et la fréquence du signal d'excitation, la chaîne de conduction présente un effet résistif ou capacitif. Malheureusement, si ce modèle explique bien le comportement des chaînes de conduction, il ne tient pas compte de l'espace qui existe entre les îlots conducteurs isolés.

Afin de mieux comprendre l'origine de la relaxation observée expérimentalement dans nos composites de PANI/PU, on se propose dans cette étude de développer et compléter ce modèle en y associant l'effet du taux de PANI sur les longueurs moyennes des îlots isolés.

Enfin, nous terminons ce chapitre par une étude du vieillissement de ces polymères conducteurs.

III.2 Modèle associant l'effet Maxwell-Wagner et la percolation

III.2.1 Introduction du modèle

Nos matériaux polymères conducteurs sont composés d'un polymère conducteur (Polyaniline), et d'un polymère isolant (Polyuréthane). Le mélange des deux crée une interface conducteur / isolant qui peut être à l'origine d'une relaxation de type Debye connue sous le nom d'effet Maxwell-Wagner (*cf.* chapitre II. §II.2.4.3).

Ce modèle ne s'applique qu'à des matériaux supposés composés d'îlots conducteurs et isolés de faible concentration mélangés dans une matrice isolante et continue. Lorsque la concentration des îlots conducteurs augmente, des chemins de conduction se créent et peuvent traverser complètement le matériau qui devient conducteur : c'est le phénomène de percolation. Ainsi, la conduction peut se faire par le biais des îlots isolés mais également par le biais de ces chemins de percolation. Les mécanismes de conduction mis en jeu pour ces 2 cas peuvent être très différents selon la fréquence du signal d'excitation. Dans les chemins de percolation, les charges électriques peuvent y bouger librement sans limite de distance, et un courant continu peut y circuler.

Dans nos composites de PANI/PU (0.5%, 1% et 5%), une partie des îlots de PANI se connectent et créent des chemins de percolation qui se comportent comme une conductance. Les autres îlots isolés de PANI forment une interface conducteur / isolant avec la matrice PU et provoquent une relaxation. Le pourcentage de PANI induit des changements sur l'amplitude et la fréquence de la relaxation. Dans cette partie nous décrivons le comportement électrique de ce composite par un modèle qui tient compte à la fois de la conduction par les chemins de percolation et par les îlots isolés.

III.2.2 Modèle de base

III.2.2.1 Mise en place du modèle

Les mesures de la conductivité $\sigma(\omega)$ sur les polymères conducteurs ou semi-conducteurs sont souvent caractérisées par un plateau (σ_{dc}) visible en basse fréquence suivi d'une

croissance plus ou moins forte (σ_{ac}) en haute fréquence [2 à 4]. Ce phénomène a également été observé sur nos échantillons et montré dans le chapitre II § II.4. La conductivité alternative σ_{ac} est due aux charges qui ne peuvent pas traverser complètement l'échantillon sous test. Le modèle se limite à la description du mouvement des charges électriques sous l'influence d'un champ alternatif externe. Deux paramètres sont mis en jeu :

- (i) la géométrie du système qui fixe les frontières physiques où les charges électriques doivent rester ;
- (ii) les 2 propriétés électriques des charges qui limitent intrinsèquement le mouvement des charges sous un champ alternatif : la mobilité et la densité de charges.

D'une manière qualitative, la structure d'un réseau polymère conducteur est constituée par des îlots de polymères conducteurs de différentes longueurs, et orientés aléatoirement. La densité de charge (par unité de longueur) est supposée en 1^{ère} approximation constante [1]. Une charge électrique peut traverser toute une chaîne moléculaire et sauter sur une autre chaîne qui se trouve à proximité. Un îlot peut ainsi être constitué de plusieurs chaînes moléculaires. La longueur L de cet îlot est égale à la distance maximale que les charges peuvent parcourir sur cet îlot (cf. Figure III-1).

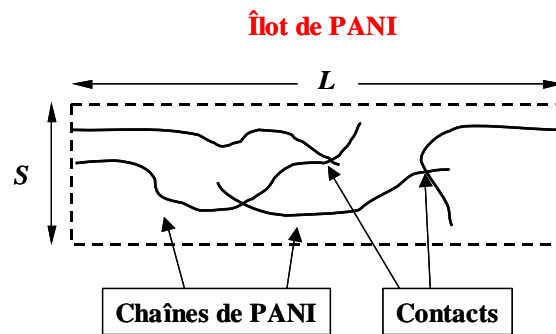


Figure III-1 Îlot composé de plusieurs chaînes moléculaires de PANI.

III.2.2.2 Description du modèle

Selon leur longueur L , on peut distinguer 2 types d'îlots :

- (i) les îlots suffisamment longs pour relier les deux côtés opposés de l'échantillon. Dans ce cas un chemin de percolation se crée, et un courant continu peut y circuler.
- (ii) les îlots plus courts que la dimension de l'échantillon. Ces îlots se trouvent isolés, et le courant continu ne peut pas passer. Par contre, en présence d'un champ électrique alternatif, les charges électriques s'accumulent alternativement aux deux extrémités des îlots et permettent le passage d'un courant alternatif. A chaque changement d'état, un certain temps τ est nécessaire pour que les charges se replacent. Ce temps de réponse qui correspond au temps de relaxation d'un îlot, est manifestement lié à la longueur L de l'îlot sur lequel les charges peuvent évoluer et la vitesse de mouvement de ces charges.

Lorsque le champ électrique est appliqué, les charges électriques sont accélérées mais sont ralenties à cause des interactions avec le réseau. Si la période du champ alternatif est très grande devant le temps entre deux collisions, on peut considérer que la vitesse moyenne des charges à chaque instant est proportionnelle au champ électrique appliqué. Dans ces conditions, on peut considérer que la vitesse des charges en fonction du temps a la même allure que le champ alternatif avec une amplitude v_{max} qui est proportionnelle à l'amplitude du champ (cf. Figure III-2).

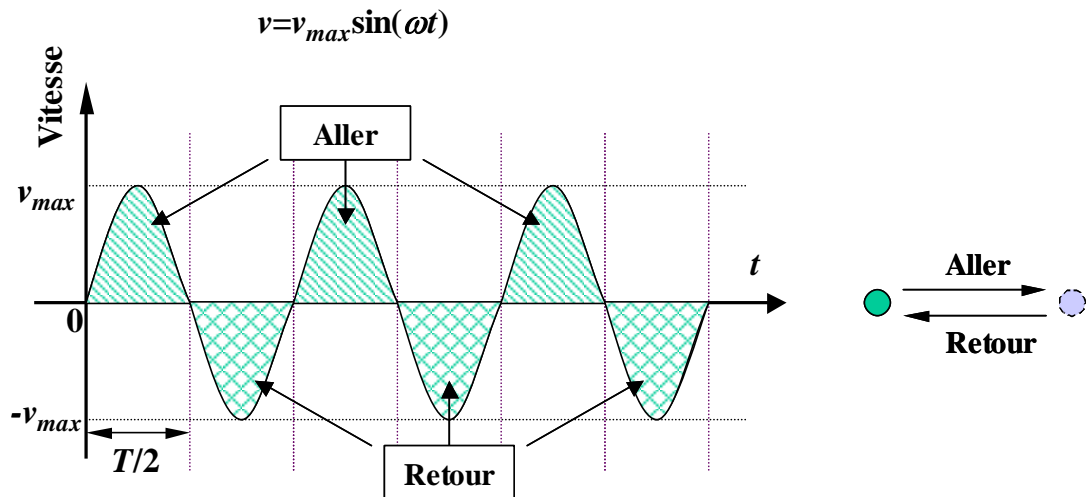


Figure III-2 Allure de la vitesse des charges en fonction du temps sous un champ alternatif.

Pendant le temps où la vitesse est positive, les charges prennent le trajet « aller » et à l'inverse où la vitesse est négative, les charges prennent le trajet « retour ». Pendant une demie période, la surface formée par l'allure de v et l'axe t nous donne la distance l parcourue par les charges :

$$l = v_{\max} \int_0^{T/2} \sin(\omega t) dt = \frac{v_{\max}}{\omega} [-\cos(\omega t)]_0^{T/2} = 2 \frac{v_{\max}}{\omega} \quad (\text{III. 1})$$

Cette relation montre que si la vitesse maximale est fixée, la distance maximale que les charges électriques peuvent parcourir est inversement proportionnelle à la fréquence du champ alternatif.

A partir de cette relation III. 1 et à une fréquence de travail fixée ω_c , on détermine une distance critique $L_c (= 2v_{\max}/\omega_c)$. Selon la longueur individuelle L_k (la longueur L du $k^{\text{ième}}$ îlot) des îlots conducteurs, on peut considérer deux cas (cf. Figure III-3) :

- (i) Si $L_k > L_c$, les charges peuvent évoluer librement le long de l'îlot conducteur qui se comporte comme une conductance (cf. Figure III-3 (a)). Ainsi la conductance mesurée fait apparaître non seulement une composante continue G_{DC} due aux chemins de percolation mais également une composante dépendante de la fréquence due à tous ces îlots qui ont une longueur plus importante que L_k . En ignorant l'irrégularité géographique des îlots, la conductance est inversement proportionnelle à la longueur des îlots conducteurs : $G_k \propto (L_k)^{-1}$. L'expression de la conductance totale est donnée par :

$$G(\omega) = G_{DC} + \sum_{L_k > L_c} G_k(L_k)$$

- (ii) Si $L_k < L_c$, les charges ne peuvent plus évoluer librement. Sous l'effet du champ électrique, les charges viennent s'accumuler à chaque extrémité de l'îlot qui se polarise et se comporte comme une capacité (cf. Figure III-3 (b)). La valeur de cette capacité est également inversement proportionnelle à la longueur : $C_k \propto (L_k)^{-1}$.

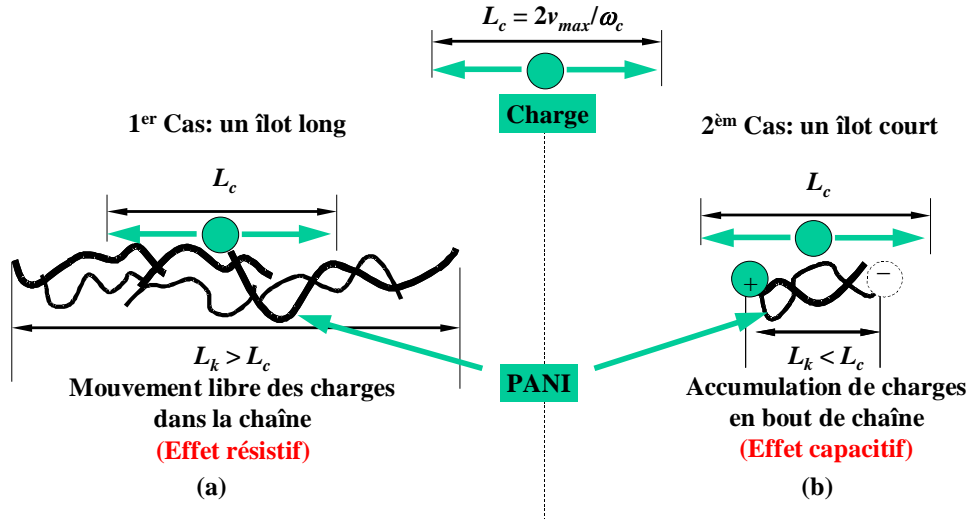


Figure III-3 Mouvement des charges dans les îlots sous un champ alternatif de fréquence ω (a) îlot long : $L_k > L_c = 2v_{max}/\omega_c$; l'îlot se comporte comme une conductance. (b) îlot court : $L_k < L_c = 2v_{max}/\omega_c$; l'îlot se comporte comme une capacité.

Comme proposé dans le modèle de A. N. Papathanassiou *et al.* [1], nous supposons que la longueur des îlots suit une loi de probabilité logarithmique, et obéit à une distribution gaussienne caractérisée par une longueur moyenne L_0 et un écart type s (cf. Figure III-4) :

$$f(\log L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}s} \exp\left(-\frac{(\log L - \log L_0)^2}{2s^2}\right)$$

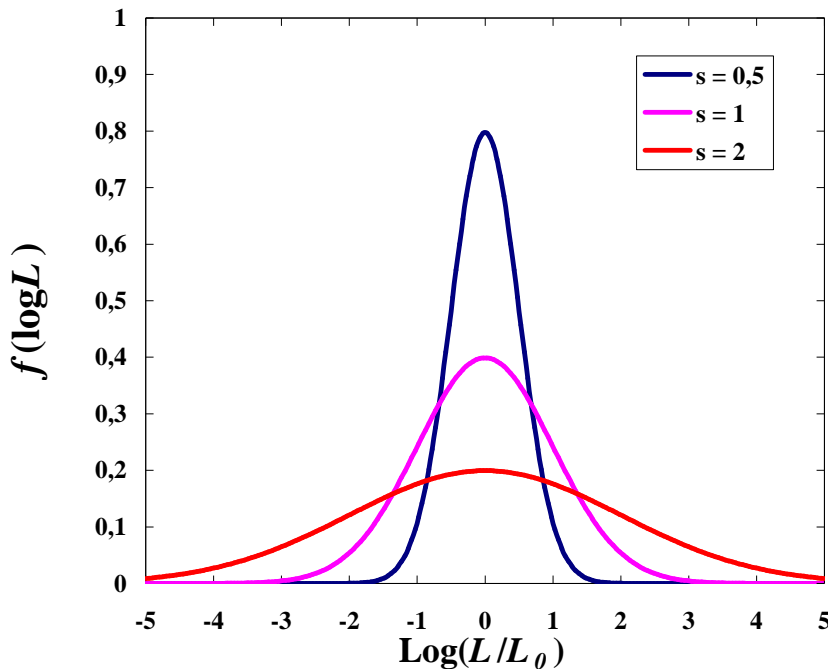


Figure III-4 Quelques exemples de la fonction de distribution de la longueur L utilisée pour notre modèle.

Selon la valeur de s , les îlots les plus nombreux se situent plus ou moins autour de la valeur moyenne L_0 .

III.2.2.2.1 Contribution des îlots longs : détermination de la conductance

Les îlots longs génèrent essentiellement un effet résistif. La conductance G d'un seul îlot de longueur L est donnée par la relation $G = \sigma S/L$, avec σ la conductivité des îlots, S la section effective. La probabilité d'avoir un îlot de longueur L est fixée par la loi de distribution décrite par la fonction $f(\log L)$. Pour obtenir la conductance totale, il suffit de sommer la conductance de chacun des îlots :

$$\begin{aligned} G(\omega) &= G_{DC} + \int_{L_k}^{\infty} \frac{\sigma S}{L} N \times f(\log L) d(\log L) \quad (d(\log L) = L^{-1} dL) \\ &= G_{DC} + \alpha \int_{L_k}^{\infty} L^{-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi s}} \exp\left(-\frac{(\log L - \log L_0)^2}{2s^2}\right) \frac{dL}{L} \end{aligned} \quad (\text{III. 2})$$

où α [S·m] est égale à $NS\sigma$, N étant le nombre total des îlots isolés.

A partir de la relation III. 1, on effectue le changement de variable $\Omega = 2v_{\max}/L$, et l'équation III. 2 devient :

$$\begin{aligned} G(\omega) &= G_{DC} + \alpha \int_{\omega}^0 \frac{1}{\sqrt{2\pi s}} \exp\left(-\frac{\left(\log \frac{2v_{\max}}{\omega} - \log \frac{2v_{\max}}{\Omega_0}\right)^2}{2s^2}\right) \frac{d\Omega}{-2v_{\max}} \\ &= G_{DC} + A \int_0^{\omega} \frac{1}{\sqrt{2\pi s}} \exp\left(-\frac{(\log \omega - \log \Omega_0)^2}{2s^2}\right) d\Omega \end{aligned} \quad (\text{III. 3})$$

où Ω est la variable pour l'intégrale, ω la fréquence de travail, $\Omega_0 = 2v_{\max}/L_0$, et A [S·s] est une constante égale à $\alpha/2v_{\max}$, et dépendante de la conductivité σ , de la section effective S , du nombre totale N des îlots, et aussi de la vitesse maximale v_{\max} des charges électriques.

III.2.2.2.2 Contribution des îlots courts : détermination de la capacitance

Les îlots courts ayant une longueur inférieure à la longueur critique L_c génèrent essentiellement un effet capacitif. La valeur de la capacité d'un îlot court est donnée par la relation $C = \varepsilon S/L$. La capacité est également inversement proportionnelle à la longueur L , et la détermination de la capacité totale des îlots courts se fait de la même façon que le calcul de la conductance des îlots longs :

$$C(\omega) = B \int_{\omega}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi s}} \exp\left(-\frac{(\log \omega - \log \Omega_0)^2}{2s^2}\right) d\Omega \quad (\text{III. 4})$$

où $\Omega_0 = 2v_{\max}/L_0$, et B [F·s] est une constante égale à $NS\varepsilon/2v_{\max}$, et dépendante de la permittivité ε , de la section effective S , du nombre totale N des îlots, et aussi de la vitesse maximale v_{\max} des charges électriques.

III.2.3 Amélioration du modèle

Le modèle décrit par A. N. Papathanassiou *et al.* [1] permet de donner les expressions de la conductance $G(\omega)$ (cf. Eq. III. 3) et de la capacitance $C(\omega)$ (cf. Eq. III. 4) des îlots conducteurs. Par contre il ne tient pas compte de la propagation du signal à travers l'ensemble de l'échantillon constitué de parties isolantes entre ces îlots conducteurs. En particulier, si le

signal électrique passe par un îlot de PANI qui a une longueur inférieure à la distance entre les deux électrodes de mesure, ce signal doit nécessairement passer par la matrice de PU pour atteindre l'électrode opposée. La figure III-5 montre le couplage schématisé de PANI/PU entre les deux électrodes de mesure. On se propose ici d'améliorer le modèle en prenant en compte l'effet de la propagation du signal à travers la matrice isolante.

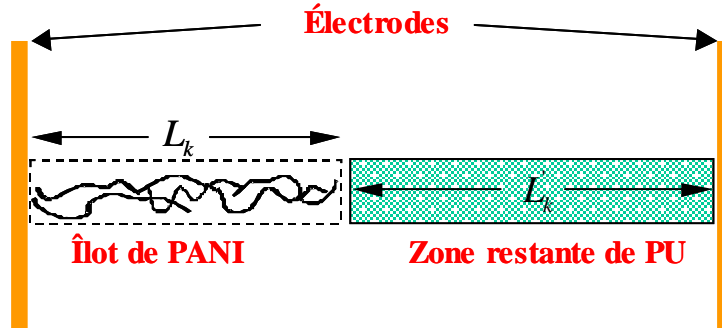


Figure III-5 Illustration du couplage de PANI/PU entre les deux électrodes de mesure.

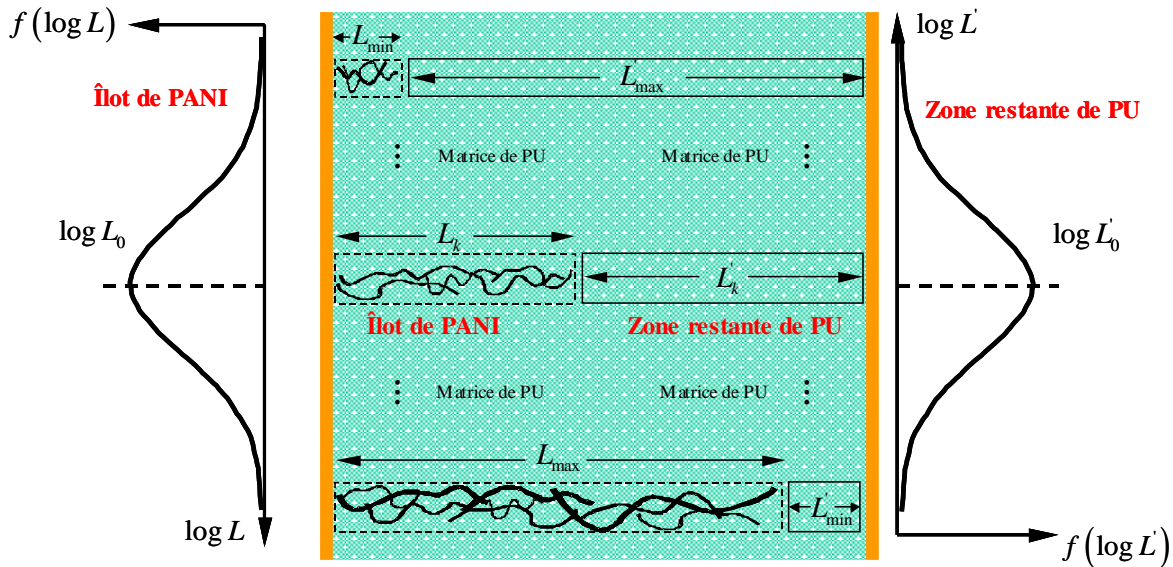


Figure III-6 Schéma descriptif de la structure de PANI/PU.

Nous montrons dans la figure III-6, un schéma descriptif de la structure de PANI/PU. Pour rejoindre les deux électrodes de mesure, le signal passe par un îlot de longueur L_k et par la matrice isolante de longueur L_k . On considère que la loi de distribution de la longueur L_k de PU restant est la même que celle correspondant à la longueur des îlots de PANI L_k . Pour les îlots de PANI les plus courts, le signal passe par des longueurs de PU restant les plus élevées, et pour les îlots de PANI les plus longs, le signal passe par des longueurs du PU restant les plus faibles. La loi de distribution pour les longueurs L des îlots est centrée sur la valeur moyenne L_0 et celle pour les longueurs L' de PU restantes est centrée sur la valeur moyenne L'_0 . Les 2 lois sont identiques d'écart type s . On obtient :

$$f(\log L) = f(\log L')$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi s}} \exp\left(-\frac{\log^2(L/L_0)}{2s^2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi s}} \exp\left(-\frac{\log^2(L'/L_0')}{2s^2}\right)$$

$$\left(\frac{L}{L_0}\right)^{\pm 1} = \frac{L'}{L_0'}$$

(L : longueur des îlots de PANI, L' : longueur de PU restant)

Parce que chaque îlot court de PANI correspond à une zone restante de PU long ou vice-versa, la seule solution physiquement acceptable de cette équation est :

$$\left(\frac{L}{L_0}\right)^{-1} = \frac{L'}{L_0'} \Rightarrow LL' = L_0L_0' \quad (\text{III. 5})$$

En fonction de la longueur L des îlots de PANI par rapport de la longueur critique L_c qui est liée à la fréquence de travail ω_c par la relation $L_c = 2v_{max}/\omega_c$, on reprend les deux cas précédents dans le modèle de base :

a. Cas des îlots longs : $L \geq L_c (= 2v_{max}/\omega_c)$.

L'îlot de PANI se comporte comme une conductance et la zone de PU restant se présente comme une capacité. Le schéma équivalent d'un parcours est montré dans la figure III-7.

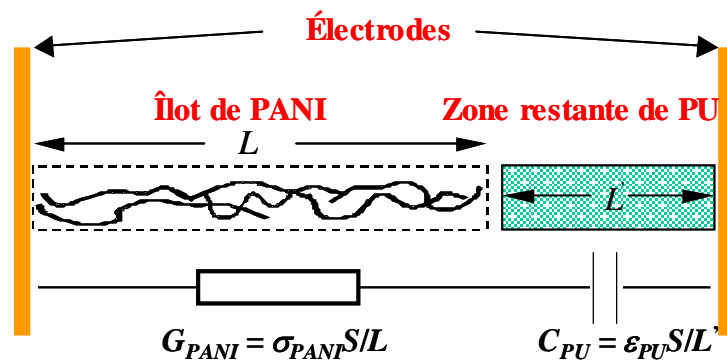


Figure III-7 Schéma équivalent d'un parcours dans le cas d'un îlot long : la résistance est due à la PANI et la capacité en série est due au PU.

L'admittance d'un tel parcours est donnée par la mise en série de la résistance due à la PANI avec la capacité due au PU, son expression est donnée ci-dessous :

$$dY(L, \omega) = \frac{1}{\frac{L}{\sigma_{PANI}S} + \frac{L'}{j\omega\epsilon_{PU}S}} N \times f(\log L) d(\log L) \quad (\text{III. 6})$$

où σ_{PANI} est la conductivité des îlots de PANI, ϵ_{PU} la permittivité de PU, S la section effective et N le nombre total des îlots.

A partir de la relation III. 1, on effectue le changement de variable $\Omega = 2v_{max}/L$, et on définit Ω_0 tel que : $L_0 = 2v_{max}/\Omega_0$ et $L'_0 = 2v'_{max}/\Omega_0$. En utilisant la relation III. 5, on obtient :

$$L' = \frac{L_0L'_0}{L} = \frac{2v'_{max}\Omega}{\Omega_0^2}$$

Donc, l'expression III. 6 devient :

$$dY(\Omega, \omega) = \frac{1}{\frac{2v_{max}}{\sigma_{PANI} S \Omega} + \frac{2v'_{max} \Omega}{j\omega \Omega_0^2 \varepsilon_{PU} S}} N \times f(\log \Omega) \frac{-d\Omega}{\Omega} \quad (\text{III. 7})$$

où Ω est la variable pour l'intégrale, ω la fréquence de travail, Ω_0 la fréquence critique correspondant à la longueur moyenne des îlots L_0 .

On pose $A = NS\sigma_{PANI}/2v_{max}$ [S·s] et $C = NS\varepsilon_{PU}/2v'_{max}$ [F·s], l'expression III. 7 peut se simplifier :

$$\begin{aligned} dY(\Omega, \omega) &= \frac{-1}{\frac{1}{A} + \frac{\Omega^2}{j\omega C \Omega_0^2}} f(\log \Omega) d\Omega \\ &= -\frac{AC^2 \Omega_0^4 \omega^2 + j\omega A^2 C \Omega_0^2 \Omega^2}{A^2 \Omega^4 + C^2 \Omega_0^4 \omega^2} f(\log \Omega) d\Omega \end{aligned}$$

Pour obtenir l'admittance totale de l'échantillon, il suffit de sommer cette expression sur toutes les longueurs L :

$$Y(\omega) = \int_0^\omega \frac{AC^2 \Omega_0^4 \omega^2 + j\omega A^2 C \Omega_0^2 \Omega^2}{A^2 \Omega^4 + C^2 \Omega_0^4 \omega^2} f(\log \Omega) d\Omega$$

b. Cas des îlots courts : $L < L_c (= 2v_{max}/\omega_c)$.

Le signal électrique passe à travers un îlot de PANI qui se comporte comme une capacité, puis à travers une zone restante de PU qui se présente également comme une capacité. Le schéma équivalent d'un parcours est montré dans la III-8.

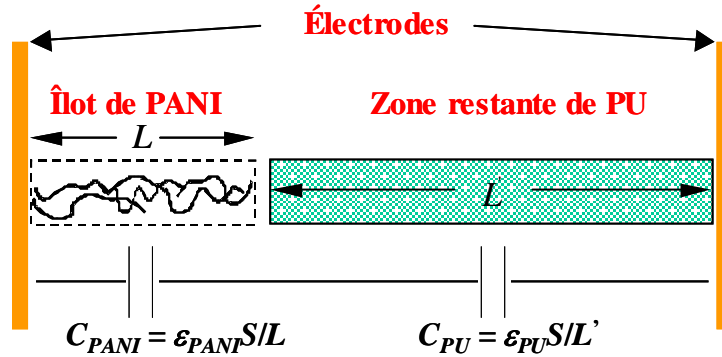


Figure III-8 Schéma équivalent d'un parcours dans le cas d'un îlot court : deux capacités respectivement dues à la PANI et au PU se retrouvent en série.

Dans ce cas, l'admittance est donnée par la mise en série de deux capacités respectivement dues à la PANI et au PU. Son expression est donnée ci-dessous :

$$dY(L, \omega) = \frac{1}{\frac{L}{j\omega \varepsilon_{PANI} S} + \frac{L'}{j\omega \varepsilon_{PU} S}} N \times f(\log L) d(\log L)$$

où ε_{PANI} est la permittivité des îlots de PANI, ε_{PU} la permittivité de PU, S la section effective et N le nombre total des îlots.

En prenant le même raisonnement que celui utilisé dans le cas des îlots longs, on obtient :

$$Y(\omega) = \int_\omega^\infty \frac{j\omega B C \Omega_0^2}{B^2 \Omega^2 + C^2 \Omega_0^2} f(\log \Omega) d\Omega$$

avec Ω la variable pour l'intégrale, ω la fréquence de travail, Ω_0 la fréquence critique, $B = NS\varepsilon_{PANI}/2v_{max}$ [F.s] et $C = NS\varepsilon_{PU}/2v'_{max}$ [F.s].

c. Cas de l'échantillon réel : prise en compte des îlots courts et des îlots longs

La somme des deux cas précédents donne l'admittance totale obtenue aux électrodes de mesure :

$$Y_{totale}(\omega) = \int_0^\omega \frac{AC^2\Omega_0^4\omega^2 + j\omega A^2C\Omega_0^2\Omega^2}{A^2\Omega^4 + C^2\Omega_0^4\omega^2} f(\log \Omega) d\Omega + \int_\omega^\infty \frac{j\omega BC\Omega_0^2}{B^2\Omega^2 + C^2\Omega_0^2} f(\log \Omega) d\Omega$$

On peut également séparer la partie réelle et imaginaire de l'expression précédente, et l'écrire sous la forme $Y_{totale} = G_p + j\omega C_p$:

$$G_p(\omega) = \int_0^\omega \frac{AC^2\Omega_0^4\omega^2}{A^2\Omega^4 + C^2\Omega_0^4\omega^2} f(\log \Omega) d\Omega \quad (\text{III. 8})$$

$$C_p(\omega) = \int_0^\omega \frac{A^2C\Omega_0^2\Omega^2}{A^2\Omega^4 + C^2\Omega_0^4\omega^2} f(\log \Omega) d\Omega + \int_\omega^\infty \frac{BC\Omega_0^2}{B^2\Omega^2 + C^2\Omega_0^2} f(\log \Omega) d\Omega \quad (\text{III. 9})$$

où Ω est la variable pour l'intégrale, ω la fréquence de travail, Ω_0 la fréquence critique. A , B et C sont les caractéristiques du parcours de PANI et PU.

A noter que les équations III. 8 et III. 9 permettent de décrire le parcours du signal électrique composé d'îlots de différentes longueurs en série à des zones restantes de PU correspondant aux espaces entre les îlots de PANI isolés ou l'espace restant entre l'électrode de mesure et l'îlot de PANI. L'expression totale de G_p et C_p pour l'ensemble de l'échantillon doit tenir compte de la contribution des chemins de percolation et de la matrice de PU seule. Les chemins de percolation sont à l'origine de la conduction continue G_{DC} , et la matrice de PU est à l'origine d'une capacité de base C_{PU} . Les expressions finales de G_p et C_p sont données par :

$$G_p(\omega) = G_{DC} + \int_0^\omega \frac{AC^2\Omega_0^4\omega^2}{A^2\Omega^4 + C^2\Omega_0^4\omega^2} f(\log \Omega) d\Omega$$

$$C_p(\omega) = C_{PU} + \int_0^\omega \frac{A^2C\Omega_0^2\Omega^2}{A^2\Omega^4 + C^2\Omega_0^4\omega^2} f(\log \Omega) d\Omega + \int_\omega^\infty \frac{BC\Omega_0^2}{B^2\Omega^2 + C^2\Omega_0^2} f(\log \Omega) d\Omega$$

III.3 Application du modèle développé à nos composites PANI/PU

Dans le chapitre précédent, nous avons montré les résultats expérimentaux obtenus sur trois échantillons (0.5%, 1% et 5%) de PANI-PU. Nous avons mis en évidence une relaxation de type Cole-Cole présentée dans chaque échantillon. Cette relaxation est fortement liée à la concentration de PANI. Le modèle présenté dans le paragraphe précédent repose sur une loi de distribution gaussienne de la longueur des îlots de PANI isolés dans la matrice PU. Cette fonction de distribution permet d'expliquer cette relaxation.

III.3.1 Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques

Les résultats issus du modèle sont comparés à nos résultats expérimentaux dans les figures III-9 et III-10. Pour obtenir ε'' à partir de G_p calculé, on utilise la relation $\varepsilon'' = \sigma/\varepsilon_0\omega$. La valeur de la permittivité du PU C_{PU} a été mesurée au préalable dans toute la gamme de fréquence et est supposée constante égale à 4 dans notre calcul. Les résultats de mesure sont représentés par les courbes continues, les courbes calculées en pointillées. Les paramètres d'ajustement Ω_0 (fréquence critique liée à la longueur moyenne L_0 par la relation $L_0 = 2v_{max}/\Omega_0$), s (écart type de la loi de distribution), A et B (liés aux caractéristiques des îlots de PANI, $A = NS\sigma_{PANI}/2v_{max}$ et $B = NS\varepsilon_{PANI}/2v_{max}$), C (lié aux caractéristiques de la zone de

PU restant entre l'îlot de PANI et l'électrode, $C = NS\varepsilon_{PU}/2v'_{max}$) sont donnés dans le tableau III-1. A noter que les paramètres A et Ω_0 augmentent lorsque le pourcentage de PANI augmente, alors que le paramètre B diminue.

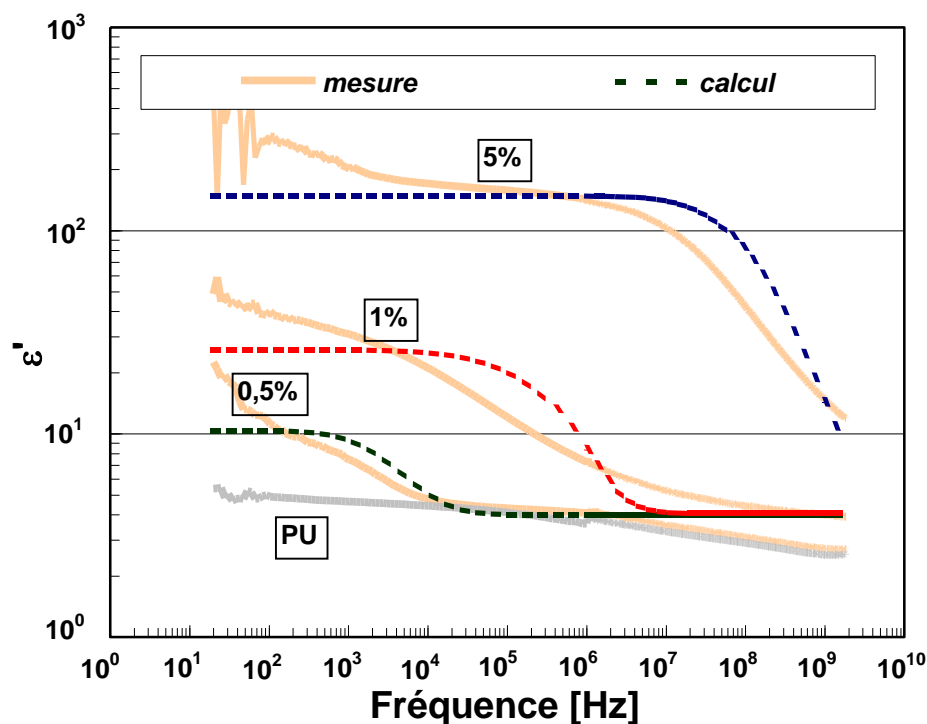


Figure III-9 Evolution de ε' en fonction de la fréquence. Courbes continues : résultats expérimentaux, courbes en pointillées : valeurs calculées.

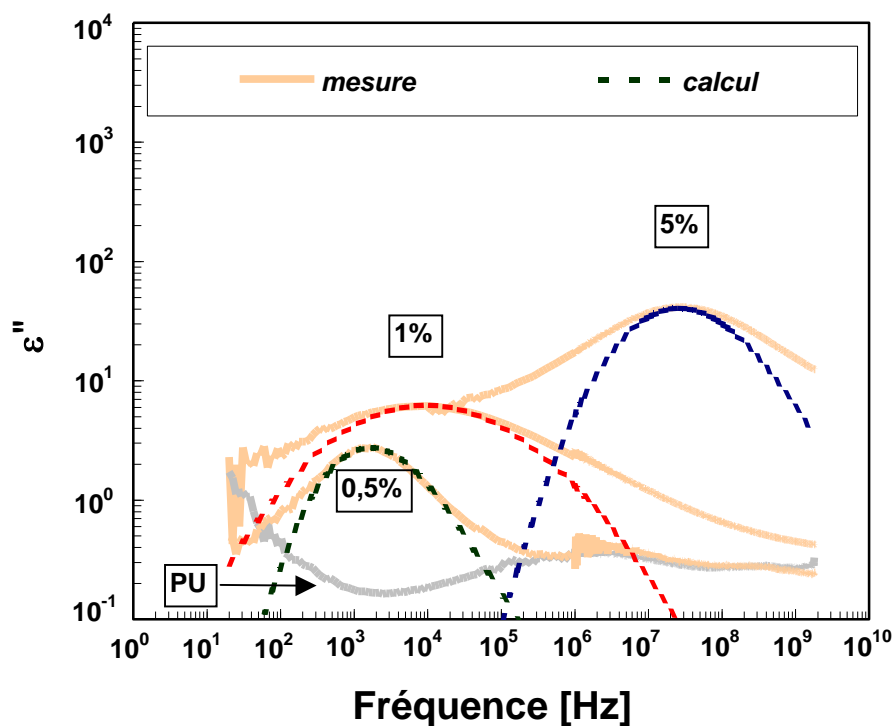


Figure III-10 Evolution de ε'' en fonction de la fréquence : Courbes continues : résultats expérimentaux, courbes en pointillées : valeurs calculées.

Tableau III-1 Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement où Ω_0 est la fréquence critique liée à la longueur L_0 par la relation $L_0 = 2v_{max}/\Omega_0$, s l'écart type de la loi de distribution, A et B sont liés aux caractéristiques des îlots de PANI, C est lié aux caractéristiques de la zone de PU restant entre l'îlot de PANI et l'électrode.

PANI (%)	A [S.s]	B [F.s]	C [F.s]	Ω_0 [s ⁻¹]	s
0.5%	10	6×10^{-4}	20	8×10^2	1.2
1%	40	9×10^{-5}	20	4×10^3	2.4
5%	175	6×10^{-7}	20	12×10^6	1.5

III.3.2 Signification et interprétation des paramètres d'ajustement

Nous discutons ici des valeurs des paramètres d'ajustement obtenus dans le modèle et tentons d'expliquer leur évolution en fonction du taux de PANI.

Lorsque le taux de PANI augmente et dépasse le seuil de percolation, le nombre de chemins de percolation augmente et les îlots isolés deviennent plus denses. Par ailleurs d'autres îlots se créent et finissent par se relier les uns aux autres pour former des nouveaux chemins de percolation. Ces îlots ne font plus partie des îlots isolés, et le nombre total N d'îlots isolés peut éventuellement diminuer. En même temps, la section effective S des îlots isolés de PANI augmente. En première approximation, nous supposons que pour cette gamme de taux de PANI (0.5% - 5%), ces quantités N et S ne varient pas significativement et que le produit NS reste constant.

(i) Paramètre C :

Le paramètre $C = NS\varepsilon_{PU}/2v'_{max}$ dépend du produit NS supposé constant et des caractéristiques du PU indépendantes du taux de PANI. Ce paramètre C est de ce fait gardé constant dans tous nos calculs.

(ii) Paramètre A :

Le paramètre A varie d'un facteur 17 pour un taux de PANI allant de 0.5 à 5%. Cette variation peut s'expliquer par la variation de la concentration des charges lorsque le taux de PANI varie. En effet, en prenant la relation $\sigma = qn\mu$, le paramètre A peut aussi s'écrire comme :

$$A = NSqn\mu / 2v_{max}$$

où q est la charge élémentaire, n la densité volumique des charges, et μ la mobilité des charges.

Lorsque le taux de PANI augmente, les îlots isolés deviennent plus denses et la densité de charge n augmente. Une illustration schématique de cet effet est montrée dans la figure III-11. Les chaînes ajoutées dans l'îlot sont dessinées en pointillées. Lorsque le nombre de chaîne de PANI augmente dans les îlots isolés, les chaînes de PANI se rapprochent les unes des autres et la concentration des charges augmente. La vitesse étant proportionnelle à la mobilité, le paramètre A ne dépend que la densité de charge et augmente avec le taux de PANI.

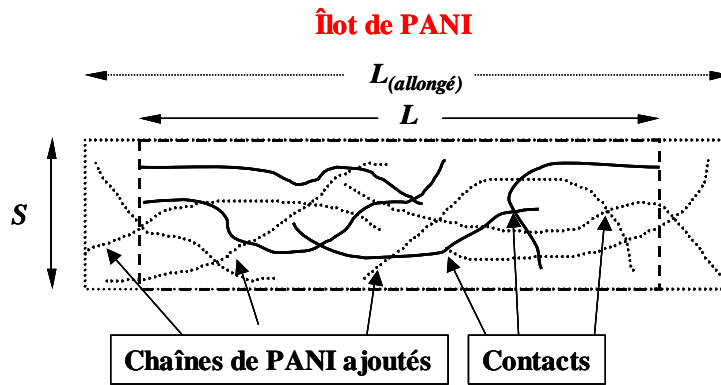


Figure III-11 Un îlot de PANI devient plus long et plus intense, quand le pourcentage de PANI augmente. La plupart des obstacles se situent au niveau des contacts entre les chaînes de PANI.

(iii) Paramètre B :

Le paramètre B diminue d'un facteur 1000 pour un taux de PANI allant de 0.5 à 5%. Cette variation peut s'expliquer par la variation de la mobilité des charges lorsque le taux de PANI varie. En effet lorsque les chaînes conductrices se rapprochent les unes des autres, les sauts des charges entre ces chaînes sont de plus en plus faciles et on peut s'attendre à voir une augmentation de la mobilité globale des charges quand le taux de PANI augmente. Cette variation de la mobilité en fonction de la densité de charge, dans les systèmes désordonnés tels que les polymères conducteurs, a déjà été modélisée [5 6]. Par exemple dans une étude concernant le Poly(3-hexyl thiophene) (P3HT), X. Jiang *et al.* [7] ont pu montrer que la mobilité peut subir de fortes variations de plus d'un facteur 1000 lorsque le niveau de dopage passe de 1% à 20%. Le paramètre B est inversement proportionnel à la vitesse des porteurs et donc à leur mobilité. Lorsque le taux de PANI augmente, la mobilité des porteurs augmente et le paramètre B diminue.

(iv) Paramètre Ω_0 :

Le paramètre $\Omega_0 (= 2v_{max}/L_0)$ augmente avec le taux de PANI. Ceci peut s'expliquer d'une part par l'augmentation de la vitesse des porteurs de charge déjà mentionnée au dessus, et d'autre part par la diminution de la longueur moyenne des îlots isolés L_0 . Dans la théorie de percolation, des modèles mettent en évidence ce phénomène : [8] :

- En dessous du seuil de percolation, les îlots se forment sans traverser complètement l'échantillon. Lorsque le taux augmente, la longueur moyenne des îlots augmente pour atteindre un maximum au seuil de percolation.
- Au delà du seuil de percolation les îlots isolés se connectent entre eux pour former des chemins de percolation qui participent directement à la conduction continue. Lorsque le taux augmente, ce phénomène s'accroît et la longueur moyenne L_0 des chemins isolés diminue.

La III-12 tirée de la référence [8] nous montre qualitativement cette dépendance de la longueur moyenne des îlots isolés (notée $\xi(p)$ dans cette référence) par rapport au pourcentage du mélange p . On peut également présenter ce phénomène d'une façon plus visuelle, en dressant des schémas représentant l'évolution des îlots isolés dans un échantillon PANI/PU en ajoutant plus de PANI (*cf.* Figure III-13). Les chemins de percolation et les îlots isolés sont séparés de chaque côté du dessin. Quand le taux de PANI augmente, les îlots longs se rejoignent pour créer des nouveaux chemins de percolation et la valeur moyenne des îlots isolés restants diminue. Dans notre cas, les 3 échantillons étudiés se trouvent au delà du seuil de percolation. Plus le pourcentage de PANI est élevé, plus la longueur moyenne L_0 des îlots isolés de PANI est petite. En combinant la décroissance de la longueur moyenne L_0 et la croissance de vitesse de charge v_{max} , on explique l'augmentation de $\Omega_0 (= 2v_{max}/L_0)$ avec le taux de PANI.

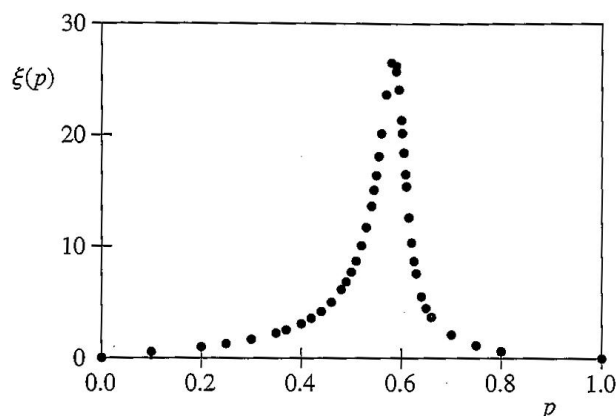


Figure III-12 Evolution de la longueur moyenne des îlots isolés en fonction du pourcentage p de mélange. Les résultats sont obtenus par une simulation en considérant une matrice formée de 128×128 pixels. Cette figure est issue de la référence [8]. La longueur moyenne des îlots est notée $\xi(p)$ dans cette référence.

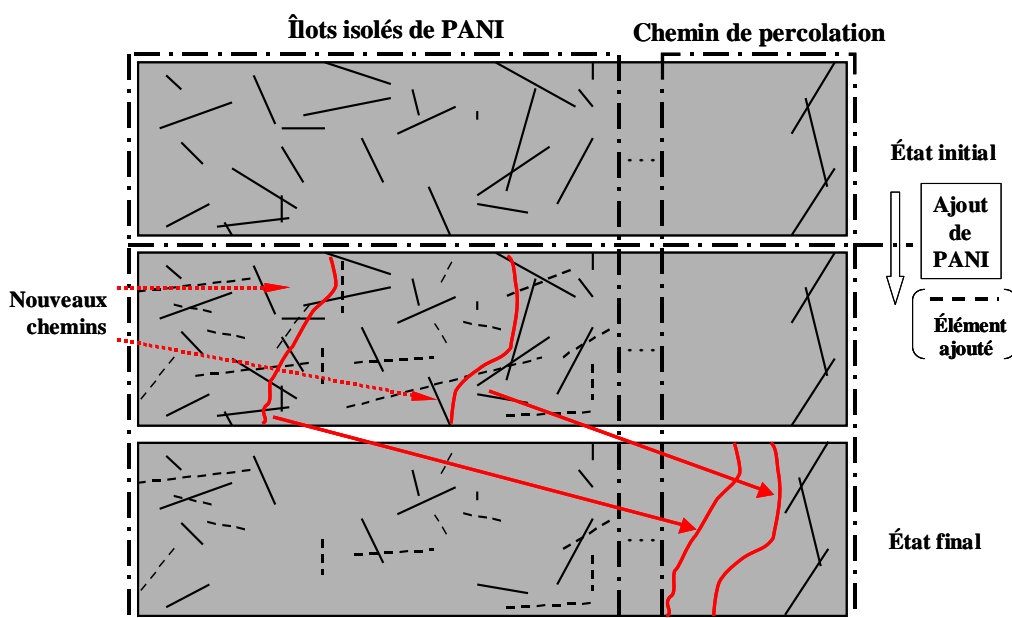


Figure III-13 Schémas représentant l'évolution des îlots isolés dans un échantillon de PANI/PU lorsqu'on augmente le taux de PANI. Les chemins de percolation et les îlots isolés sont symboliquement séparés de chaque côté du dessin. Des traits en pointillés représentent des éléments ajoutés. Les nouveaux chemins sont pointés par des flèches.

III.3.3 Conclusion

La comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques donne un assez bon accord tout du moins sur le plan qualitatif. Par l'ajustement de quelques paramètres, notre modèle permet de décrire le comportement de nos échantillons de PANI/PU. L'évolution de ces paramètres d'ajustement en fonction du taux de PANI est expliquée par l'évolution de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge dans les îlots isolés.

Grâce à ce modèle, l'effet de la relaxation diélectrique observée dans nos échantillons est finalement expliqué par les longueurs différentes des îlots isolés de PANI qui suivent une distribution gaussienne. Lorsque le taux de PANI augmente, le déplacement de cette relaxation vers les hautes fréquences s'explique par la diminution des longueurs des îlots et l'augmentation de la mobilité des charges.

III.4 Etude du vieillissement des composites de PANI/PU

III.4.1 Mise en place du processus de vieillissement

Pour réaliser cette étude du vieillissement accéléré, nous avons chauffé les échantillons à une température de 100°C à l'aide d'un four régulé en température. Cette température est celle généralement choisie dans la littérature ([9] : 135°C, [10] : 80°C et [11] : 100°C, 120°C, 140°C). Le chauffage est effectué à la pression atmosphérique sous air ambiant. La durée de vieillissement est de 10 jours.

III.4.2 Résultats expérimentaux

Les mesures de la conductivité σ et de la permittivité ε' jusqu'à 1.8 GHz sont données respectivement dans les figures III-14 à III-17. Les points de mesure correspondent respectivement au temps de vieillissement (0h, 2.5h, 5h, 10h, 20h, 40h, 80h, 160h et 240h). Nous constatons une diminution assez significative de ces deux paramètres sur les trois échantillons. Mais cette altération devient de plus en plus faible lorsqu'on monte vers les hautes fréquences.

A des fins de comparaison, on montre également les résultats du vieillissement du PU (0h et 240h). Les résultats ne montrent pas de réels changements des caractéristiques même après un chauffage de 240 heures. Ceci nous permet d'affirmer la stabilité électrique de la matrice du PU pendant le processus de vieillissement thermique. En conséquence, on peut considérer que l'altération des composites de PANI/PU durant le vieillissement provient uniquement des éléments de PANI.

La partie imaginaire de la permittivité ε'' avant et après avoir retranché la conductivité continue est montrée dans les figures III-18 et III-19. On peut constater que la pente en $1/f$ due à la conduction continue et qui apparaît en basse fréquence jusque 20 kHz environ, présente une diminution significative de son niveau lorsque le matériau subit un vieillissement. On constate également que les domaines de relaxation restent présents sur tous les échantillons même après un vieillissement thermique de 10 jours. Au cours du processus de vieillissement, les domaines de relaxation évoluent légèrement faisant apparaître une diminution d'amplitude et un décalage vers les hautes fréquences.

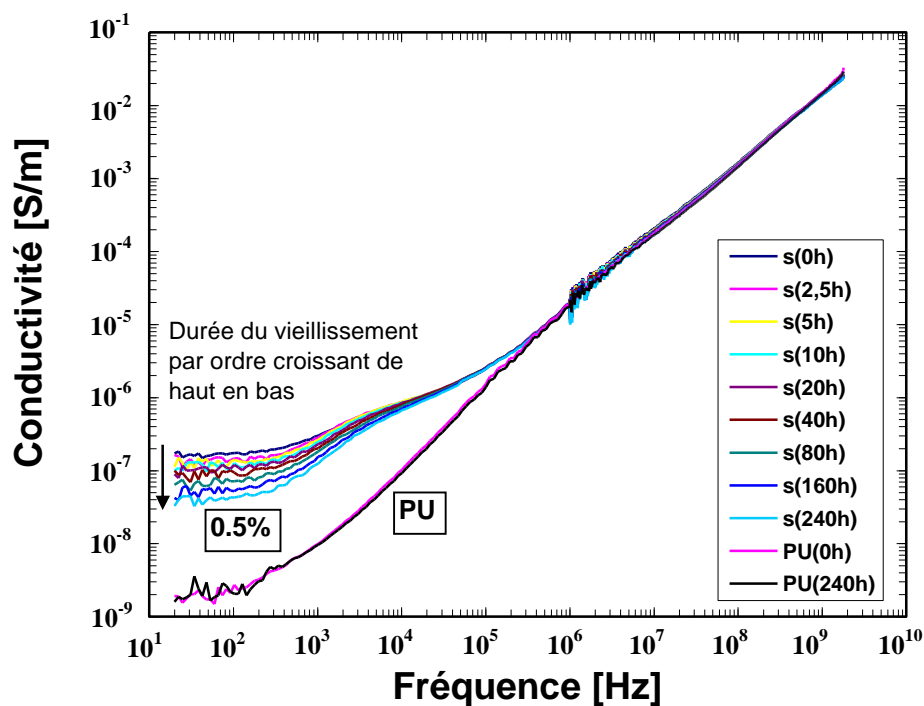


Figure III-14 Conductivité σ en fonction de la fréquence jusqu'à 1.8 GHz, sous l'effet du vieillissement thermique à 100°C pour le composite de PANI/PU 0.5%. Les mesures sur le PU servent de référence afin de mettre en évidence l'effet d'ajout de PANI.

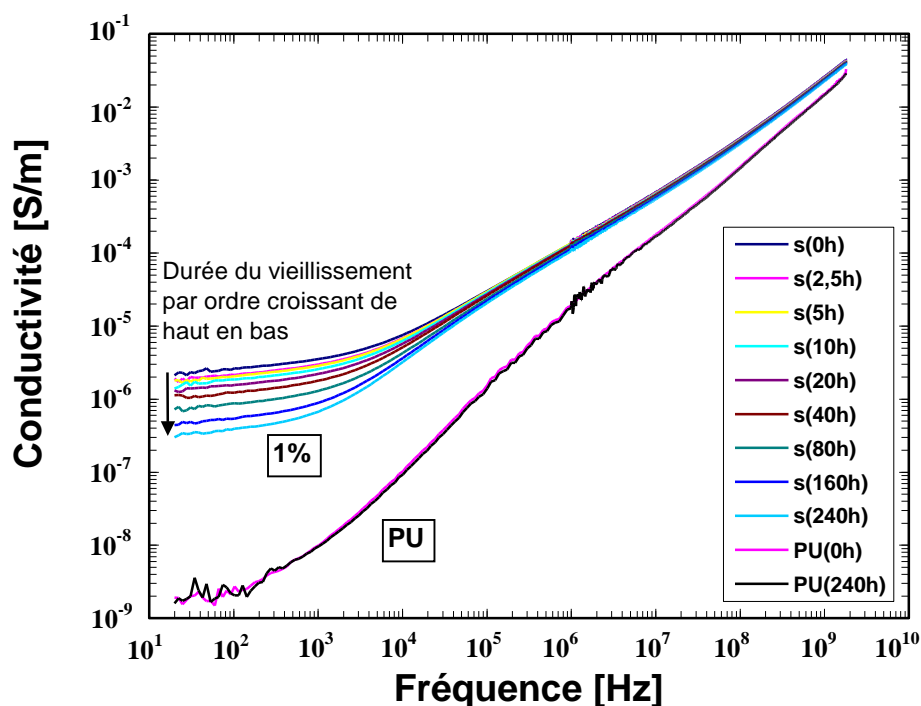


Figure III-15 Conductivité σ en fonction de la fréquence jusqu'à 1.8 GHz, sous l'effet du vieillissement thermique à 100°C pour le composite de PANI/PU 1%. Les mesures sur le PU servent de référence afin de mettre en évidence l'effet d'ajout de PANI.

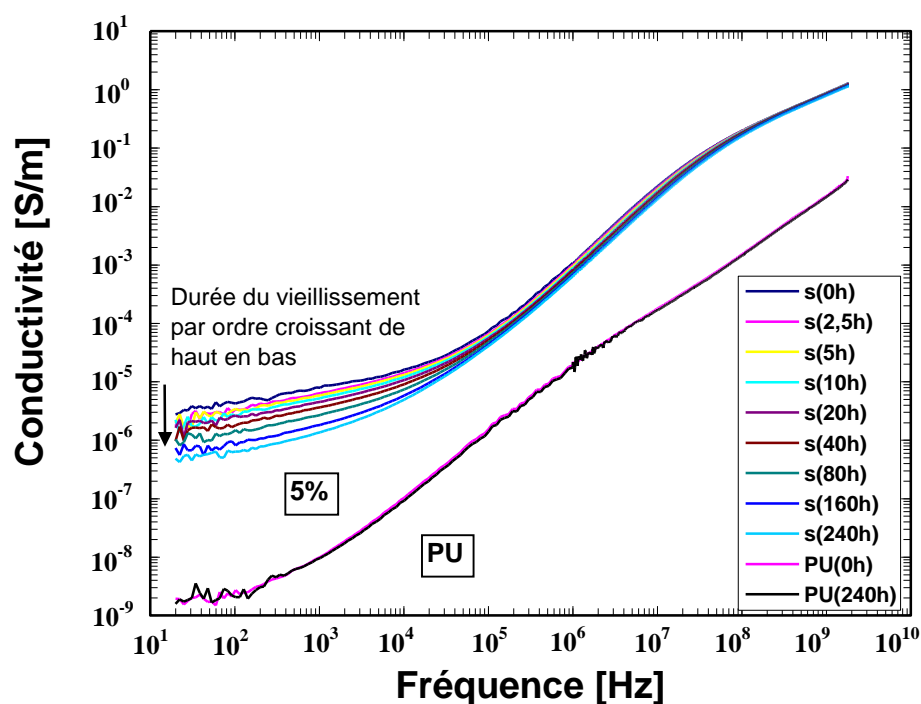


Figure III-16 Conductivité σ en fonction de la fréquence jusqu'à 1.8 GHz, sous l'effet du vieillissement thermique à 100°C pour le composite de PANI/PU 5%. Les mesures sur le PU servent de référence afin de mettre en évidence l'effet d'ajout de PANI.

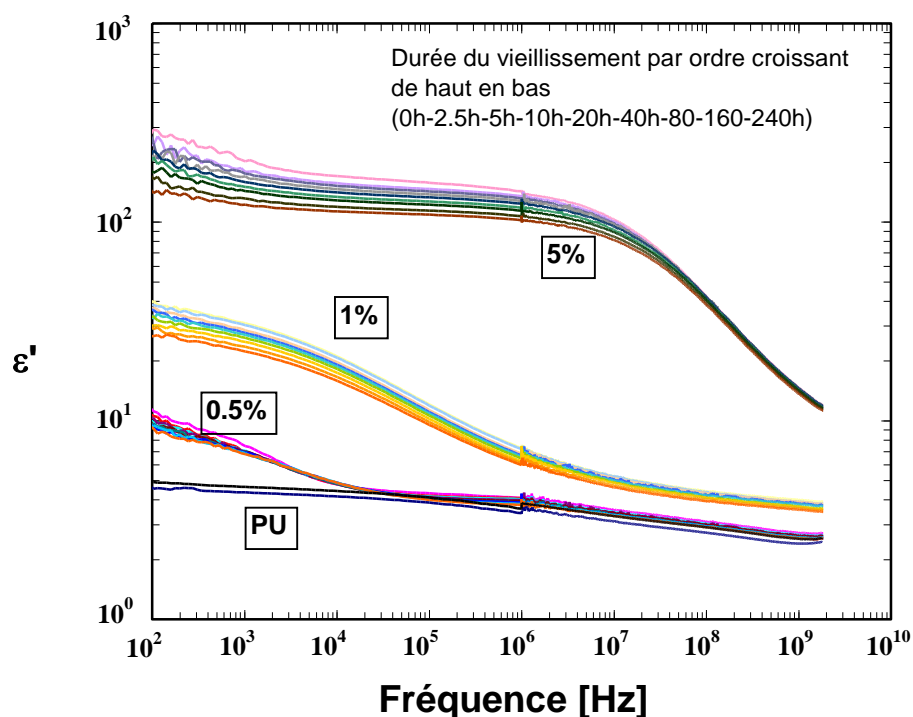


Figure III-17 Evolution de ε' en fonction de la fréquence jusqu'à 1.8 GHz, sous l'effet du vieillissement thermique à 100°C pour les composites de PANI/PU 0.5%, 1% et 5%. Les mesures sur le PU servent de référence afin de mettre en évidence l'effet d'ajout de PANI.

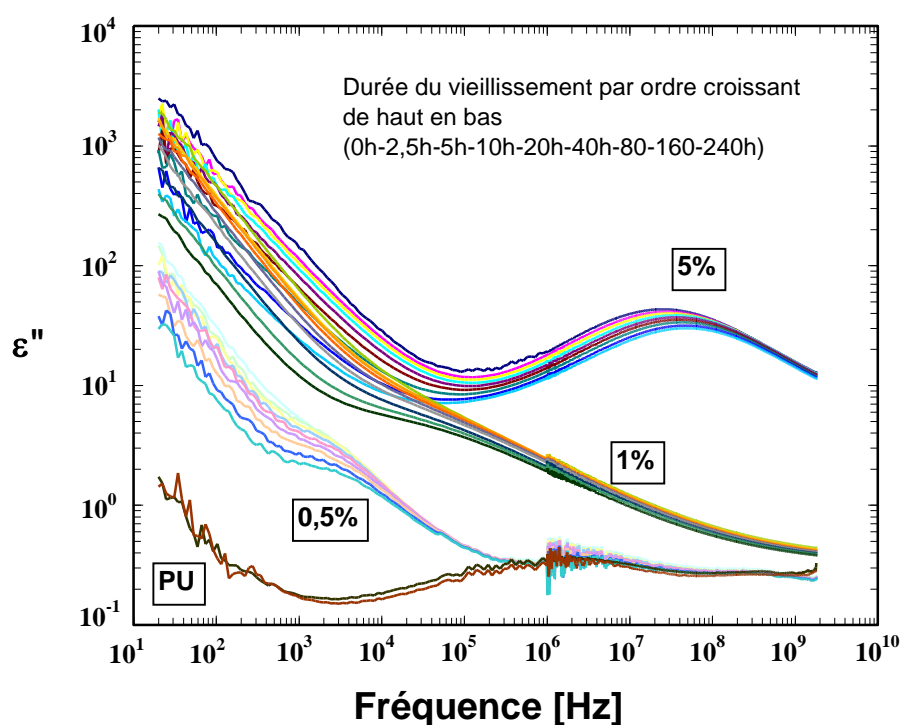


Figure III-18 Evolution de ε'' incluant la conductivité continue en fonction de la fréquence jusqu'à 1.8 GHz, sous l'effet du vieillissement thermique à 100°C pour les composites de PANI/PU 0.5%, 1% et 5%.

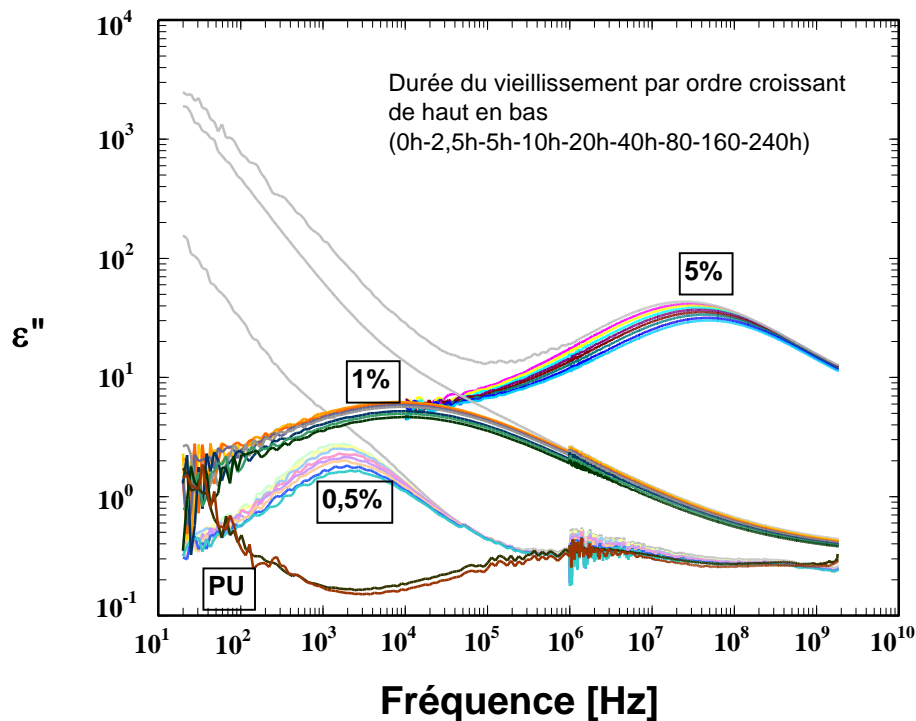


Figure III-19 Evolution de ε'' après avoir retranché la conductivité continue en fonction de la fréquence jusqu'à 1.8 GHz, sous l'effet du vieillissement thermique à 100°C pour les composites de PANI/PU 0.5%, 1% et 5%. Les parties en gris correspondent à la contribution de la conductivité continue pour la mesure avant le vieillissement.

III.4.3 Exploitation des résultats

III.4.3.1 Effet du vieillissement sur les chemins de percolation

Un modèle [11] décrivant l'évolution du vieillissement de la conductivité continue en fonction du temps est donné ci-dessous :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(t/\tau)^{1/2}\right]$$

où σ [S/m] est la conductivité du composite, σ_0 la conductivité initiale du composite, τ [h] la constante de temps qui caractérise la vitesse de l'altération du composite, t [h] le temps de vieillissement.

Les résultats de cette modélisation sont donnés dans le tableau III-2 et les figures III-20 à III-22. La demi-vie représente le temps écoulé pour atteindre une conductivité de moitié égale à la conductivité initiale au vieillissement thermique. Plus τ est grand, plus le vieillissement est lent. On peut remarquer que plus le taux de polymère hôte (PU) est important, plus le temps de vieillissement τ augmente. Ceci nous laisse penser que la PANI est « protégée » par la matrice de PU en faisant subir moins de contraintes mécaniques aux îlots de PANI et de ce fait en rendant moins fragiles les chemins de percolation qui se cassent moins rapidement.

Tableau III-2 Paramètres de modélisation du vieillissement des composites PANI/PU 0.5%, 1% et 5% à 100°C.

PANI (%)	τ [h]	Demi-vie [h]	σ_0 [S/m]	σ (240h)
0.5%	120	60	1.6×10^{-7}	3.9×10^{-8}
1%	75	35	2.3×10^{-6}	3.3×10^{-7}
5%	55	25	3.5×10^{-6}	5.1×10^{-7}

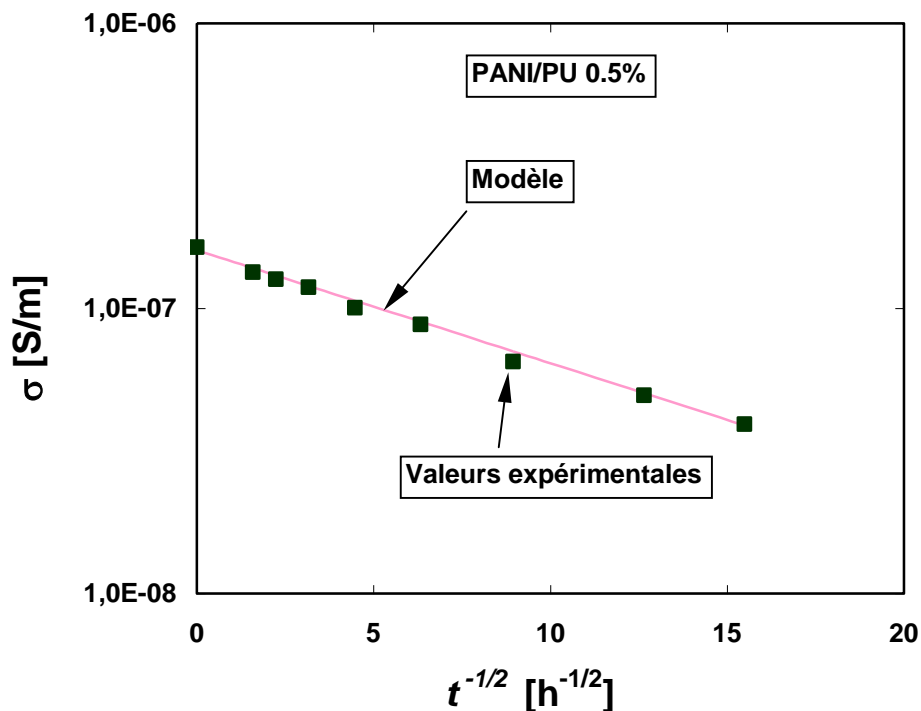


Figure III-20 Evolution de la conductivité continue en fonction du $t^{-1/2}$ à 100°C pour le composite de PANI/PU 0.5%. Les résultats expérimentaux sont représentés par des « ■ ».

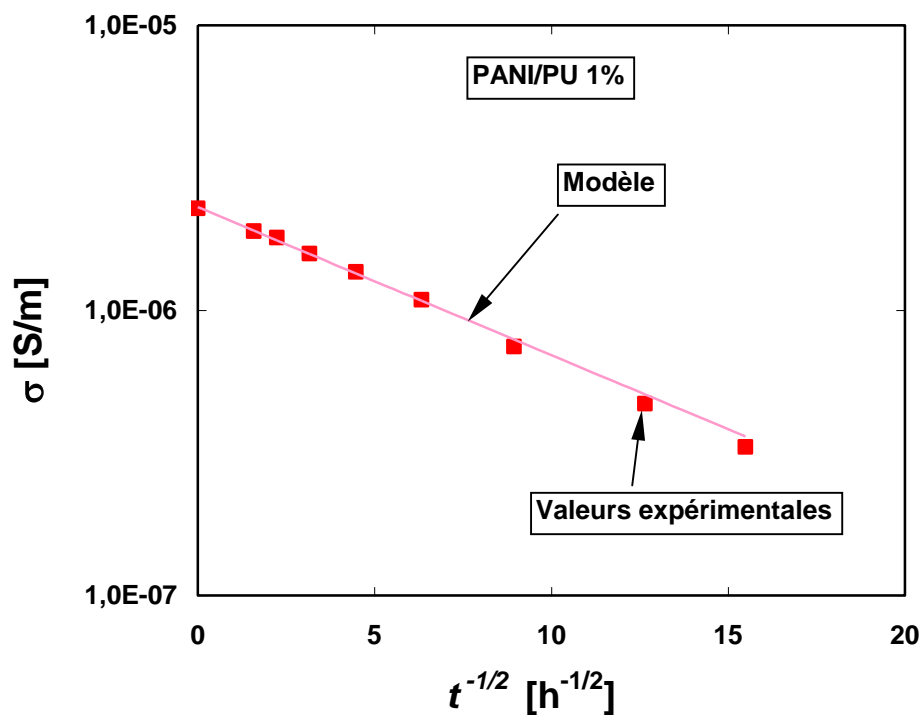


Figure III-21 Evolution de la conductivité continue en fonction du $t^{-1/2}$ à 100°C pour le composite de PANI/PU 1%. Les résultats expérimentaux sont représentés par des « ■ ».

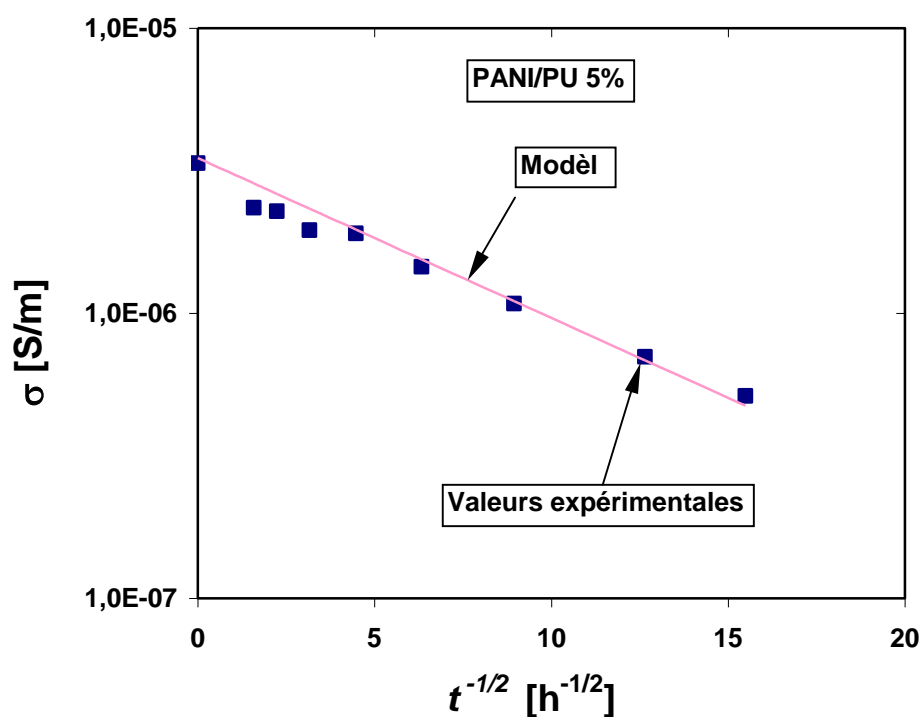


Figure III-22 Evolution de la conductivité continue en fonction du $t^{-1/2}$ à 100°C pour le composite de PANI/PU 5%. Les résultats expérimentaux sont représentés par des « ■ ».

III.4.3.2 Effet du vieillissement sur les îlots isolés

Comme expliqué dans notre modèle (cf. §III.2), la fréquence critique de relaxation Ω_0 est liée directement à la longueur moyenne L_0 des îlots isolés par la relation $L_0 = 2v_{max}/\Omega_0$. Dans les figures III-23 à III-25, nous montrons un zoom de l'évolution de ε'' autour de la fréquence critique. Cette évolution tient compte de l'effet de la conduction continue qui a été retranchée. Nous pouvons constater que plus le matériau vieillit, plus la fréquence critique des échantillons augmente, et en conséquence plus la longueur moyenne des îlots isolés de PANI diminue. Ceci montre que le vieillissement thermique agit directement sur les chaînes de conduction en les cassant et en diminuant le nombre de chemins de percolation.

A partir de la variation de la fréquence critique Ω_0 , on peut déterminer l'évolution de la longueur moyenne des îlots isolés. Cette évolution est illustrée dans les figures III-26 à III-28. La vitesse des charges n'étant pas connue, L_0 est présentée en unité arbitraire. A titre de comparaison nous montrons également dans la même figure l'évolution de la conductivité continue σ_{dc} . On peut remarquer que ces 2 paramètres évoluent de la même façon : on observe tout d'abord une diminution assez rapide au début du vieillissement sur une durée déterminée, puis une diminution beaucoup plus lente. On peut toutefois remarquer que la longueur moyenne des îlots isolés diminue plus lentement que la conductivité continue σ_{dc} .

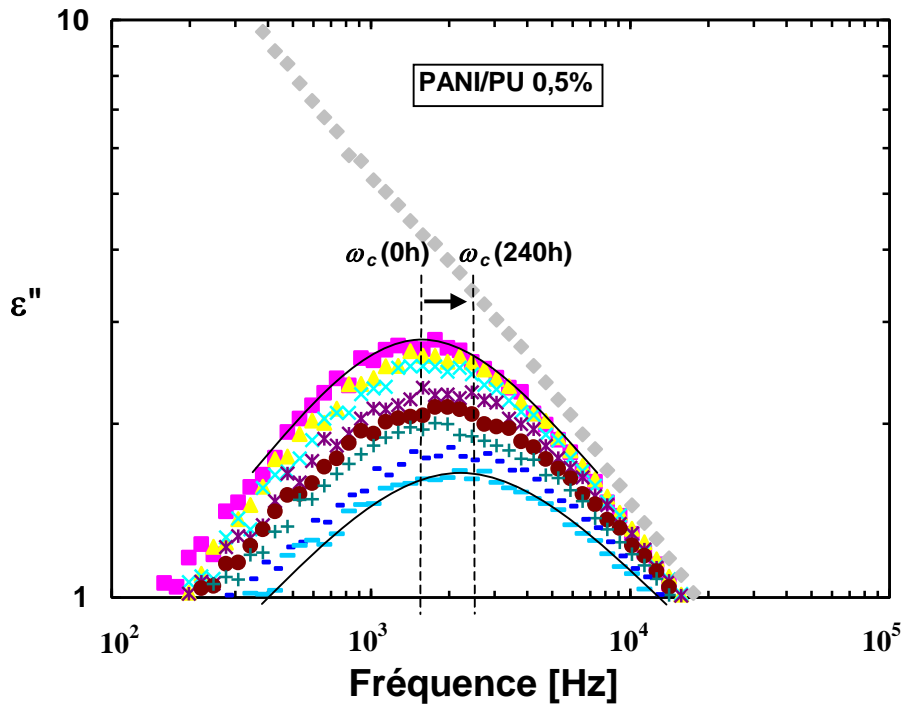


Figure III-23 Zoom sur les valeurs maximales de ε'' en fonction du temps de vieillissement thermique à 100°C pour le composite de PANI/PU 0.5%. La conductivité continue a été prise en compte et retranchée. La variation de la fréquence critique est indiquée par les deux valeurs initiale et finale.

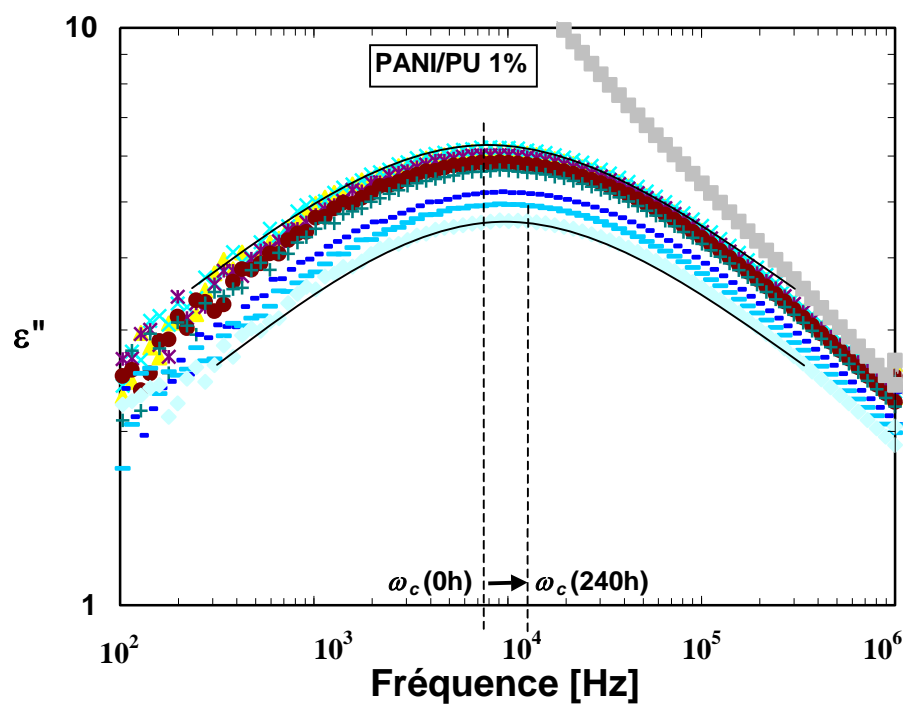


Figure III-24 Zoom sur les valeurs maximales de ε'' en fonction du temps de vieillissement thermique à 100°C pour le composite de PANI/PU 1%. La conductivité continue a été prise en compte et retranchée. La variation de la fréquence critique est indiquée par les deux valeurs initiale et finale.

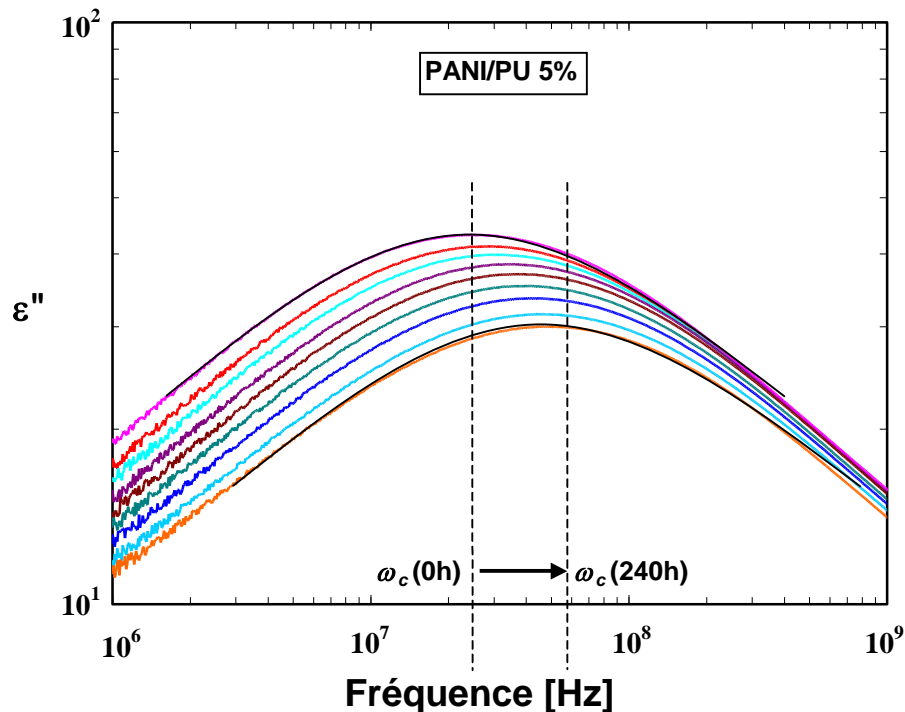


Figure III-25 Zoom sur les valeurs maximales de ε'' en fonction du temps de vieillissement thermique à 100°C pour le composite de PANI/PU 5%. La conductivité continue a été prise en compte et retranchée. La variation de la fréquence critique est indiquée par les deux valeurs initiale et finale.

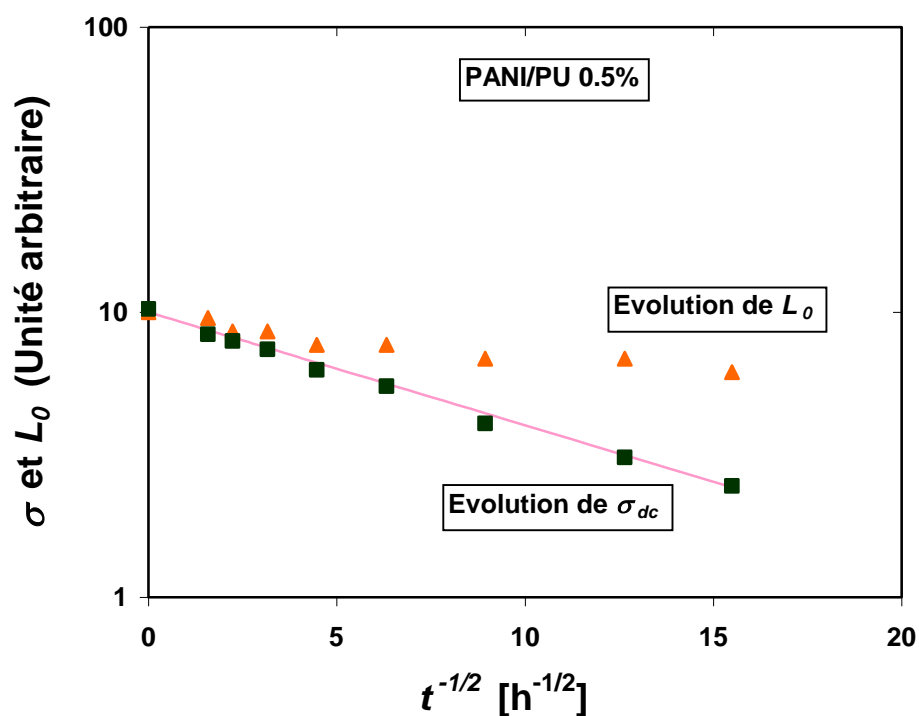


Figure III-26 Evolution de la longueur moyenne L_0 et de la conductivité continue σ_{dc} en fonction du $t^{-1/2}$ à 100°C pour le composite de PANI/PU 0.5%. A des fins de comparaison, les courbes sont montrées avec les valeurs en unité arbitraire.

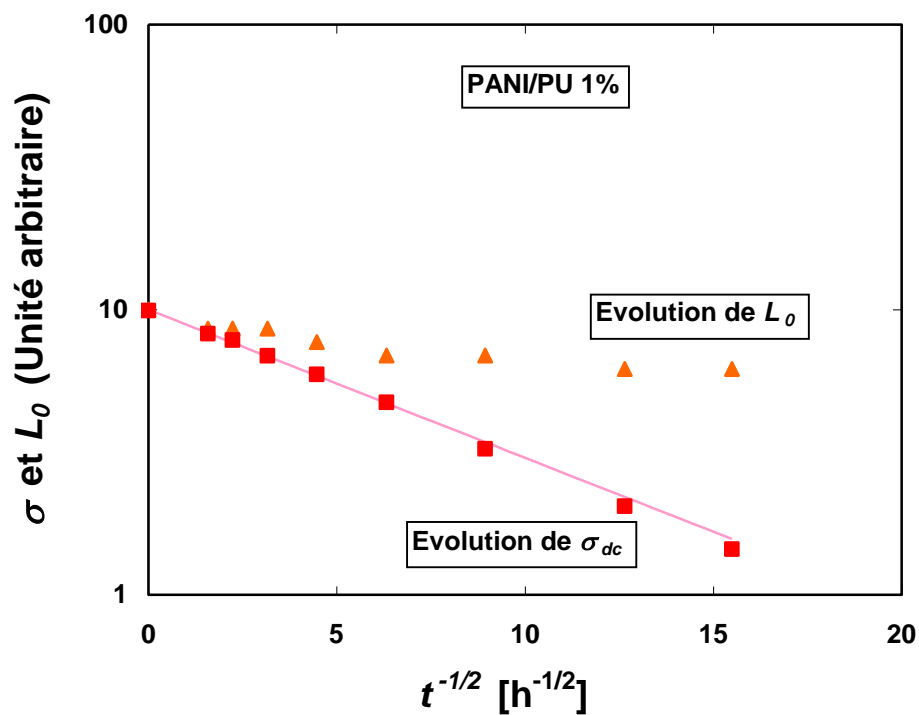


Figure III-27 Evolution de la longueur moyenne L_0 et de la conductivité continue σ_{dc} en fonction du $t^{-1/2}$ à 100°C pour le composite de PANI/PU 1%. A des fins de comparaison, les courbes sont montrées avec les valeurs en unité arbitraire.

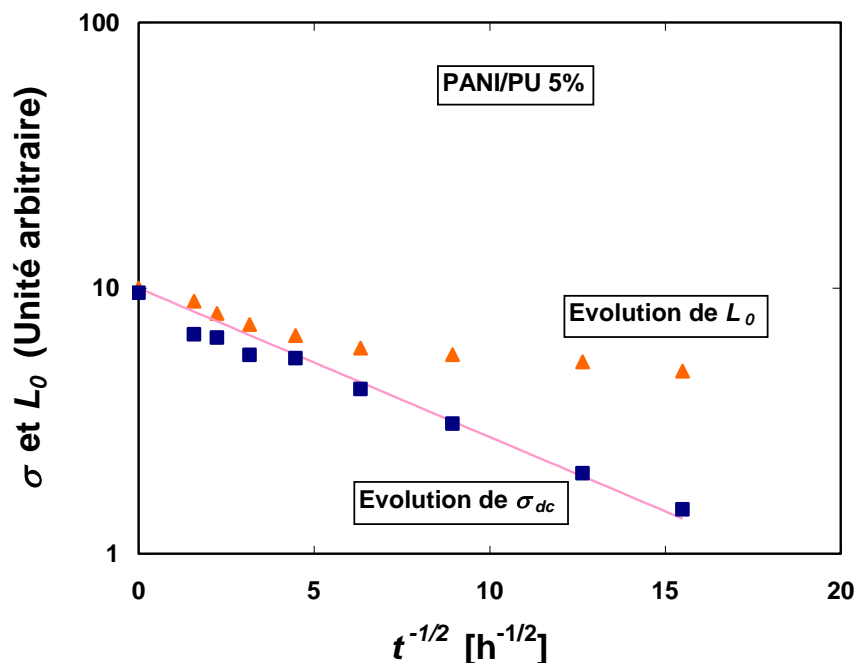


Figure III-28 Evolution de la longueur moyenne L_0 et de la conductivité continue σ_{dc} en fonction du $t^{-1/2}$ à 100°C pour le composite de PANI/PU 5%. A des fins de comparaison, les courbes sont montrées avec les valeurs en unité arbitraire.

III.5 Conclusion

Nous avons élargi un modèle qui permet d'expliquer l'évolution de la conductivité alternative des polymères conducteurs en fonction de la fréquence du champ électrique. Ce modèle a été initialement établi par A. N. Papathanassiou *et al.* Il suppose que le matériau est composé d'îlots conducteurs isolés englobés dans une matrice isolante. La longueur de ces îlots est supposée suivre une loi de distribution gaussienne. Nous avons étendu ce modèle en tenant compte des différents espaces qui existent entre les îlots conducteurs.

Notre modèle permet de mieux comprendre l'origine de la relaxation observée sur les échantillons de PANI/PU 0.5%, 1% et 5%. La comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques donne un assez bon accord tout du moins sur le plan qualitatif. Comme attendu sur nos composites PANI/PU, le modèle fait clairement apparaître une relaxation qui évolue en fonction du taux de PANI.

Une étude de vieillissement thermique a ensuite été effectuée sur ces mêmes composites. Pour cela les échantillons ont été chauffés à une température de 100°C à la pression atmosphérique sous air ambiant durant 10 jours. Les résultats de mesure montrent une diminution rapide de la conductivité continue σ_{dc} suivie d'une diminution plus lente. Cette évolution est conforme à celles observées dans la littérature et décrites par un modèle universel de vieillissement. Notre modèle explique cette diminution de la conductivité par la diminution de la longueur moyenne L_0 des îlots isolés et de ce fait par une augmentation de la fréquence critique de la relaxation diélectrique. Ces évolutions ont été clairement observées expérimentalement au cours du processus de vieillissement.

De façon qualitative, notre modèle montre le lien qui existe entre les caractéristiques physiques des îlots isolés et la relaxation diélectrique mise en évidence sur une échelle macroscopique. En modifiant dans le modèle la structure microscopique de l'échantillon, on peut connaître à l'avance les conséquences sur les mesures expérimentales. A l'inverse, quand on observe une variation des caractéristiques du matériau sous certaine contrainte extérieure, le modèle permet d'en expliquer l'origine éventuelle au niveau microscopique.

- [1] A. N. Papathanassiou, I. Sakellis, J. Grammatikakis, *Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks* Appl. Phys. Lett. **91**, 122911 (2007)
- [2] A. N. Papathanassiou, I. Sakellis, J. Grammatikakis, S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, E. Dalas, *Low frequency a.c. conductivity of fresh and thermally aged polypyrrole–polyaniline conductive blends* Synthetic Metals Volume 142, Issues 1-3, (2004), pp. 81-84
- [3] A. N. Papathanassiou, J. Grammatikakis, I. Sakellis, S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, E. Dalas, *Low frequency dielectric relaxation phenomena in conducting polypyrrole and conducting polypyrrole-zeolite composites* J. Appl. Phys. **96**, 3883 (2004)
- [4] A. N. Papathanassiou, J. Grammatikakis, I. Sakellis, S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, E. Dalas, *Hopping charge transport mechanisms in conducting polypyrrole: Studying the thermal degradation of the dielectric relaxation* Appl. Phys. Lett. **87**, 154107 (2005)
- [5] Ling Li, Gregor Meller, Hans Kosina, *Carrier concentration dependence of the mobility in organic semiconductors* Synthetic Metals Volume 157, Issues 4-5, (2007), pp. 243-246
- [6] C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, *Unification of the Hole Transport in Polymeric Field-Effect Transistors and Light-Emitting Diodes* Phys. Rev. Lett. **91**, 216601 (2003)
- [7] Xiaqing Jiang, Rahul Patil, Yutaka Harima, Joji Ohshita, Atsutaka Kunai, *Influences of Self-Assembled Structure on Mobilities of Charge Carriers in π -Conjugated Polymers* J. Phys. Chem. B, **2005**, 109 (1), pp 221–229
- [8] Harvey Gould, Jan Tobochnik, Wolfgang Christian, *An introduction to computer simulation methods: applications to physical systems*, Pearson Addison Wesley, 2007
- [9] Sylvain Fauveaux, *Elaboration de composites conducteurs à base de polyaniline : réalisation et caractérisation de blindages électromagnétiques large bande*, Thèse de l'Université Bordeaux I, (2003)
- [10] Hitoshi Yoshikawa, Tetsuo Hino, Noriyuki Kuramoto, *Effect of temperature and moisture on electrical conductivity in polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends* Synthetic Metals Volume 156, Issues 18-20, (2006), pp. 1187-1193
- [11] [Ref 1999] P. Rannou, M. Nechtschein, J.P. Travers, D. Berner, A. Woher, D. Djurado, *Ageing of PANI: chemical, structural and transport consequences* Synthetic Metals Volume 101, Issues 1-3, (1999), pp. 734-737

PARTIE II – CARACTERISATIONS DYNAMIQUES AU 2^{EME} ORDRE

Chapitre IV Bruit basse fréquence

IV.1 Introduction

Cette partie de travail est consacrée dans un premier temps à des généralités relatives au traitement mathématique du bruit, aux différentes sources de bruit et aux problèmes liés à la mesure du bruit dans les matériaux. En particulier nous montrons une étude détaillée concernant le bruit généré et ajouté par les contacts électriques. Dans un deuxième temps, nous cherchons à montrer l'intérêt des mesures de bruit pour la caractérisation électrique de matériaux polymères conducteurs en couches minces.

IV.2 Généralités

IV.2.1 Définition

Au sens large, le bruit définit les signaux aléatoires et non désirés, voire parasites, se superposant aux signaux utiles. Par exemple en électronique, la notion de bruit est directement reliée à des fluctuations aléatoires de l'amplitude, de la fréquence et de la phase d'un phénomène vibratoire. Il est à l'origine des limites des performances des dispositifs électroniques en particulier dans le domaine des télécommunications. Par exemple en téléphonie mobile, où la capacité de recevoir des signaux de très faible puissance revêt une importance primordiale pour des communications longue distance depuis la cellule de base, il est nécessaire de ne pas détériorer les signaux reçus en ajoutant du bruit lié aux composants électroniques internes.

On espère toujours que les appareils électroniques peuvent faire plus tout en consommant moins. L'attention s'appuie sur les circuits fonctionnant à faible puissance. A un certain niveau de puissance trop faible, la contribution du bruit due aux fluctuations microscopiques dans le composant devient importante.

La caractérisation du bruit offre la possibilité de connaître la limite de détection et de mesure, elle permet également de mieux comprendre certaines limitations technologiques. En effet, les résultats de mesure de la densité spectrale de bruit peuvent en principe être liés au mode de préparation et aux traitements que l'échantillon a préalablement subi à la mesure. Dans ces conditions, il devient possible de faire le choix d'une filière technologique en vue d'une application ciblée (élaboration d'un capteur par exemple). Au-delà de cet aspect appliqué, l'étude peut s'orienter vers l'investigation des mécanismes électroniques à l'origine du bruit mesuré. Cet objectif à caractère plus fondamental, vise à connaître la nature intime du bruit et à lier ses caractéristiques à celles du matériau qui le génère.

IV.2.2 Formalisme mathématique

Le formalisme mathématique complexe et nécessaire pour décrire les bruits électroniques ne fait pas l'objet de notre travail. Nous utilisons une approche de base qui consiste à représenter les fluctuations dans le domaine fréquentiel par la densité spectrale, ce qui correspond à rechercher la valeur quadratique moyenne ou la puissance du signal dans une bande de fréquence étroite de 1 Hz. Nous rappelons ici les notions mathématiques fondamentales et nécessaires à la compréhension de ces caractéristiques de bruit.

Du point de vue mathématique, le bruit se présente comme un processus aléatoire et peut être caractérisé par les propriétés stochastiques comme la variance, la distribution de probabilité et la densité spectrale de puissance.

En probabilité et en statistique, la corrélation désigne l'intensité du lien qui existe entre deux ou plusieurs variables aléatoires. La corrélation entre les valeurs des deux fonctions $X(t)$ et $Y(t)$ est définie par :

$$C_{X,Y}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t)Y(t-\tau) dt \quad (\text{IV. 1})$$

Lorsque les deux fonctions sont indépendantes l'une de l'autre, la fonction de corrélation est nulle.

On peut également étudier la corrélation croisée d'un signal par lui même. On parle dans ce cas de l'autocorrélation. La fonction d'autocorrélation permet de mesurer les dépendances temporelles d'un signal. Concrètement elle permet de détecter des régularités ou des profils répétés dans un signal comme par exemple un signal périodique perturbé par beaucoup de bruit. Lorsqu'il s'agit d'un signal aléatoire, la fonction d'autocorrélation permet de montrer dans le domaine temporel le caractère plus ou moins prévisible de ce signal. A partir de l'équation IV. 1, la fonction d'autocorrélation d'un signal aléatoire X pris à deux instants différents est donnée par :

$$C_{X,X}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t)X(t-\tau) dt$$

En pratique, cette représentation dans le domaine temporel n'est pas facile à utiliser et on lui préfère la représentation dans le domaine fréquentiel. Le théorème de Wiener-Khintchine permet de déterminer la densité spectrale du signal à partir de sa fonction d'autocorrélation :

$$S_X(f) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{X,X}(\tau) e^{-j2\pi f\tau} d\tau$$

$$C_{X,X}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S(f) e^{j2\pi f\tau} df$$

où f est la fréquence, $S(f)$ est la densité spectrale de puissance du signal $X(t)$. S'il s'agit d'un signal en tension (ou en courant), on parle de densité spectrale de puissance en tension, notée $S_V(f)$ [V^2/Hz] (ou en courant, notée $S_I(f)$ [A^2/Hz]). A partir de la densité spectrale donnée par exemple en tension, on peut déterminer la valeur quadratique moyenne du signal $v(t)$ entre deux fréquences f_1 et f_2 :

$$\overline{V(t)^2} = \int_{f_1}^{f_2} S_V(f) df \quad (\text{IV. 2})$$

En supposant que la densité spectrale du signal est constante dans une petite bande de fréquence $\Delta f = f_2 - f_1$ l'équation IV. 2 peut s'écrire :

$$S_V(f) = \frac{\overline{V(t)^2}}{\Delta f}$$

Dans le cas d'un signal de bruit, $S_V(f)$ représente la puissance de bruit générée par le dispositif sous test dans une bande de fréquence Δf autour de la fréquence d'analyse f .

IV.2.3 Les différents types de sources de bruit électronique

Selon leur origine physique, les différentes sources de bruit que l'on peut rencontrer dans les matériaux et les composants sont :

(i). Bruit thermique [1 2]

Le processus de diffusion thermique des porteurs par les atomes, les impuretés et les défauts du réseau cristallin, est à l'origine du bruit thermique connu aussi sous le nom de bruit de Johnson ou de Nyquist. Dans le cas d'un échantillon purement résistif, la densité spectrale de bruit en tension s'écrit :

$$S_{V(\text{thermique})}(f) = 4k_B TR \left[V^2 / \text{Hz} \right]$$

où k_B est la constante de Boltzmann, R la résistance de l'échantillon portée à la température T .

(ii). Bruit de diffusion [3]

Le bruit de diffusion est dû à la fluctuation de la vitesse des porteurs dans un système physique. A l'équilibre thermodynamique, il correspond au bruit thermique.

(iii). Bruit de grenaille (Shot Noise) [4]

Le bruit de grenaille est dû au caractère granulaire de la matière, c'est à dire au caractère discret du courant continu. Il est mis en évidence lorsque les porteurs subissent très peu de collisions comme dans les composants courts ou les composants à jonction (diodes). En général et dans le cas d'un matériau résistif, le bruit thermique l'emporte largement sur le bruit grenaille.

$$S_{I(\text{grenaille})} = 2qI_0 \left[A^2 / \text{Hz} \right]$$

où q est la charge élémentaire et I_0 représente le courant moyen qui traverse l'échantillon.

(iv). Bruit de génération-recombinaison (g-r) [5 6]

Le bruit g-r est lié aux fluctuations du nombre de porteurs de charge de la bande de conduction à la bande de valence dues au processus de piégeage-dépiégeage des porteurs. Les fluctuations du nombre de porteurs conduisent à des fluctuations de conductivité qui sont mesurables uniquement lorsqu'un courant continu traverse l'échantillon. Le spectre de bruit a une forme de type Lorentzien :

$$S_{V(g-r)} \propto \frac{(\Delta N)^2}{1 + (\omega\tau)^2}$$

où ΔN est la fluctuation du nombre de porteurs et τ est lié à la durée de vie des porteurs.

(v). Bruit en $1/f$ [7 à 10]

Le bruit en $1/f$ présente une densité spectrale de puissance qui varie à l'inverse de la fréquence d'où son nom.

$$S_{V(1/f)} \propto \frac{1}{f^\alpha}$$

avec α proche de 1. Contrairement aux autres sources de bruit, son origine physique n'est pas clairement établie.

Selon les matériaux utilisés, les modes de fabrication employés, le courant injecté, la fréquence et la température d'analyse, le dispositif sous test peut faire apparaître ces différentes sources de bruit avec plus ou moins d'importance. A titre d'exemple, on montre dans la figure IV-1, les spectres de bruit mesurés sur des transistors à effet de champ à hétérojonctions AlGaIn/GaN [11]. Ces relevés font apparaître des pentes en $1/f$ en dessous de 10 Hz typiques du bruit en $1/f$, suivies de pentes en $1/f^2$ relatives au bruit (g-r). Au delà de 10 kHz, ces deux sources disparaissent pour laisser la place au bruit thermique.

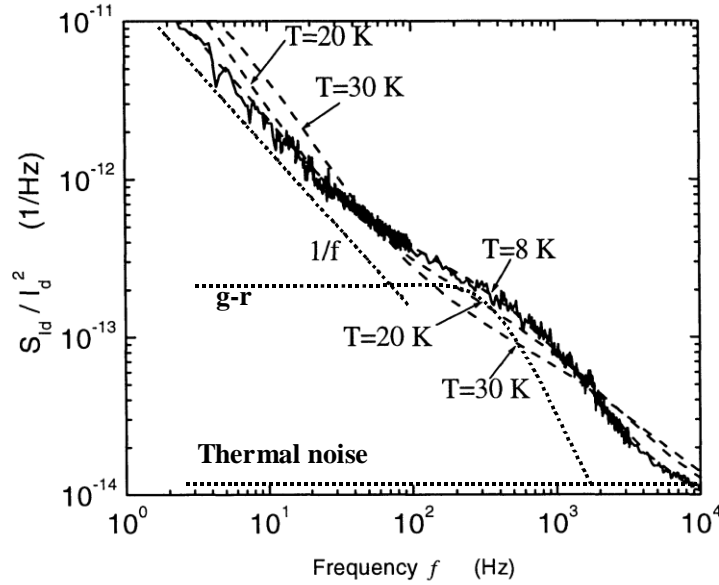


Figure IV-1 Exemple de spectre de bruit obtenu sur des transistors HFETs à différentes températures. [11]

Dans la suite de cette étude, nous nous focalisons uniquement sur le bruit thermique et le bruit en $1/f$ générés dans les matériaux polymères conducteurs.

IV.3 Bruit à l'équilibre : le bruit thermique

Lorsqu'il se trouve à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire lorsqu'il n'est parcouru par aucun courant électrique, le dispositif présente seulement du bruit thermique. Ce bruit électrique appelé également bruit de Johnson-Nyquist est généré par l'agitation thermique des charges libres (notamment les électrons) dans les conducteurs ou semi-conducteurs. Il se produit indépendamment de toute tension appliquée. Le bruit thermique est intrinsèque à toutes les résistances et les conducteurs où se trouvent des charges libres.

Du point de vue spectral, le bruit thermique est perçu comme un bruit blanc car il présente en général une densité spectrale constante en fonction de la fréquence.

D'après le théorème de fluctuation-dissipation, les densités spectrales de courant et de tension d'un dipôle passif d'impédance Z (ou d'admittance $Y = 1/Z$) sont données respectivement par :

$$S_I(f) = 4k_B T \Re_e(Y)$$

$$S_V(f) = 4k_B T \Re_e(Z)$$

où $\Re_e(Y)$ est la partie réelle de l'admittance Y , $\Re_e(Z)$ est la partie réelle de l'impédance Z .

Ces relations dépendent de la température T [K] mais également des caractéristiques électriques du matériau étudié à travers son impédance ou de son admittance. Le bruit thermique est par conséquent indépendant du mode de fabrication du matériau et n'apporte pas directement d'information sur la qualité du matériau élaboré. Toutefois, Leroy *et al.* [12] ont montré comment il est possible de relier la permittivité complexe à la mesure de bruit en courant $S_I(f)$ et en tension $S_V(f)$ dans le cas d'un cristal liquide antiferroélectrique placé dans une cellule formant un condensateur plan. Les auteurs présentent également une méthode originale de détection d'une transition de phase à partir de mesures de bruit. Ceci montre l'intérêt de la mesure du bruit thermique puisqu'elle permet d'atteindre une caractéristique du matériau, et ce sans le perturber puisqu'aucun signal extérieur n'est requis dans ce cas. Les

limitations de cette méthode sont directement liées aux limites des performances des appareils de mesure.

IV.4 Bruit hors d'équilibre : le bruit en $1/f$

IV.4.1 Définition et historique

Lorsque l'échantillon est traversé par un courant continu, il se trouve dans un état hors équilibre et de nombreux phénomènes peuvent apparaître. En particulier dans le domaine du bruit électronique, la mesure du spectre en tension fait apparaître un bruit excédentaire dont l'origine fait toujours l'objet de discussions. Le spectre de ce bruit est inversement proportionnel à la fréquence. On parle alors de bruit en $1/f$. En pratique, ce bruit n'apparaît qu'en présence d'un courant continu et est d'autant plus visible que ce courant continu injecté est important.

Une des caractéristiques les plus étonnantes de ce bruit est son universalité. On le rencontre dans quasiment tous les domaines comme l'économie, la musique, l'astronomie, la biologie etc. Par exemple, T. Musha *et al.* [13] ont montré que dans le corps humain au niveau des cellules biologiques et des réseaux de neurones, les rythmes biologiques ont des fluctuations de type $1/f$. D'après une étude statistique réalisée par Jaeseung Jeong *et al.* [14] sur plusieurs personnes, la musique générée à partir d'un spectre en $1/f$ est beaucoup plus agréable à entendre que celle montrant un spectre plat ($1/f^0$) ou un spectre en $1/f^2$. De même, K. Oguchi *et al.* ont montré [15] qu'un éclairage artificiel possédant un bruit en $1/f$ est plus confortable et relaxant que celui généré avec un bruit blanc.

De nombreux physiciens sont convaincus qu'il doit y avoir une raison profonde à cette ubiquité de spectre de bruit en $1/f$, et beaucoup de chercheurs se sont lancés dans la recherche d'une explication universelle [7 9].

En électronique, le bruit en $1/f$ a été mis en évidence par J. B. Johnson en 1925 dans les triodes [16]. Dans un premier temps, J. B. Johnson et W. Schottky ont donné une explication simple basée sur la physique du transport des électrons circulant dans un tube à vide [17]. Par la suite, plusieurs modèles issus de la théorie quantique [18] ou basés sur l'hypothèse de la fluctuation du nombre de porteurs [19], de la mobilité [8 20], ou encore de la température [21] sont proposés pour expliquer l'origine physique du bruit en $1/f$. Aujourd'hui les modèles sont généralement adaptés à des cas particuliers, et il n'existe toujours pas de modèles universels pour expliquer l'origine physique du bruit en $1/f$.

Sur une échelle macroscopique, le bruit en $1/f$ est généralement attribué à des fluctuations de la conductivité électrique [22]. En effet d'après la loi d'Ohm, les fluctuations en tension mesurées aux bornes d'un barreau métallique présentant un comportement ohmique de résistance R et parcouru par un courant continu I , ne peuvent provenir que des fluctuations de cette résistance :

$$S_V = S_R \cdot I^2 \quad (\text{IV. 3})$$

où S_V et S_R représentent respectivement la densité spectrale en tension et en résistance. A partir de la loi d'Ohm, l'équation IV. 3 devient :

$$\frac{S_V}{V^2} = \frac{S_R}{R^2}$$

De ce fait, cette source de bruit de résistance peut être attribuée à des fluctuations du nombre de porteurs ou de la mobilité. En effet, dans le cas simple d'un barreau métallique de longueur L , on peut écrire sa résistance R par :

$$R = \frac{L^2}{q\mu N} \quad (\text{IV. 4})$$

où q est la charge élémentaire, μ la mobilité et N le nombre total de porteurs. Ces 2 paramètres sont susceptibles de varier indépendamment, d'où :

$$\frac{dR(\mu, N)}{R(\mu, N)} = -\frac{d\mu}{\mu} - \frac{dN}{N}$$

Si on note par S_X la densité spectrale associée à la grandeur physique X , on a [23] :

$$\frac{S_R}{R^2} = \frac{S_\mu}{\mu^2} + \frac{S_N}{N^2}$$

A l'heure actuelle, il existe encore deux écoles de pensée dont les théories sont en compétition [24]. De nombreuses publications soutiennent une théorie et réfutent l'autre : l'une considère des fluctuations de mobilité S_μ , et l'autre des fluctuations du nombre de porteurs S_N .

IV.4.2 Relation empirique de Hooge

Même si l'origine de ce bruit fait toujours l'objet de discussions, l'analyse du bruit en $1/f$ s'est développée comme un outil d'évaluation de la qualité et de la fiabilité des matériaux et des composants [25]. De nombreux chercheurs, en particulier F. N. Hooge et son équipe [8], ont dirigé leurs travaux dans ce sens, et ont proposé une relation empirique permettant de décrire le bruit en $1/f$ observé :

$$\frac{S_R(f)}{R^2} = \frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{\alpha}{fN} \quad (\text{IV. 5})$$

où f est la fréquence, V la tension continue appliquée à l'échantillon, N le nombre de porteurs dans l'échantillon, et α un paramètre de bruit caractéristique du matériau indépendant de la fréquence et des dimensions de l'échantillon. Dans le cas d'une évolution en $1/f$ pure, α est sans dimension. F. N. Hooge *et al.* ont utilisé cette relation pour comparer le bruit de différents matériaux en s'affranchissant de la fréquence f et des conditions de polarisation. Le paramètre α permet en plus de prendre en compte le nombre de porteurs de charge N dans l'échantillon. Il correspond au bruit généré par un porteur de charge à la fréquence de 1 Hz à condition de considérer les sources de bruit des N charges non corrélées. La connaissance de ce paramètre est intéressante car elle nous renseigne sur l'homogénéité du matériau [25]. De ce fait, le bruit en $1/f$ apporte des informations spécifiques dans la mesure où il permet de distinguer des échantillons apparemment indiscernables par les mesures de bruit à l'équilibre. Les valeurs typiques de α obtenues dans la littérature sur des matériaux homogènes soumis à un champ électrique uniforme se trouvent dans la gamme 10^{-7} – 10^{-2} . Pour des matériaux non homogènes, des valeurs largement supérieures à cette gamme peuvent être mesurées. Vandamme [26] attribue ces fortes valeurs à une surestimation du volume électrique, *i.e.* du volume réel où les porteurs de charge peuvent évoluer. En effet, lorsque la densité de courant n'est pas uniforme, le nombre de porteurs N doit être remplacé par un nombre effectif N_{eff} inférieur à N . La relation de Hooge s'écrit alors :

$$\frac{S_V}{V^2} = \frac{S_R}{R^2} = \frac{\alpha}{f \cdot N_{eff}} = \frac{\alpha}{f \cdot n \cdot \Omega_{eff}}$$

où n représente la densité volumique des porteurs de charge, et Ω_{eff} le volume électrique déterminé par :

$$\Omega_{eff} = \frac{\left[\int_{\Omega} J^2 \cdot d\Omega \right]^2}{\int_{\Omega} J^4 \cdot d\Omega} < \Omega$$

où Ω représente le volume géométrique. En pratique, le volume électrique où les porteurs de charge peuvent évoluer est difficile à estimer, et les résultats donnés sont obtenus à partir du volume géométrique. Cette considération est valable uniquement dans le cas où le matériau est homogène et présente une densité de courant uniforme sur tout l'échantillon. Dans le cas contraire, surtout dans le cas d'une couche mince, l'influence de l'interface devient non négligeable et l'épaisseur de la couche active est difficile à déterminer. Ainsi, la prise en compte du volume géométrique au lieu du volume électrique conduit à une surestimation du volume électrique et donc du paramètre de bruit α .

Si on considère par exemple un échantillon homogène en couche mince de longueur L , de largeur W et d'épaisseur t , la relation IV. 5 devient :

$$\frac{S_R(f)}{R^2} = \frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{\alpha}{fN} = \frac{\alpha}{fnWLt}$$

où $n = N/WLt$ est la concentration volumique des porteurs dans l'échantillon. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser le paramètre C_{us} défini par [27] :

$$C_{us} = \frac{\alpha}{nt} = \frac{f \cdot S_V}{V^2} WL \quad (\text{IV. 6})$$

Ce paramètre C_{us} [cm^2] caractérise le bruit en $1/f$ d'une couche mince de surface unitaire et ne nécessite pas la connaissance de l'épaisseur de la couche active. De la même façon on introduit la résistance carrée (ou résistance de couche) par :

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = R \frac{W}{L} \quad (\text{IV. 7})$$

où R est la résistance mesurée entre les deux bornes de l'échantillon et ρ est la résistivité du matériau. Cette résistance carrée correspond à la valeur de la résistance qui serait mesurée sur la même couche mais de forme carrée ($L = W$).

A partir des relations IV. 6, IV. 7 et $\rho = 1/q\mu n$, on montre aisément :

$$C_{us} = \frac{\alpha}{nt} = \alpha q \mu R_{sh} = K R_{sh}$$

où μ est la mobilité des porteurs de charge. Cette relation montre que le paramètre de bruit C_{us} est proportionnel à la résistance carrée R_{sh} de la couche. Le paramètre $K = C_{us}/R_{sh}$ ne dépend que des caractéristiques du matériau et peut être facilement obtenu à partir des résultats expérimentaux de bruit sans avoir la contrainte de connaître le nombre de porteurs de charge N . Des études sur des couches d'or et de silicium polycristallin dopé germanium ont montré que le coefficient C_{us} est proportionnel à R_{sh} avec un facteur K de l'ordre de $5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\Omega$ [27]. Des valeurs de K largement supérieures peuvent être obtenues sur des matériaux révélant des mécanismes de conduction par percolation ou des rétrécissements dans les chemins de conduction à l'échelle microscopique.

IV.5 Dispositif de mesure de bruit

IV.5.1 Schéma équivalent du bruit dans un matériau

Du point de vue de la mesure, l'échantillon sous test se présente comme un dipôle passif d'impédance Z . Le bruit à ses bornes se traduit par des fluctuations de tension ou de courant qui peuvent être caractérisées par la mesure de la densité spectrale de puissance correspondante : en tension $S_V(f)$ en (V^2/Hz) ou en courant $S_I(f)$ en (A^2/Hz).

Selon la représentation de Thévenin (cf. Figure IV-2 (a)), le dipôle bruyant est caractérisé par une source de tension $\overline{V^2} = S_V(f) \Delta f$ en série avec l'impédance Z non bruyante. Dans une représentation de type Norton (cf. Figure IV-2 (b)), le dipôle est vue comme une source de

courant de bruit $\overline{I^2} = S_I(f) \Delta f$ en parallèle avec une admittance Y .

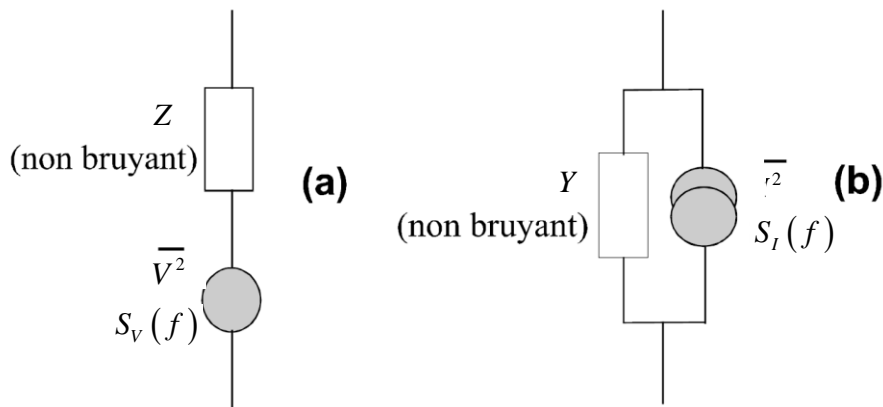


Figure IV-2 Représentation d'un dipôle passif bruyant suivant le modèle de Thévenin (a), de Norton (b).

Dans la première représentation de type Thévenin, la mesure consiste à laisser le dipôle en circuit ouvert et à mesurer directement la tension $\overline{V^2} = S_V(f) \Delta f$. Dans la seconde représentation de type Norton, la mesure consiste à placer un court-circuit aux bornes du dipôle sous test pour y mesurer directement le courant $\overline{I^2} = S_I(f) \Delta f$.

IV.5.2 Chaîne de mesure de bruit en tension

Pour atteindre la mesure du bruit en tension, nous utilisons un dispositif qui a été développé et caractérisé par Gérard LEROY pendant sa thèse [28]. Pour obtenir la densité spectrale de puissance de bruit en tension $S_V(f)$, nous utilisons un analyseur de signal vectoriel (Hewlett Packard HP 89410A). Cet appareil permet l'analyse des signaux dans une gamme de fréquence allant du continu à 10 MHz. Comme pour un analyseur de spectre, le traitement du signal s'effectue à une fréquence intermédiaire. Par contre ce traitement est numérique et correspond à une TFR (transformée de Fourier rapide). Avant d'entrer dans l'analyseur de signal, le bruit en tension du DST (Dipôle Sous Test) est amplifié par un amplificateur de tension faible bruit (EG&G 5184). L'ensemble du dispositif est placé dans une boîte métallique blindée pour minimiser le bruit de l'environnement. Un programme développé sous VEE récupère et stocke les données de mesure dans un PC. Sur la figure IV-3 est montré le dispositif de mesure incluant les différentes sources de bruit parasites comprises entre le DST et l'analyseur. Ces sources de bruit parasites s'ajoutent directement à celles du DST, et il est nécessaire d'en tenir compte pour obtenir les meilleurs résultats. L'analyse du schéma montre que l'insertion de l'amplificateur dans le montage permet de nous affranchir complètement des imperfections de l'appareil de mesure de bruit HP 89410A. Ainsi seules les sources de bruit du préamplificateur s'avèrent préjudiciables.

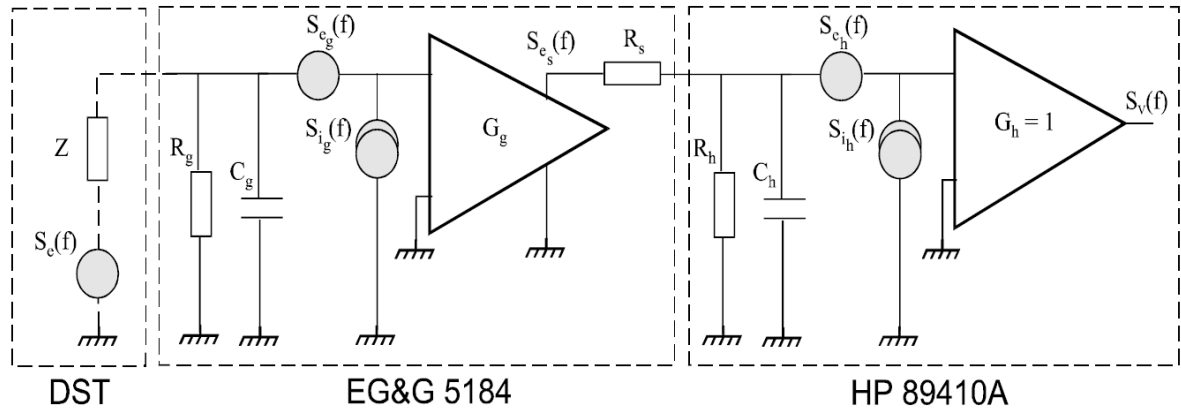


Figure IV-3 Localisation des différentes sources de bruit parasites dans le cas du montage avec l'amplificateur EG&G 5184.

En considérant que les différentes sources de bruit ne sont pas corrélées, on obtient à la sortie du préamplificateur EG&G 5184 :

$$S_{e_s}(f) = \left\{ \left| \frac{Z_g}{Z + Z_g} \right|^2 \left(S_e(f) + |Z|^2 S_{i_g}(f) \right) + S_{e_g}(f) \right\} G_g^2$$

avec Z_g l'impédance de résistance R_g // capacité C_g , G_g le module du gain de l'amplificateur en tension. Les caractéristiques de bruit du préamplificateur peuvent être préalablement déterminées en plaçant un circuit-ouvert, un court-circuit et des résistances étalons à la place du DST [28]. Le tableau IV-1 donne les caractéristiques de l'EG&G.

Tableau IV-1 Caractéristiques du préamplificateur faible bruit EG&G 5184 (déterminées à partir de mesures) : densités de bruit équivalentes en tension $S_{e_g}(f)$ et en courant $S_{i_g}(f)$, résistance d'entrée R_g , capacité d'entrée C_g , résistance de sortie R_s , gain en tension G_g , bande passante BP.

$S_{e_g}(f)$ [V^2/Hz]	$S_{i_g}(f)$ [A^2/Hz]	R_g [$M\Omega$]	C_g [pF]	R_s [Ω]	G_g	BP [MHz]
6.4×10^{-19} (à 1 KHz)	2.87×10^{-27} (à 1 KHz)	5.9	54	450	1000	1

Le bruit en $1/f$ est révélé en présence d'un courant continu. Pour cela il faut ajouter au banc de mesure un système de polarisation du dipôle sous test sans engendrer pour autant de perturbations notables sur la mesure du bruit. Le dispositif de base pour la mesure en tension est présenté sur la figure IV-4. Il inclue une série de batteries Nickel Hybride (Ni-MH) de 9 V associées à une résistance métallique R_{pol} ne générant pas de bruit en $1/f$ (du moins pour $f > 10$ Hz) [29]. L'emploi de batteries est impératif pour éviter tout lien avec le réseau électrique qui entraîne de manière systématique la présence dans les relevés de raies aux différents harmoniques du 50 Hz et se traduit directement par une importante perte de sensibilité à l'enregistrement [30]. Si on considère que le bruit mesuré est dû à des fluctuations de résistance $R(t) = R + \Delta R(t)$, et en supposant que tous les éléments de la chaîne de mesure sont idéaux, on obtient :

$$\frac{S_V}{V^2} = \frac{S_R}{R^2} \left(\frac{R_{pol}}{R + R_{pol}} \right)^2 \quad (\text{IV. 8})$$

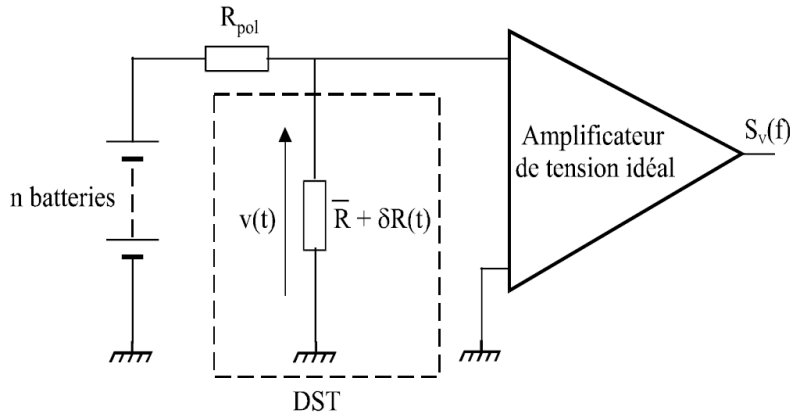


Figure IV-4 Schéma du dispositif de polarisation pour la mesure en tension.

Si la résistance de polarisation est choisie au moins 10 fois supérieure à celle de l'échantillon, le spectre de bruit de résistance est obtenu directement sans correction. Dans les autres cas, une correction suivant la relation IV. 8 est nécessaire.

Chaque mesure effectuée est traitée en tenant compte de tous les éléments parasites de la chaîne de mesure afin d'obtenir le bruit propre au matériau.

IV.6 Bruit de contact (Méthode de mesure)

D'une façon générale pour pouvoir injecter un courant et mesurer le signal de bruit du matériau à caractériser, il est nécessaire de réaliser des contacts de type conducteurs. Cette procédure provoque inévitablement un effet de résistance entre le métal déposé et le matériau à caractériser. Cette résistance de contact dépend [31] : (i) de la nature de la barrière d'interface, (ii) du mode de conduction (effet thermoionique et tunnel), (iii) de la technologie d'élaboration du contact. La qualité de ces contacts électriques peut fortement influencer la mesure du bruit de l'échantillon. En effet, le bruit électronique se manifeste non seulement dans le matériau sous test mais aussi au niveau des contacts. Ce problème nécessite une étude spécifique sur le plan expérimental pour s'assurer que le rôle perturbateur des contacts reste minimisé. Dans le cas où les 2 contacts de mesure sont identiques, le bruit récolté est donné par :

$$S_V(f) = \left[S_{thermique}(f) + S_{g-r}(f) + S_{1/f}(f) \right]_{Matériau} + S_{contacts}(f) \quad (IV. 9)$$

où $S_{thermique}(f)$, $S_{g-r}(f)$, $S_{1/f}(f)$ sont respectivement les densités spectrales de bruit thermique, de génération-recombinaison et en $1/f$.

Le bruit en $1/f$ dans les contacts dépend très fortement des procédés de réalisation, de la forme des contacts, des matériaux utilisés [32], et peut rapidement devenir prépondérant sur le bruit mesuré. Sur un matériau de type GaSb, L. Gouskov *et al.* [31], ont montré que le niveau de bruit de contacts d'or évaporé est 10^2 à 10^4 fois plus élevé que celui de contacts d'or pulvérisé alors que la valeur de la résistance des contacts reste dans le même ordre de grandeur. Ceci met en évidence la grande sensibilité du bruit basse fréquence sur la qualité des contacts.

Sur le plan expérimental, pour mesurer le bruit de contact ou pour nous en affranchir afin de déterminer le bruit du matériau, nous utilisons 4 méthodes de mesure différentes que nous développons dans les paragraphes suivants.

IV.6.1 Méthode TLM (Transmission Line Model)

La méthode de mesure la plus simple et la plus courante est la structure dite TLM (Transmission Line Method), qui a été initialement introduite en 1964 par Shockley [33] pour

déterminer la valeur de la résistance des contacts. La méthode standard consiste à déposer sur un échantillon rectangulaire plusieurs contacts en forme de lignes parallèles. La distance entre les contacts est différente afin de créer une échelle de résistance (cf. Figure IV-5 (a)). Dans le cas d'un matériau homogène, la résistance réalisée varie linéairement en fonction de la distance entre deux contacts de mesure, il est alors possible d'en extraire la valeur à l'origine qui représente la somme des résistances des 2 contacts (cf. Figure IV-5 (b)).

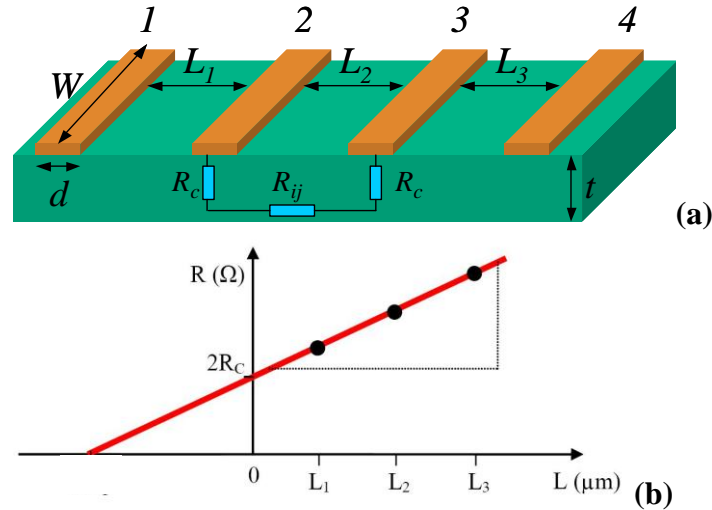


Figure IV-5 (a) Vue schématique de la structure TLM, (b) Caractéristique de la résistance totale en fonction de la distance entre les contacts.

Nous montrons dans la figure IV-6, le schéma électrique équivalent de notre échantillon muni de 4 contacts. Il comprend les 3 résistances propres au matériau R_{ij} prises entre les plots i et j , et les 4 résistances de contact R_{ci} .

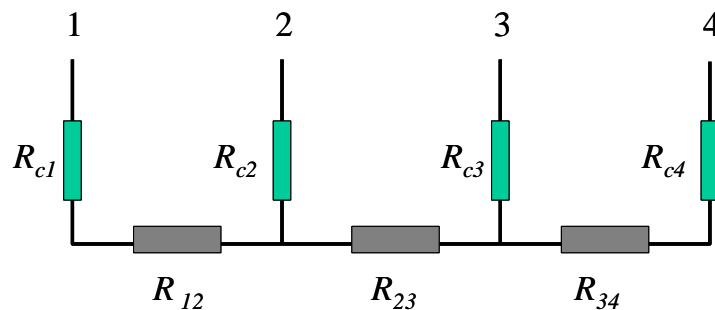


Figure IV-6 Schéma équivalent de l'échantillon munis de 4 contacts.

IV.6.1.1 Mesure du bruit des contacts

Afin d'évaluer le bruit du contact 2 par exemple, on applique un courant continu entre les deux plots 1 et 2, et on mesure le bruit entre les plots 2 et 3 (cf. Figure IV-7). En supposant que le courant continu passe effectivement entre les plots 1 et 2 et ne dérive pas vers la résistance R_{23} , seul le bruit S_R de la résistance de contact R_{c2} est perceptible à travers la mesure de bruit entre les plots 2 et 3.

$$S_R = \frac{S_V}{I^2}$$

De la même façon, le bruit du contact 3 peut être déterminé en injectant le courant continu entre les plots 3 et 4, et en effectuant la mesure du bruit entre les plots 2 et 3. Cette méthode permet seulement la caractérisation en bruit des contacts intérieurs à l'échelle de résistance, mais pas des deux contacts se situant aux extrémités.

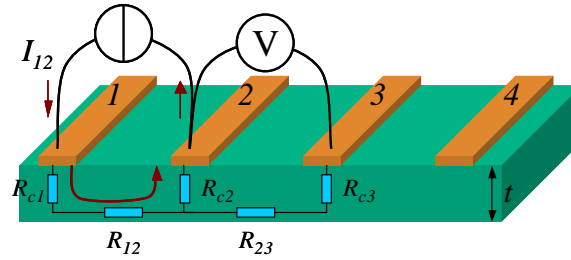


Figure IV-7 Configuration N°1 pour mesurer la résistance et le bruit du contact 2.

IV.6.1.2 Mesure du bruit du matériau

IV.6.1.2.1 Cas 1 : I_{14} , S_{V23}

Afin de mesurer le bruit propre au matériau et de s'affranchir de celui des contacts, nous injectons le courant continu entre une paire de contacts extérieurs (1 et 4), et nous mesurons le bruit en tension sur une autre paire de contacts intérieurs (2 et 3) (cf. Figure IV-8 (a)). En supposant que le courant continu passe effectivement bien entre les plots 1 et 4 à travers les résistances R_{12} , R_{23} et R_{34} , et ne dérive pas vers les résistances de contact 2 et 3 liées à l'amplificateur de mesure, le bruit mesuré entre 2 et 3 provient uniquement de la résistance du matériau R_{23} . Cette configuration nous permet normalement de réduire la contribution du bruit des contacts et d'obtenir directement le bruit de la couche du matériau.

Malheureusement dans cette configuration une partie du courant continu peut entrer et ressortir des plots intermédiaires 2 et 3 (cf. Figure IV-8 (b)) et peut provoquer un bruit excédentaire visible à travers la mesure du bruit entre 2 et 3.

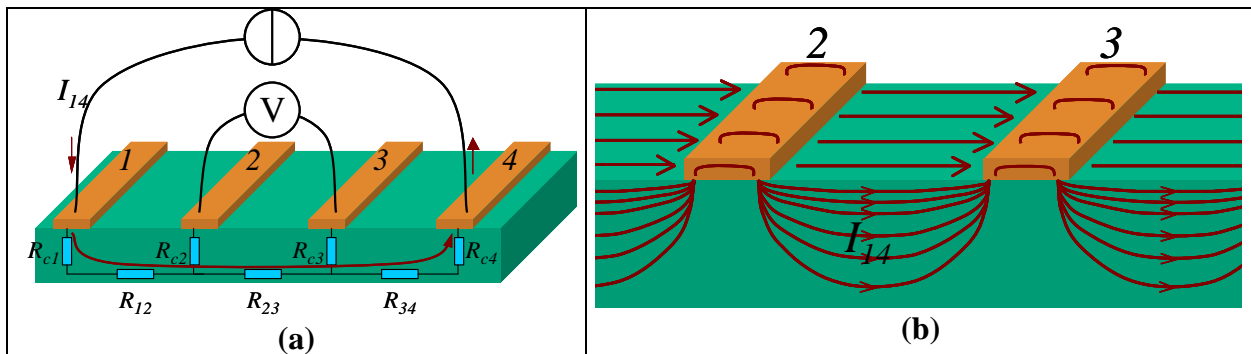


Figure IV-8 (a) Configuration pour mesurer la résistance et le bruit de la couche entre les contacts 2 et 3, les flèches représentent le parcours souhaité du courant, (b) Cas extrême où le courant passe par les électrodes 2 et 3.

IV.6.1.2.2 Cas 2 : I_{23} , S_{V14}

Pour remédier au problème précédent, il est possible d'inverser les deux paires de contacts : nous injectons le courant continu entre la paire de contacts intérieurs (2 et 3) et nous mesurons le bruit en tension sur l'autre paire de contacts extérieurs (1 et 4) (cf. Figure IV-9). Cette configuration présente toutefois l'inconvénient d'augmenter le plancher de bruit mesuré que l'on peut constater dans l'équation IV. 9 dû au bruit thermique $S_{thermique}$ des résistances R_{12} et R_{34} et de rendre moins visible le bruit en $1/f$ de la résistance du matériau R_{23} .

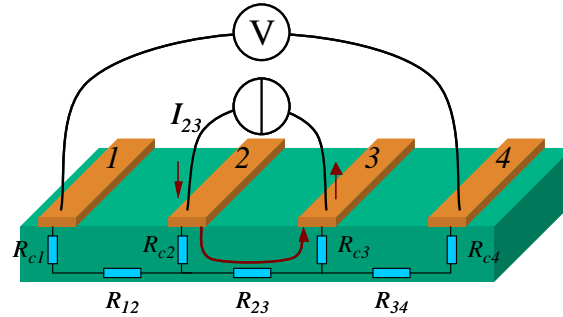


Figure IV-9 Configuration N°3 pour mesurer la résistance et le bruit de la couche entre les contacts 2 et 3.

IV.6.1.2.3 Cas 3 : I_{13} , S_{V24} (ou I_{24} , S_{V13})

Un compromis entre les 2 méthodes précédentes consiste à injecter le courant continu entre les plots 1 et 3 et à mesurer le bruit en tension entre les plots 2 et 4 (cf. Figure IV-10). Dans cette configuration, le bruit excédentaire mis en évidence dans la méthode 1 ne peut apparaître qu'au niveau du contact 2 et non pas au niveau du contact 3. De même, l'élévation du plancher de bruit mesuré mis en évidence dans la méthode 2, est cette fois due uniquement au bruit thermique de la résistance $R_{24} (= R_{23} + R_{34})$ et non plus à la résistance $R_{14} (= R_{12} + R_{23} + R_{34})$.

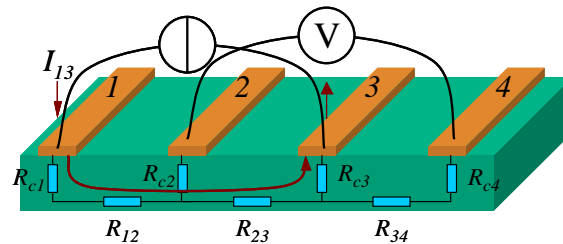


Figure IV-10 Configuration N°4 pour mesurer la résistance et le bruit de la couche entre les contacts 2 et 3

Aucune de ces méthodes peut nous permettre d'être certain de mesurer effectivement le bruit du matériau seul. Toutefois après avoir vérifié la bonne cohérence des résultats obtenus à partir de ces 3 méthodes en fixant un courant constant, et après avoir mesuré le bruit des contacts et s'être assuré qu'il est non significatif, on peut considérer que le bruit des contacts est négligeable et que le bruit mesuré est bien celui généré par le matériau.

IV.6.2 Méthode avec 4 pointes alignées [34]

L'inconvénient majeur de la méthode TLM est qu'elle nécessite le dépôt préalable de 4 contacts métalliques alignés et parallèles. Nous proposons ici le même type de configuration, mais avec un dispositif de mesure composé de 4 pointes métalliques alignées. Le schéma de principe de cette structure est donné dans la figure IV-11. Il comporte 4 pointes alignées de rayon $r_t \approx 90 \mu\text{m}$, et séparées d'une distance $s = 1 \text{ mm}$. L'avantage de ce dispositif est qu'il ne requiert pas de dépôt d'électrodes métalliques puisqu'il suffit de poser les 4 pointes sur l'échantillon pour assurer les contacts électriques. De plus la petite taille du dispositif (3 mm de longueur) permet de scruter l'échantillon à différents endroits et d'effectuer une cartographie de bruit. L'inconvénient de cette méthode est que les contacts sont ponctuels, par conséquent les lignes de courant ne sont pas uniformes. Il est donc nécessaire d'apporter un facteur de correction aux mesures afin de déterminer le coefficient de bruit C_{us} du matériau. On peut aussi noter que cette méthode n'est pas adaptée à la caractérisation de matériaux

présentant des résistivités trop élevées.

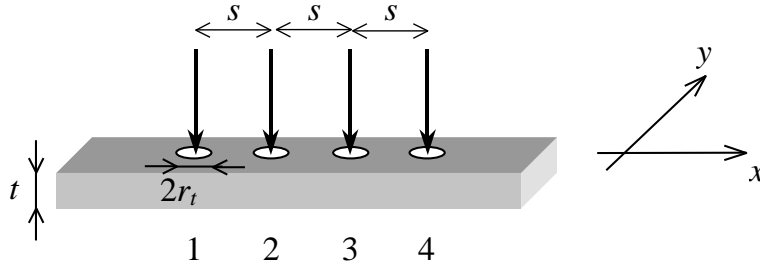


Figure IV-11 Schéma de principe de la mesure 4 pointes alignées ($r_t \approx 90 \mu\text{m}$: rayon d'une pointe, $s = 1 \text{ mm}$: distance entre 2 pointes, et t : épaisseur de la couche).

IV.6.2.1 Mesure de la résistance de couche

Ce dispositif de mesure est bien connu et depuis longtemps utilisé pour la mesure de la résistivité de matériaux en couche mince. Il consiste comme pour la méthode TLM à injecter un courant I à travers les 2 électrodes extérieures et à mesurer la tension résultante entre les 2 électrodes intérieures (cf. Figure IV-12). Si on suppose que l'épaisseur de la couche t est très inférieure à la distance s séparant les pointes, on peut considérer que les équipotentiels sont cylindriques. La résistance de la couche R_{sh} est alors donnée par [34] :

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V_{23}}{I_{14}}$$

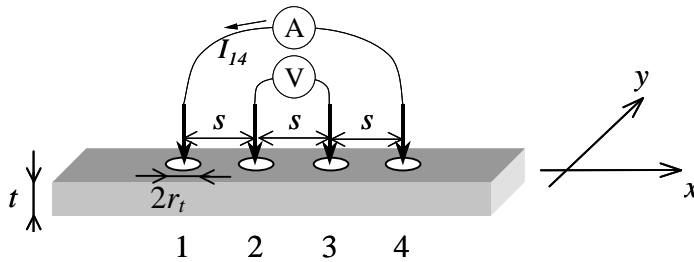


Figure IV-12 Vue schématique du dispositif avec 4 pointes alignées pour mesurer la résistance et le bruit de matériau sous forme de couche mince.

IV.6.2.2 Mesure du bruit de la résistance de couche

Le principe de mesure est le même que celui utilisé pour la méthode TLM. La seule différence ici, est la nécessité d'ajouter un facteur de correction aux résultats de mesure afin de prendre en compte la non uniformité des lignes de courant. Dans ce cas le coefficient de bruit pour une surface unitaire C_{us} est donné par :

$$C_{us} = S_V \frac{L^2 f}{I^2 R_{sh}^2 f_{co}} \quad (\text{IV. 10})$$

où f_{co} est un facteur de correction de bruit sans dimension. Ce facteur de correction a été calculé dans notre laboratoire [34] pour 3 configurations différentes : cas 1) le courant est injecté entre les plots 1 et 4, et la mesure est faite entre les plots 2 et 3 : I_{14} et V_{23} , cas 2) le courant est injecté entre les plots 1 et 3, et la mesure est faite entre les plots 2 et 4 : I_{13} et V_{24} , cas 3) le courant est injecté entre les plots 1 et 2, et la mesure est faite entre les plots 3 et 4 : I_{12} et V_{34} . La principale hypothèse faite pour ces calculs est de considérer que le diamètre des

pointes est très petit devant la distance qui sépare 2 pointes, ce qui est le cas. Il est supposé également que les pointes se situent suffisamment loin des bords pour en négliger les effets. Nous donnons dans le tableau IV-2 les facteurs de correction qui ont été montrés dans la référence [34].

Tableau IV-2 Facteur de correction pour la méthode à 4 pointes alignées, r_{eff} est le rayon réel du contact entre une pointe et la couche. Les valeurs du facteur de correction f_{co} sont calculées avec $\ln(s/2r_{eff}) = 7$. Cette valeur a été estimée à partir de mesures effectuées sur des matériaux connus.

	Cas 1) I_{14} et V_{23}	Cas 2) I_{13} et V_{24}	Cas 3) I_{12} et V_{34}
Facteur de correction	$f_{co1} = \frac{5}{16} \frac{\ln(s/2r_{eff})}{\pi^3}$	$f_{co1} = \frac{5}{9} \frac{\ln(s/2r_{eff})}{\pi^3}$	$f_{co1} = \frac{5}{144} \frac{\ln(s/2r_{eff})}{\pi^3}$
f_{co}	$= 7.06 \times 10^{-2}$	$= 0.125$	$= 7.84 \times 10^{-3}$

On peut constater qu'à priori le cas le plus favorable pour la mesure est le cas 2 où le courant est injecté entre les électrodes 1 et 3, et où la tension de bruit est mesurée entre les électrodes 2 et 4 car cette configuration présente le facteur de correction le plus élevé et donc la sensibilité la plus élevée. Toutefois ce cas de figure est à prendre avec précaution. En effet dans ce cas, les calculs montrent que le bruit mesuré provient essentiellement des zones se situant autour des électrodes 2 et 3. Malheureusement, l'électrode 3 sert à faire passer le courant continu et peut révéler un excès de bruit non négligeable qui va s'ajouter au bruit mesuré.

Dans le cas 1, lorsque le courant est injecté sur les électrodes extérieures et le bruit en tension est mesuré sur les électrodes intérieures, les calculs montrent que le bruit mesuré provient également des zones se situant autour des électrodes 2 et 3. Par contre dans ce cas, aucune source de bruit excédentaire due aux contacts ne peut être révélée puisqu'aucun courant n'est supposé passer à travers ces électrodes de mesure. Étant donné la faible différence de sensibilité entre ces 2 cas, la 1^{ère} configuration nous paraît être le meilleur compromis pour supprimer une éventuelle contribution de bruit de contact et déterminer le bruit du matériau seul.

Le cas 3 est le plus défavorable car d'une part la sensibilité est beaucoup plus faible, et d'autre part le contact 2 servant à l'injection du courant peut engendrer un excès de bruit non négligeable puisqu'il se situe dans une zone de haute sensibilité pour la mesure du bruit.

Il est à noter que cette méthode de mesure n'est pas adaptée aux matériaux présentant des résistivités trop élevées. En effet, dans ce cas le bruit thermique attendu entre les électrodes de mesure peut s'avérer très élevé et rendre difficile l'apparition du bruit en $1/f$. De plus cette méthode permet de scruter des zones restreintes et bien particulières du matériau. En conséquence dans le cas d'un matériau inhomogène, cette méthode peut donner des informations statistiques sur le bruit qui y est généré à l'inverse d'un échantillon muni de 2 longs contacts métalliques parallèles où le bruit mesuré est à l'image de la valeur moyenne des bruits qui y sont générés.

IV.6.3 Dispositif avec 4 contacts déposés à chaque coin d'un film découpé en forme de carré [35]

Une autre méthode consiste à découper le film en forme de carré et y déposer 4 contacts métalliques d'un quart de cercle à chaque coin (cf. Figure IV-13). Le principe de mesure est semblable à celui décrit précédemment : 2 électrodes notées D sont utilisées pour l'injection du courant continu, et les deux autres notées Q sont utilisées pour la mesure de la tension de bruit. Dans cette méthode de mesure, le dépôt de contacts est nécessaire. Par contre

contrairement à la méthode TLM, les électrodes sont toutes face à face deux à deux, et les lignes de courant ne rencontrent pas directement d'obstacles dus aux contacts réalisés. De ce fait, on peut penser que cette méthode permet de réduire considérablement les effets dus aux contacts. De plus, cette configuration nous permet également d'effectuer des mesures de concentration de porteurs de charges par effet Hall.

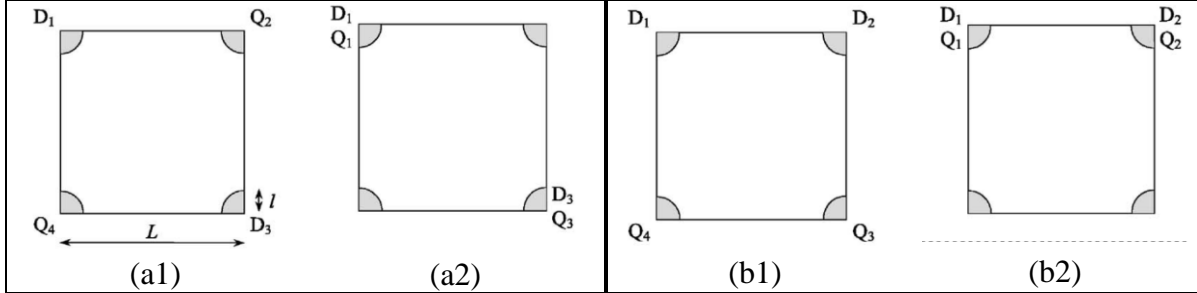


Figure IV-13 Configurations de mesure dans le cas d'un échantillon carré munis de 4 contacts à chaque coin : (a) 2 contacts de mesure opposés en diagonal. (b) 2 contacts de mesure sur un même côté.

IV.6.3.1 Mesure de la résistance de couche

Cette configuration de mesure a été mise au point par Van Der Pauw [36] pour la détermination de la résistivité de matériaux. La mesure consiste à injecter un courant I à travers les 2 électrodes D se situant sur un même côté, et à mesurer la tension résultante entre les 2 électrodes Q se situant sur le côté opposé (cf. Figure IV-14).

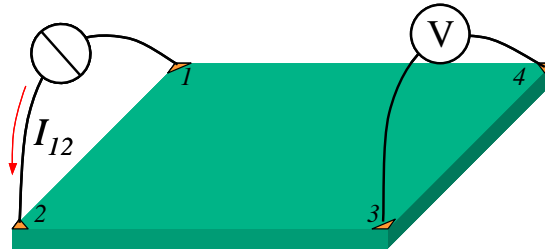


Figure IV-14 Configuration de mesure dans le cas d'un échantillon carré avec 2 paires de contacts opposés.

Dans le cas d'un échantillon carré et de faible épaisseur pour considérer que les équipotentielles sont cylindriques, la résistance de la couche est donnée par :

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V_{34}}{I_{12}}$$

où V_{34} est la tension mesurée entre les contacts 3 et 4, I_{12} est le courant injecté par les contacts 1 et 2.

IV.6.3.2 Mesure du bruit de la résistance de couche

Le principe de mesure reste identique à la méthode 4 pointes. Il est également nécessaire d'ajouter un facteur de correction aux résultats de mesure afin de prendre en compte la non uniformité des lignes de courant. Dans ce cas le coefficient de bruit pour une surface unitaire C_{us} est donné par :

$$C_{us} = S_v \frac{L^2 f}{I^2 R_{sh}^2 f_{co}}$$

où f_{co} est un facteur de correction de bruit sans dimension. Ce facteur de correction a été

calculé dans notre laboratoire [35] pour 2 configurations différentes en distinguant les électrodes D permettant le passage du courant I des électrodes Q de mesure du bruit : (i) les électrodes de mesure de la tension de bruit sont diamétralement opposées (Figure IV-13 (a1)) (ii) les électrodes de mesure de la tension sont sur un même côté (Figure IV-13 (b1)). A des fins de comparaison, le facteur de correction a été également calculé pour ces mêmes cas de figure, mais cette fois en considérant des mesures à 2 contacts en confondant les 2 types d'électrodes D et Q (cf. Figure IV-13 (a2) et (b2)). La principale hypothèse faite pour ces calculs est de considérer que le diamètre des plots est très petit devant la longueur L de l'échantillon afin de considérer des contacts ponctuels. On suppose également que les lignes de courant sont cylindriques. Nous donnons dans le tableau IV-3 les résultats de ces calculs.

Tableau IV-3 Facteur de correction pour le dispositif à 4 contacts déposés à chaque coin d'un échantillon en forme de carré. A titre de comparaison, nous donnons le facteur de correction dans la configuration à 2 points. Ces valeurs ont été calculées en prenant $L/l = 20$ (L : longueur du côté du carré, l : rayon des contacts).

	Mesure de bruit entre 2 contacts opposés en diagonale		Mesure de bruit entre 2 contacts d'un même côté	
Facteur de correction f_{co}	Mesure à 4 points : (cf. Figure IV-13 (a1))	Mesure à 2 points : (cf. Figure IV-13 (a2))	Mesure à 4 points : (cf. Figure IV-13 (b1))	Mesure à 2 points : (cf. Figure IV-13 (b2))
	$f_{co1} = \frac{2(\pi-2)}{\pi^2} \ln\left(\frac{L}{\sqrt{2}l}\right)$ $= 0.613$	$f_{co2} \cong \frac{8}{\pi^3} \left(\frac{L}{l}\right)^2$ $= 103.2$	$f_{co3} = 0.25$	$f_{co4} \cong \frac{8}{\pi^3} \left(\frac{L}{l}\right)^2$ $= 103.2$
Rapport $\frac{S_{V(4\text{ points})}}{S_{V(2\text{ points})}}$	$\frac{S_{V(4\text{ points})}}{S_{V(2\text{ points})}} = \frac{f_{co1}}{f_{co2}} = \frac{\pi(\pi-2)}{4} \left(\frac{l}{L}\right)^2 \ln\left(\frac{L}{\sqrt{2}l}\right)$ $= 6 \times 10^{-3}$		$\frac{S_{V(4\text{ points})}}{S_{V(2\text{ points})}} = \frac{f_{co3}}{f_{co4}} = \frac{\pi^3}{32} \left(\frac{l}{L}\right)^2$ $= 2.4 \times 10^{-3}$	

Le facteur de correction dépend de la longueur L et du rayon l des plots de l'échantillon. Le rapport de ces 2 grandeurs doit être très grand afin de respecter l'hypothèse de contacts ponctuels. Afin de mieux comparer les différentes configurations, nous avons également reporté dans le tableau IV-3 les valeurs numériques de ce facteur de correction en prenant pour valeurs $L/l = 20 \gg 1$. Les résultats de ces calculs montrent :

- (i) Les configurations avec 4 électrodes distinctes sont très peu dépendantes du rayon l car le facteur de correction dépend de $\ln(l)$, contrairement à celles utilisant 2 électrodes seulement où le facteur de correction dépend de l^2 . Ceci montre que pour les configurations à 4 électrodes distinctes, le bruit mesuré ne provient pas ou peu des zones se situant autour des contacts. De ce fait, les mesures à 4 électrodes peuvent être très intéressantes dans le cas de contacts présentant un excès de bruit élevé.
- (ii) Concernant les configurations à 4 électrodes, la meilleure sensibilité est obtenue pour celle où les électrodes de mesure de la tension de bruit sont diamétralement opposées (cf. Figure IV-13 (a1)). De plus, on peut constater que la sensibilité peut être légèrement améliorée si on diminue le rayon l des plots. Toutefois il ne faut pas oublier que la diminution de la taille des plots augmente la résistance entre les contacts de mesure, et par conséquent le bruit thermique en compétition avec le bruit en $1/f$.
- (iii) Les configurations à 4 électrodes sont beaucoup moins sensibles que celles à 2 électrodes et il peut s'avérer nécessaire d'augmenter la valeur du courant continu

pour mieux visualiser le bruit en $1/f$. Cependant le courant doit être limité, d'une part afin de ne pas créer d'échauffement du matériau qui pourrait générer des fluctuations de résistance dues à la température, et d'autre part pour ne pas faire apparaître des non linéarités de la caractéristique statique I/V pour conserver un comportement ohmique du matériau sous test.

Les configurations à 4 électrodes sont une bonne solution pour supprimer le bruit des contacts, car les électrodes de mesure sont éloignées des lignes de conduction et se trouvent dans des zones où le bruit est peu détectable. Cependant comparativement à une configuration à 2 électrodes, de telles configurations diminuent la sensibilité de mesure et peuvent rendre difficile voire impossible l'apparition du bruit en $1/f$ au-delà du bruit thermique qui lui reste toujours au même niveau.

IV.6.4 Dispositif avec 2 contacts circulaires

Les méthodes présentées précédemment font appels à des contacts circulaires. On se propose ici d'étudier l'impact du rayon de ces contacts sur la mesure de bruit.

Pour la mesure avec 2 électrodes, la qualité des contacts électriques est très importante. Un mauvais contact peut générer un excès de bruit très élevé, beaucoup plus élevé que celui du matériau étudié, et peut totalement influencer la mesure. Dans le cas de contacts parfaits, le dispositif comprend uniquement la résistance et la contribution du bruit du matériau se trouvant entre les 2 électrodes. Dans le cas de mauvais contacts, il faut ajouter non seulement la résistance des contacts mais également l'excès de bruit ajouté par ceux-ci.

Dans ce paragraphe, nous présentons un dispositif composé de 2 électrodes circulaires de rayon variable déposées sur une couche mince conductrice. Cette étude porte sur la détermination de la résistance et du bruit du dispositif en fonction du rayon des plots en considérant et en comparant le cas de 2 contacts parfaits, et le cas de 2 contacts bruyants.

IV.6.4.1 Modèle avec des contacts parfaits

Nous supposons ici que les contacts ne contribuent pas au bruit mesuré. Le dispositif de mesure est montré dans la figure IV-15 (a). Pour le calcul de la résistance et du bruit généré entre les 2 électrodes, nous supposons que la couche est suffisamment mince pour considérer que les équipotentielles sont cylindriques (*cf.* Figure IV-15 (b)).

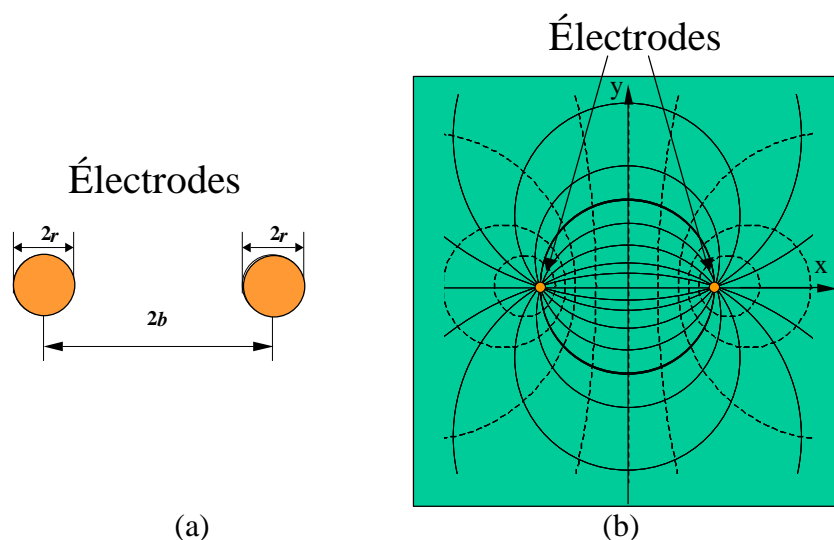


Figure IV-15 (a) Dispositif de mesure intégrant 2 contacts circulaires de diamètre $2r$, et séparés de la distance $2b$, (b) En traits discontinus sont représentées les équipotentielles cylindriques et en traits continus les lignes de courant.

IV.6.4.1.1 Calcul de la résistance

Le calcul de la résistance entre les 2 électrodes se fait facilement à partir de la détermination de la puissance totale dissipée dans le matériau conducteur :

$$R_c = \frac{1}{I^2} \int_A R_{sh} J^2 dA \quad (\text{IV. 11})$$

où I est le courant appliqué, R_{sh} est la résistance carrée de la couche [Ω], J est la densité de courant à 2-dimensions [A/m], et A correspond à la surface de la couche. Dans notre configuration, les équipotentiels prennent la forme de cercles dont les centres se situent sur l'axe des x (cf. Figure IV-15), et les lignes de courant perpendiculaires aux équipotentiels prennent également la forme de cercles mais cette fois centrés sur l'axe des y . A partir de ces résultats et en intégrant en dehors de la surface des contacts entre r et b , on obtient [37] :

$$R_c = \frac{R_{sh}}{\pi} \ln \left[\frac{b}{r} + \sqrt{\left(\frac{b}{r}\right)^2 - 1} \right] \quad (\text{IV. 12})$$

où r est le rayon des contacts, et b la distance qui sépare les contacts.

Cette équation peut être simplifiée dans le cas de petits contacts, où $b/r \gg 1$:

$$R_c = \frac{R_{sh}}{\pi} \ln(2 \frac{b}{r}) \quad (\text{IV. 13})$$

Dans l'hypothèse où les équipotentiels sont toutes décrites par des cercles centrés sur les contacts (cf. Figure IV-16), la densité de courant peut simplement s'écrire comme $J = I/(2\pi x)$ pour $r < x < b$. Cette approximation est valable essentiellement lorsque les équipotentiels restent proches des contacts. Elle peut s'avérer intéressante dans le cas de contacts ponctuels et proches l'un de l'autre. Dans ce cas, l'équation IV. 11 donne :

$$R_c = 2 \frac{R_{sh}}{I^2} \int_r^b \left(\frac{I}{2\pi x} \right)^2 2\pi x dx = \frac{R_{sh}}{\pi} \ln \frac{b}{r} \quad (\text{IV. 14})$$

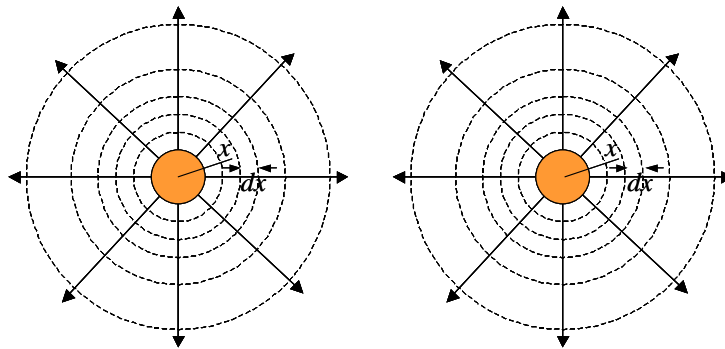


Figure IV-16 Cas où les équipotentiels circulaires sont centrées sur les contacts. En traits discontinus sont représentées les équipotentiels cylindriques et en traits continus les lignes de courant.

Les expressions exactes et estimées pour la résistance R_c dans les équations IV. 11, IV. 13 et IV. 14 sont comparées dans la figure IV-17. On peut remarquer que l'hypothèse simplificatrice concernant la petite taille des plots est valable dès que le rapport b/r est supérieur à 3. Par contre la 2^{ème} hypothèse simplificatrice concernant les équipotentiels concentriques est valable dès que le rapport b/r est supérieur à 10^3 avec une erreur relative inférieure à 10%.

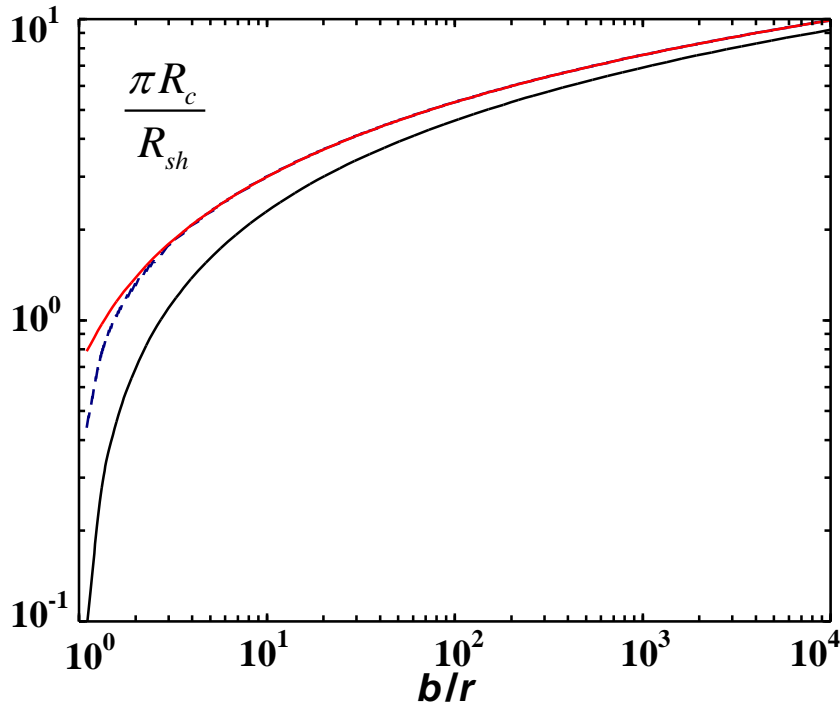


Figure IV-17 Représentation de la résistance relative calculée entre 2 électrodes circulaires et en négligeant la résistance des contacts en fonction de la géométrie du dispositif. Les 3 courbes de haut en bas représentent respectivement l'expression estimée dans le cas de petits plots (Eq. IV. 13), l'expression exacte (Eq. IV. 11) et l'expression estimée basée sur les équipotentiellles concentriques (Eq. IV. 14).

IV.6.4.1.2 Calcul du bruit généré entre les 2 électrodes

Le bruit en $1/f$ est supposé provenir des fluctuations de résistivité, et est supposé décrit pour une surface élémentaire dA par la relation empirique de Hooge [38] :

$$d\rho^2 = \frac{\alpha \cdot \rho^2}{fn_2 dA}$$

où ρ est la résistivité du matériau, n_2 est la concentration par unité de surface des charges libres, $n_2 = n \times t$ avec n la concentration par unité de volume, et t l'épaisseur de la couche. Pour la suite du calcul, on suppose que le matériau est homogène, en particulier que la résistivité reste constante sur tout le matériau. On considère également que les sources de bruit sont uniformément réparties sur tout le matériau et ne sont pas corrélées. A partir de la relation précédente et en reprenant les définitions du bruit pour une surface unitaire (cf. Eq. IV. 6) et de la résistance de couche (cf. Eq. IV. 7), on peut déterminer le bruit de résistance que l'on devrait obtenir sur les électrodes de mesure :

$$S_R = \frac{R_{sh}^2 C_{us}}{f I^4} \int_A J^4 dA \quad (\text{IV. 15})$$

où $C_{us} = \alpha / n_2$ (α : le paramètre de Hooge de bruit en $1/f$) [23]

Pour un échantillon rectangulaire de largeur W et de longueur L entre 2 lignes de contacts parallèles, la densité de courant reste uniforme $J = I/W$, et l'équation IV. 15 devient :

$$S_R = \frac{R_{sh}^2 C_{us}}{f} \frac{L}{W^3} = \frac{C_{us}}{f WL} R^2$$

En utilisant l'expression exacte pour la densité de courant dans l'équation IV. 15, le bruit en $1/f$ entre 2 contacts circulaires de même diamètre peut être écrit comme[37] :

$$S_{R_c} = \frac{R_{sh}^2 C_{us}}{4\pi^3 f} \frac{1}{r^2} \frac{(b/2r)\sqrt{(b/r)^2 - 1} + \ln\left[b/r + \sqrt{(b/r)^2 - 1}\right]}{(b/r)^2 - 1} \quad (\text{IV. 16})$$

Dans l'hypothèse simplificatrice de petits contacts où $b/r \gg 1$, l'équation IV. 16 devient :

$$S_{R_c} = \frac{R_{sh}^2 C_{us}}{8\pi^3 f} \frac{(b/r)^2 + 2\ln(2b/r)}{b^2} \quad (\text{IV. 17})$$

Dans l'hypothèse où les équipotentiellles sont toutes décrites par des cercles centrés sur les contacts (cf. Figure IV-16), la densité de courant peut simplement s'écrire comme $J = I/(2\pi x)$ pour $r < x < b$. Dans ces conditions, l'équation IV. 15 aboutit à :

$$S_{R_c} = 2 \frac{R_{sh}^2 C_{us}}{f} \frac{1}{I^4} \int_r^b \left(\frac{I}{2\pi x} \right)^4 2\pi x dx = \frac{R_{sh}^2 C_{us}}{f 8\pi^3} \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{b^2} \right] = \frac{R_{sh}^2 C_{us}}{8\pi^3 f} \frac{(b/r)^2 - 1}{b^2} \quad (\text{IV. 18})$$

Les expressions exactes et estimées pour la densité spectrale de résistance S_{R_c} dans les équations IV. 16 IV. 17 et IV. 18 sont montrées dans la figure IV-18. Lorsque le rayon des plots diminue, la densité de courant autour des contacts augmente et le bruit de résistance augmente également. On peut remarquer que l'hypothèse simplificatrice concernant la petite taille des plots est valable dès que le rapport b/r est supérieur à 2. Par contre la 2^{ème} hypothèse simplificatrice concernant les équipotentiellles cylindriques est valable dès que le rapport b/r est supérieur à 6.

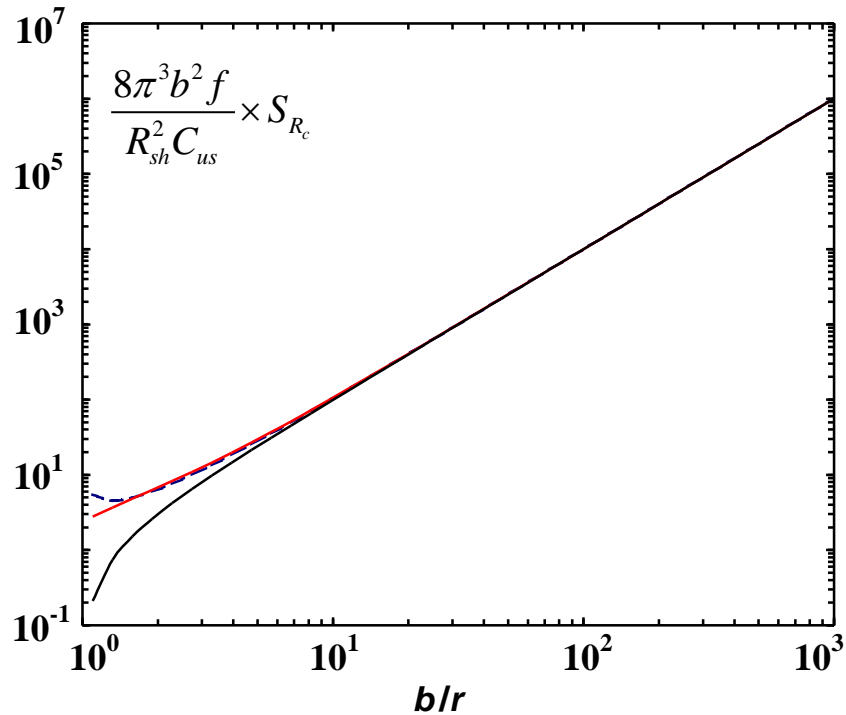


Figure IV-18 Représentation du bruit en $1/f$ relatif calculé entre 2 électrodes circulaires et en négligeant le bruit généré par les contacts en fonction de la géométrie du dispositif. Les 3 courbes de haut en bas représentent respectivement l'expression exacte (Eq. IV. 16), l'expression estimée dans le cas de petits plots (Eq. IV. 17), et l'expression estimée basée sur les équipotentiellles concentriques (Eq. IV. 18).

IV.6.4.2 Modèle avec des contacts de mauvaise qualité

A l'inverse du cas précédent, nous supposons ici que le bruit des contacts est très élevé, beaucoup plus élevé que celui du matériau. De ce fait nous négligeons la contribution du bruit de la résistance du matériau et nous ne considérons que celui de la résistance des contacts.

IV.6.4.2.1 Calcul de la résistance des contacts

L'interface entre le contact métallique et la couche de l'échantillon est caractérisée par son épaisseur t_i et sa résistivité ρ_i . Dans notre cas les plots métalliques sont circulaires de rayon r , et la résistance de l'interface pour les 2 contacts est donnée par :

$$R_i = 2 \frac{\rho_i t_i}{\pi r^2} = 2 \frac{\rho_{cont}}{\pi r^2} \quad (\text{IV. 19})$$

où $\rho_{cont} = \rho_i t_i$, [$\Omega \text{ cm}^2$] est la résistivité surfacique des contacts. Cette résistivité surfacique peut être élevée dans le cas où les contacts sont de mauvaises qualités. Pour la suite, nous supposons que, même pour des plots ayant un grand diamètre, la résistance de l'interface est plus importante que celle de la couche entre les 2 électrodes : $R_i \gg R_c$. En conservant le rapport $b/r \gg 2$ et en reprenant la relation IV. 14, cette hypothèse devient : $\rho_{cont}/r^2 \gg R_{sh}$.

IV.6.4.2.2 Calcul du bruit généré par les contacts

Pour le bruit en $1/f$ des 2 contacts de résistance R_i noté S_{R_i} , nous partons également de la relation empirique de Hooge [32] :

$$S_{R_i} = \frac{\alpha_i}{N_i f} R_i^2 = \frac{\alpha_i}{2n_i \pi r^2 t_i f} \left[\frac{2\rho_{cont}}{\pi r^2} \right]^2$$

où N_i et n_i sont respectivement le nombre et la concentration de charges libres dans l'interface des contacts, α_i est le paramètre de bruit de l'interface.

En définissant le paramètre de bruit de l'interface sur une surface unitaire C_{usi} on obtient :

$$C_{usi} \equiv \frac{\alpha_i}{n_i t_i} \Rightarrow S_{R_i} = \frac{C_{usi}}{f} \left[\frac{2\rho_{cont}}{\pi^3 r^6} \right]^2 \quad (\text{IV. 20})$$

IV.6.4.3 Comparaison des caractéristiques de bruit entre des contacts de bonne et de mauvaise qualité

Pour des contacts de mauvaise qualité, nous ne considérons que le bruit normalisé de l'interface : $C_{usi} \gg C_{us}$ de la couche. A l'inverse, pour des contacts de bonne qualité, nous ne considérons que le bruit normalisé de la couche C_{us} .

Nous résumons dans le tableau IV-4, les expressions de la résistance et du bruit calculées entre les 2 électrodes de mesure dans le cas de bons et de mauvais contacts. Sont indiquées également dans cette table, les tendances de ces différents paramètres en fonction du rayon r des plots. Nous montrons dans la figure IV-19 l'allure de ces expressions en fonction du rapport b/r pour une valeur de b fixée. Le rapport b/r est gardé supérieur à 2 afin de conserver l'hypothèse simplificatrice de la petite taille des plots (cf. §IV.6.4.1).

Ces résultats montrent :

- (i). les mesures de bruit sont beaucoup plus sensibles que les mesures de résistance puisque le bruit de la résistance du matériau évolue en $1/r^2$ alors que la résistance est à peu près constante pour $b/r > 10$ environ. De même, le bruit des contacts évolue en $1/r^6$ alors que la résistance des contacts évolue en $1/r^2$.
- (ii). Le bruit est beaucoup plus sensible aux défauts des contacts qu'à ceux du matériau si

la géométrie est mal choisie puisque le bruit des contacts évolue en $1/r^6$ alors que celui du matériau évolue en $1/r^2$.

Tableau IV-4 Relations de la résistance R et du bruit S_R en fonction du rayon des contacts

Contacts de qualité parfaite cercle équipotentiel concentrique ($b/r > 1$)		Contacts de mauvaise qualité
R	$R_c = \frac{R_{sh}}{\pi} \ln \frac{b}{r} \propto \ln \frac{b}{r}$ (IV. 13)	$R_i = 2 \frac{\rho_i t_i}{\pi r^2} = 2 \frac{\rho_{cont}}{\pi r^2} \propto \frac{1}{r^2}$ (IV. 19)
S_R	$S_{R_c} = \frac{R_{sh}^2 C_{us}}{f (2\pi)^3} \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{b^2} \right] \propto \frac{1}{r^2}$ (IV. 18)	$S_{R_i} = \frac{C_{us_i}}{f} \left[\frac{2\rho_{cont}^2}{\pi^3 r^6} \right] \propto \frac{1}{r^6}$ (IV. 20)

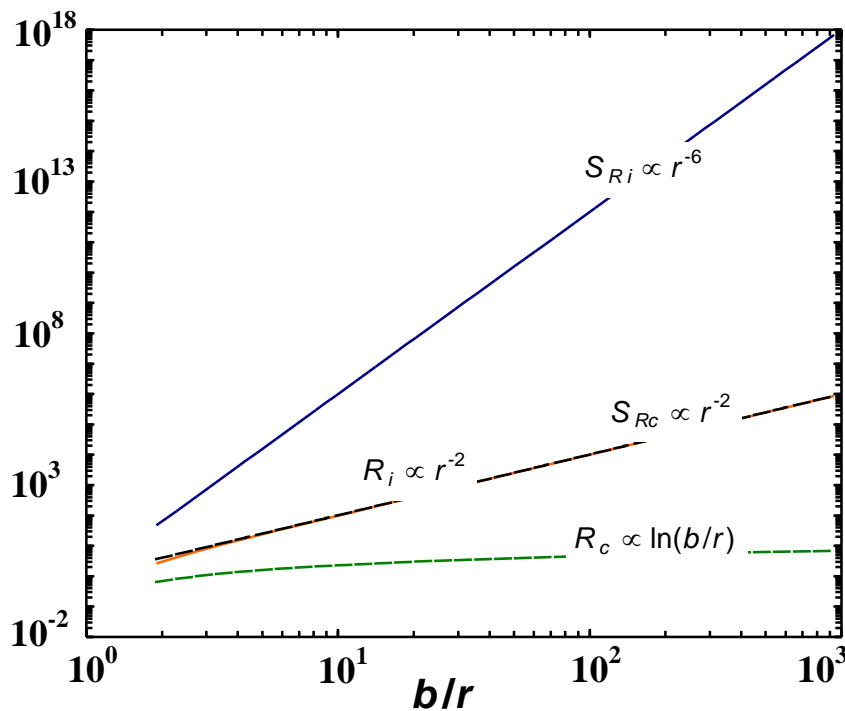


Figure IV-19 Evolutions des résistances des contacts R_i et de la couche R_c ainsi que de leurs densités de bruit associées (S_{R_i} et S_{R_c}). Ces évolutions sont données en relatif et sont sans unité (cf. Tableau IV-4).

Ceci montre l'intérêt de cette étude pour mettre en évidence des problèmes dus aux contacts électriques. La simple représentation du bruit en fonction de l'inverse du rayon des plots de contacts permet de connaître l'origine du bruit mesuré : une évolution en $1/r^2$ signifie que le bruit mesuré provient essentiellement du matériau et que les contacts sont de bonne qualité, alors qu'une évolution en $1/r^6$ signifie que le bruit mesuré est dû essentiellement aux contacts qui sont de mauvaises qualités.

La forte dépendance du bruit sur le rayon des contacts nous permet de distinguer les bons et les mauvais contacts, et nous permet ainsi d'évaluer différents procédés technologiques pour le dépôt des contacts électriques.

IV.7 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différents outils nécessaires à l'obtention du spectre de bruit généré dans un matériau. Du point de vue de la mesure, le dispositif sous test se présente comme un dipôle comportant une impédance Z en série avec une source de tension de bruit. D'une manière systématique, il est nécessaire pour obtenir la meilleure précision, de tenir compte des éléments parasites de la chaîne de mesure de bruit. En pratique, l'élément le plus critique est le préamplificateur en tension. Il doit être caractérisé avec un soin particulier et contrôlé systématiquement pour éviter toute erreur de mesure. La gamme de mesure est située entre les limites fixées par les enregistrements en C.O. et en C.C. et il existe de ce fait une butée à l'investigation expérimentale du bruit. La gamme expérimentale de fréquence s'étend de 1 Hz à 1 MHz.

Lors de la mesure du bruit de l'échantillon hors d'équilibre, le dépôt de contacts électriques sur l'échantillon est nécessaire pour le passage d'un courant continu. Dans ces conditions, le bruit en $1/f$ mesuré provient du matériau sous test mais également des contacts. Le bruit généré par les contacts peut être très élevé et des précautions sont nécessaires pour s'assurer de bien mesurer le bruit du matériau. A priori, il n'existe pas réellement de bonnes méthodes pour s'affranchir complètement du bruit des contacts et être sûr de ne mesurer que celui du matériau. Ces méthodes résultent généralement de compromis. Par contre, la multiplication de différentes méthodes et leurs recoupements avec celles des mesures de bruit des contacts permet de se rassurer et de pouvoir estimer le bruit du matériau.

-
- [1] H. Nyquist, *Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors*, Phys. Rev. 32, 110–113 (1928)
 - [2] J. B. Johnson, *Thermal Agitation of Electricity in Conductors*, Phys. Rev. 32, 97–109 (1928)
 - [3] Lino Reggiani, Paolo Lugli, Vladimir Mitin, *Generalization of Nyquist-Einstein relationship to conditions far from equilibrium in nondegenerate semiconductors*, Phys. Rev. Lett. 60, 736–739 (1988)
 - [4] C. Dragonne, *Analysis of thermal and shot noise in pumped resistive diodes*, Bell. Syst. Tech. J. 47 (1968) pp. 1883-1902.
 - [5] A. van der Ziel, *Noise in Solid State Devices and Circuits*, John Wiley & Sons Inc., chaps. 5 et 7 (1986).
 - [6] F.N. Hooge, L. Ren, *On generation – recombination noise*, Physica B, 191 (1993) pp. 220-226.
 - [7] A. Van Der Ziel, *On the noise spectra of semi-conductor noise and of flicker effect*, Physica Volume 16, Issue 4, (1950), pp. 359-372
 - [8] F. N. Hooge, *1/f noise is no surface effect*, Physics Letters A Volume 29, Issue 3, (1969), pp. 139-140
 - [9] P. Dutta, P. M. Horn, *Low-frequency fluctuations in solids: 1/f noise*, Rev. Mod. Phys. 53, 497–516 (1981)
 - [10] F.N. Hooge, T.G.M. Kleinpenning, L.K.J. Vandamme, *Experimental studies on 1/f noise*, Rep. Prog. Phys. 44 (1981) pp. 479-532.
 - [11] Rumyantsev S.L., Pala N., Shur M.S., Levinshtein M.E., Gaska R., Khan M.A., Simin G., *Generation-recombination noise in GaN-based devices*, Volume: 14, Issue 1, (2004), pp. 175-195
 - [12] G. Leroy, J. Gest, P. Tabourier, *Noise measurements for material dielectric characterization: application to a liquid crystal*, Fluctuation and Noise Letters, Volume 1, Issue 3, (2001), pp. L125-L130
 - [13] Musha T., Yamamoto M., *1/f fluctuations in biological systems*, Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology - Proceedings, 6, (1997), pp. 2692-2697
 - [14] Jaeseung Jeong, Moo Kwang Joung, Soo Yong Kim, *Quantification of emotion by nonlinear analysis of the chaotic dynamics of electroencephalograms during perception of 1/f music*, Biological Cybernetics, Volume 78, Number 3, (1998), pp. 217-225
 - [15] Oguchi K., Tsukamoto H., Seki H., Agu M., *1/f fluctuation control of illuminance for comfortable luminous environments*, 1991 IEEE Industry Application Society Annual Meeting, (1991), pp. 1870-1875
 - [16] J. B. Johnson, *The Schottky Effect in Low Frequency Circuits*, Phys. Rev. 26, 71–85 (1925)
 - [17] W. Schottky, *Small-Shot Effect and Flicker Effect*, Phys. Rev. 28, 74–103 (1926)
 - [18] Peter H. Handel, *1/f Noise-An "Infrared" Phenomenon*, Phys. Rev. Lett. 34, 1492–1495 (1975)
 - [19] J. R. Schrieffer, in *Semiconductor Surface Physics*, edited by R. H. Kingston (University of Pennsylvania Press, Philadelphia, Pennsylvania, 1957), p. 55
 - [20] P. Dutta, P. Dimon, P. M. Horn, *Energy Scales for Noise Processes in Metals*, Phys. Rev. Lett. 43, 646–649 (1979)
 - [21] Richard F. Voss, John Clarke, *Flicker (1/f) noise: Equilibrium temperature and resistance fluctuations*, Phys. Rev. B 13, 556–573 (1976)

- [22] Hooge, F.N., *1/f noise sources*, Electron Devices, IEEE Transactions on, Volume: 41, Issue 11, (1994), pp. 1926 - 1935
- [23] F N Hooge, T G M Kleinpenning, L K J Vandamme, *Experimental studies on 1/f noise*, Rep. Prog. Phys, Volume 44, Number 5, (1981)
- [24] Vandamme L.K.J., Hooge F.N., *What Do We Certainly Know About 1/f Noise in MOSTs?* Electron Devices, IEEE Transactions on, Volume 55, Issue 11, (2008), pp. 3070 - 3085
- [25] Vandamme L.K.J., *Noise as a diagnostic tool for quality and reliability of electronic devices*, Electron Devices, IEEE Transactions on, Volume 41, Issue 11, (1994), pp. 2176 - 2187
- [26] Vandamme L.K.J., Trefan G., *1/f noise in homogeneous and inhomogeneous media*, Circuits, Devices and Systems, IEE Proceedings, Volume 149, Issue 1, (2002), pp. 3 - 12
- [27] Vandamme L.K.J., Casier H.J., *The 1/f noise versus sheet resistance in poly-Si is similar to poly-SiGe resistors and Au-layers*, Solid-State Device Research conference, 2004. ESSDERC 2004. Proceeding of the 34th European, (2004), pp. 365 - 368
- [28] Gérard LEROY, *Etude et réalisation d'un banc de mesure de bruit basse fréquence de 10 Hz à 1 MHz*, Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale, (2002)
- [29] Joël Gest, *Mise en place de bancs expérimentaux pour la mesure du bruit basse fréquence: application à la caractérisation électrique de matériaux en couches minces*, HDR de l'Université du Littoral Côte d'Opale, (2004)
- [30] H. van Meer, E. Simoen, M. Valenza, K. van der Zanden, W. de Raedt, *Low-frequency drain current noise behavior of InP based MODFET's in the linear and saturation regime*, IEEE Trans. Elec. Dev. 45 (12) (1998) pp. 2475-2481.
- [31] L. Gouskov, A. Gouskov, M. Perotin, M. Valenza, D. Rigaud, A. Sabir et H. Archidi, *Résistance et bruit de contacts d'or évaporé et pulvérisé sur GaSb de type p*, Journal de physique 3, vol. 1, n 4, (1991), pp. 551-556
- [32] L.K.J. Vandamme, A. Douib, *Specific contact resistance and noise in contacts on thin layers*, Solid-State Electronics, Volume 25, Issue 11, (1982), pp. 1125-1127
- [33] W. Shockley, *Research and Investigation of Inverse Epitaxial UHF Power Transistors*, Report No. ALTOR-64-207. Air Force Atomic Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (1964)
- [34] Vandamme, L.K.J., Leroy, G., *Analytical expressions for correction factors for noise measurements with a four-point probe*, Fluctuation and Noise Letters, Volume 6, Issue 2, (2006), pp. L161-L178
- [35] G. Leroy, J. Gest, L. K. J. Vandamme, A. P. J. van Deursen, *Analytical expressions for the conductance noise measured with four circular contacts placed in a square array*, J. Appl. Phys. **101**, 063710 (2007)
- [36] L. J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Res. Repts. Vol 13, No. 1, (1958), pp. 1-9
- [37] L.K.J. Vandamme and J.C.F. Groot, *1/f noise and resistance between circular electrodes* Electronics Letters, Volume 14, Issue 2, 1978, p. 30-32.
- [38] L.K.J. Vandamme and A.H. de Kuijper, *Conductance noise investigations on symmetrical planar resistors with finite contacts* Solid-State Electronics, 22, 1979, pp. 981-986.

Chapitre V Mesures de bruit en $1/f$ dans des composites de polyaniline / polyuréthane

V.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé les notions relatives aux différentes sources de bruit et à leur traitement mathématique, ainsi que les problèmes liés à la mesure du bruit dans les matériaux. En particulier nous avons montré une étude détaillée concernant le bruit généré et ajouté par les contacts électriques. Cette étude préliminaire est en effet nécessaire et indispensable pour être sûr que l'influence des contacts reste négligeable, et que le bruit mesuré provient bien du matériau à tester.

A notre connaissance peu de résultats portant sur le bruit basses fréquences dans les conducteurs organiques ont été publiés dans la littérature. Les premiers travaux datent des années 80 et concernaient des études visant à obtenir des informations sur les mécanismes qui régissent le transport des porteurs de charges dans ces matériaux [1 2]. Dans les années 90, P. Bruschi *et al.* [3 à 7] ont commencé à étudier le bruit excédentaire dans des polymères possédant intrinsèquement une haute conductivité tel que le polypyrrole. Les premiers travaux effectués sur la polyaniline datent de 1995 par O. Quadrat *et al.* [8]. Cette étude portait sur des mesures de bruit en courant sur un système formé de particules de polyaniline de 100 nm de diamètre et dispersées dans une matrice isolante de poly(vinyl alcool). Ces mesures ont été faites en dessous du seuil de percolation malgré le fort taux de PANI qui était de 25.7%. Plus récemment, des résultats de mesure de bruit dans des mélanges de polyaniline au delà du seuil de percolation ont été publiés par les équipes de Jérôme Planès [9] et Vitali Parkhutik [10].

Nous montrons dans ce chapitre les résultats de bruit obtenus sur des matériaux composites de polyaniline et de polyuréthane. Pour ces caractérisations, des contacts en or ont été préalablement déposés. Nous utilisons les différentes configurations de mesure décrites dans le chapitre précédent et les comparons pour obtenir la méthode la mieux adaptée au contexte. Pour caractériser en bruit nos échantillons polymères, nous nous appuyons sur la relation empirique de Hooge initialement utilisée pour des matériaux métalliques et semiconducteurs. Cette hypothèse basée sur la fluctuation de la résistivité est systématiquement vérifiée pour les échantillons étudiés. Enfin, nous proposons un modèle basé sur la morphologie des polymères de type « spaghetti » pour expliquer la proportionnalité élevée entre le bruit en $1/f$ normalisé C_{us} et la résistance de couche R_{sh} .

V.2 Précautions et mesures préalables nécessaires

V.2.1 Dépôt de contacts métalliques

Pour déposer des contacts métalliques nécessaires aux caractérisations électriques de nos couches de polymères conducteurs, nous utilisons au laboratoire un bâti d'évaporation sous vide. Afin de garantir une bonne qualité de contact, le métal utilisé est de l'or pur. L'échantillon couvert par un masque est placé dans une enceinte sous ultra vide. L'or à déposer se trouve dans un creuset résistif en tungstène placé en dessous de l'échantillon. Le dépôt de l'or s'effectue par évaporation en chauffant le métal par effet joule en injectant un très fort courant. La température d'ébullition de l'or pur est de 2856°C. Pour un petit morceau d'or pur de quelques mm³, un courant d'environ 260 A peut être suffisant pour l'évaporer. L'épaisseur déposée est mesurée par une balance à quartz dont la fréquence de résonance dépend de la masse de l'ensemble quartz et dépôt. Pour chaque échantillon, on s'efforce de respecter les mêmes paramètres de niveau de vide (10⁻⁷ mbar), de vitesse de dépôt, d'épaisseur de couche d'or (250 nm), etc.

V.2.2 Caractérisations électriques en continu

V.2.2.1 Caractéristiques statiques $I = f(V)$

Avant d'effectuer les mesures de bruit, il est nécessaire de vérifier que les échantillons se comportent bien comme des résistances en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales (Densité de courant, Température, etc.). En effet il est généralement supposé que le bruit en $1/f$ est dû à des fluctuations de la résistance. Dans le cas d'un matériau ohmique parcouru par un courant constant I , ces fluctuations de résistance peuvent être directement reliées à la mesure du bruit en tension par la relation $S_V/V^2 = S_R/R^2$ (cf. chapitre IV. §IV.4.1). Cette relation n'est valable que lorsque le courant et la tension suivent la loi d'ohm $V = I \times R$. Dans ces conditions, la mesure du bruit en tension permet de déduire les fluctuations de résistance de l'échantillon.

Nous montrons dans la figure V-1 (a) un exemple de relevé du courant mesuré entre 2 contacts métalliques en fonction de la tension appliquée entre ces mêmes contacts. La figure V-1 (b) montre le même relevé avec le dispositif à 4 pointes alignées. Les caractéristiques montrent une évolution linéaire pour des courants allant au moins jusque 4mA pour la configuration 4 pointes alignées, et 40mA pour la configuration 2 plots circulaires. Ces courants sont suffisamment élevés pour faire apparaître le bruit en $1/f$ dans les 2 cas. De plus, l'évolution ne fait pas apparaître de phénomène d'hystérésis lorsque la tension redescend à 0V. Ces mêmes caractéristiques ont été également effectuées en injectant un courant en impulsion. Les résultats coïncident avec ceux obtenus avec un courant continu. Tout ceci montre que les échantillons sous test ne subissent pas d'échauffement notable et qu'ils se comportent bien comme des résistances en régime continu. Ces vérifications sont absolument nécessaires pour considérer que le bruit en $1/f$ mesuré est dû à des fluctuations de résistances.

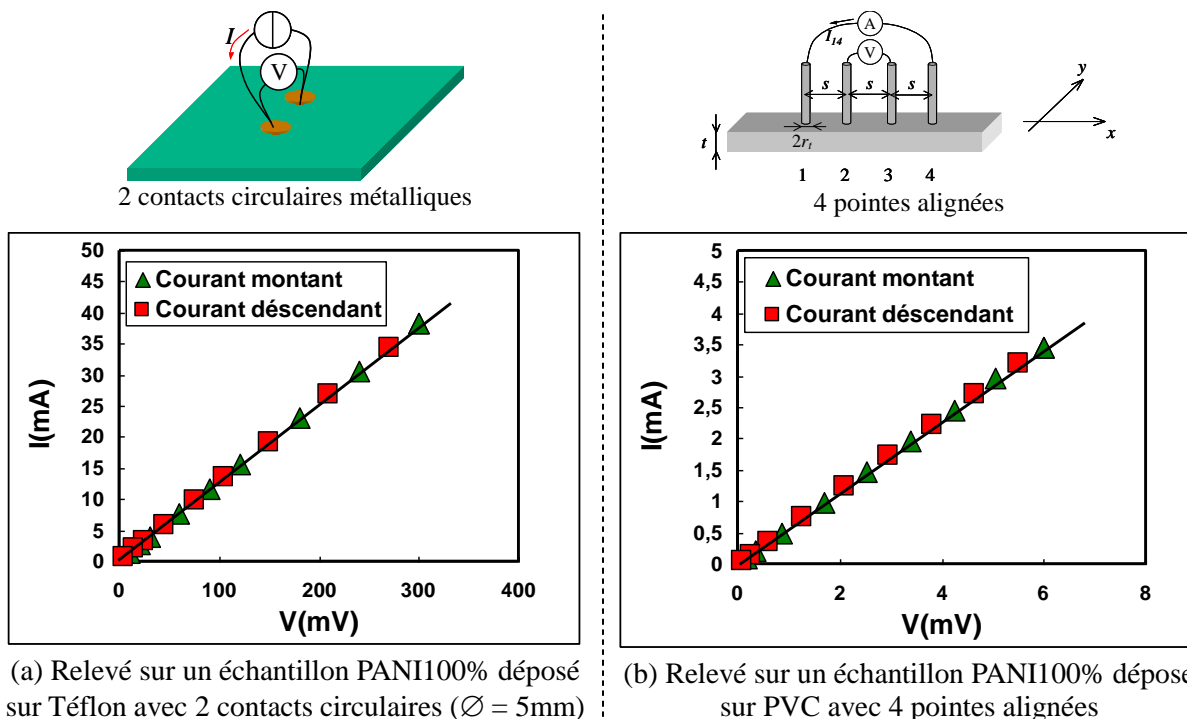


Figure V-1 Exemples des relevés de $I = f(V)$ avec 2 types de contacts.

V.2.2.2 Mesure de la résistance de couche R_{sh} et de la conductivité continue

La résistance de couche (appelée aussi la résistance carrée) est utilisée pour caractériser une couche dont l'épaisseur t est fortement inférieure à la longueur L et la largeur W . Les relations de la résistance de couche R_{sh} et de la résistivité ρ ont déjà été montrées dans le chapitre IV §IV.4.2 :

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad R = R_{sh} \frac{W}{L}$$

Pour l'obtention de ces paramètres, nous utilisons la méthode avec 4 pointes alignées. Cette méthode permet d'aboutir rapidement à la valeur de la résistance de couche sans avoir à déposer de contacts métalliques et sans détruire la couche. Le dispositif de mesure est largement décrit dans le chapitre IV §IV.6.2.

Les résultats expérimentaux de nos échantillons qui se présentent sous forme de couche mince sont montrés dans le tableau V-1. La conductivité est calculée à partir de la valeur de R_{sh} et de l'épaisseur t . Les résistances carrées sont obtenues avec le système à 4 pointes alignées et les épaisseurs des couches libres sont directement mesurées par un micromètre à vernier. L'épaisseur des films minces déposés sur un substrat est mesurée à l'aide d'un profilomètre. Pour cela une « marche » est créée au bord de l'échantillon entre le substrat et le film déposé. Le profilomètre constitué d'un stylet, balaye la surface de l'échantillon en exerçant une pression constante et détecte la hauteur de la marche. La résolution du profilomètre est de 30 nm.

Tableau V-1 Caractérisations statiques des échantillons étudiés : épaisseur t , résistance de couche R_{sh} , résistivité ρ , conductivité σ .

N°	Echantillon (substrat)	t [μm]	R_{sh} [Ω]	ρ [$\Omega\cdot\text{m}$] = $R_{sh}\cdot t$	σ [S/m] = $1/\rho$
1	PANI/PU 5% (couche libre)	150	47.3	7.1×10^{-3}	140
2	PANI/PU 5%-bis (libre)	170	26	4.4×10^{-3}	230
3	PANI/PU 10% (libre)	220	8	1.8×10^{-3}	570
4	PANI/PU 20% (libre)	70	9	6.3×10^{-4}	1.6×10^3
5	PANI/PU 50% (libre)	55	4.4	2.4×10^{-4}	4.1×10^3
6	PANI (Céramique)	12.5	10	1.25×10^{-4}	8×10^3
7	PANI (Téflon)	12	7.7	9×10^{-5}	1.1×10^4
8	PANI (PVC)	12.5	7	9×10^{-5}	1.1×10^4

V.3 Différentes configurations de mesure de bruit en $1/f$ appliquées aux PCI

Dans cette partie, nous allons utiliser et comparer les 4 différentes méthodes de mesure mentionnées précédemment sur un échantillon de polyaniline pur (N° 7 dans le tableau V-1) déposé sous forme de couche sur un substrat en téflon. Cet échantillon se présente comme un carré de 4 cm de côté. L'objectif visé est d'expérimenter et valider ces différentes méthodes afin de sélectionner la mieux adaptée à nos échantillons de polymères conducteurs.

Afin d'appliquer toutes ces méthodes sur un même échantillon en forme de carré, nous suivons les opérations ci-dessous (cf. Figure V-2) :

- (i) dépôt de 4 contacts métalliques d'un quart de cercle de rayon 2 mm à chaque coin du carré et mesures de bruit. (cf. Chapitre IV §IV.6.3)
- (ii) découpage des 4 contacts et utilisation du dispositif avec 4 pointes alignées (cf. Chapitre IV §IV.6.2),
- (iii) dépôt de 2 contacts circulaires et mesure de bruit. Après chaque mesure de bruit, on ré effectue un dépôt métallique au dessus des plots précédents mais de rayon plus grand (cf. Chapitre IV §IV.6.4)
- (iv) découpage d'un morceau rectangulaire et dépôt de 4 lignes de contacts parallèles (cf. Chapitre IV §IV.6.1)

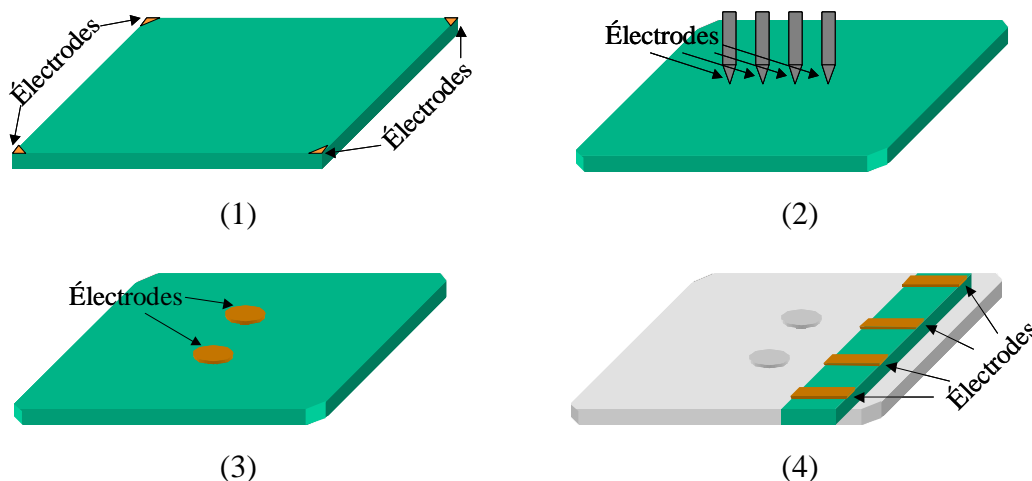


Figure V-2 Vue schématique des 4 configurations utilisées pour la mesure du bruit de l'échantillon N°7.

V.3.1 Configuration avec 4 contacts métalliques d'un quart de cercle déposés à chaque coin de l'échantillon carré

L'échantillon est tout d'abord découpé en forme de carré de 4 cm de côté. Quatre contacts en or d'un quart de cercle sont ensuite déposés par effet joule dans une enceinte sous vide à chaque coin de l'échantillon via un masque (cf. Figure V-2 (1)). Le rayon l des contacts est de 2 mm.

Nous présentons dans la figure V-3 des relevés expérimentaux du spectre en tension $S_V(f)$ et dans la figure V-4 la variation du bruit en tension à la fréquence de 4 Hz en fonction du courant injecté I . Ces relevés ont été effectués d'une part entre les contacts diagonalement opposés (1 et 3) et d'autre part entre les 2 contacts d'un même côté (1 et 2), en utilisant les mêmes intensités de courant. Une droite de référence est tracée en pointillé dans chaque figure pour montrer l'évolution de ces points. Les droites tracées montrent que le spectre $S_V(f)$ évolue en $1/f$ dans les basses fréquences et que le niveau de bruit pris à 4 Hz augmente proportionnellement avec le carré du courant injecté I^2 . Ceci montre que du point de vue expérimental, la relation empirique de Hooge initialement établie pour des matériaux semi

conducteurs reste valable et peut être utilisée dans le cas de matériaux polymères conducteurs :

$$\frac{S_R(f)}{R^2} = \frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{\alpha}{fN}$$

où $V = I \times R$ est la tension aux bornes de l'échantillon de résistance R due au courant continu I le traversant.

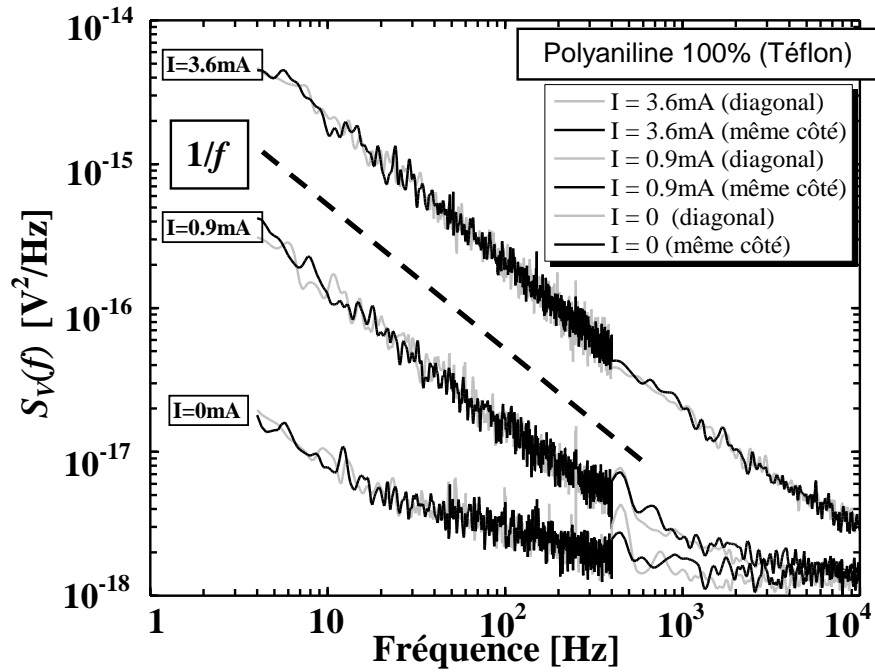


Figure V-3 Spectres de bruit en $1/f$ obtenus entre les contacts (1, 2) et (1, 3), les 2 courbes du bas indiquent les bruits de fond ($I = 0$). Les courants injectés pour les 2 types de mesures (diagonal) et (même côté) sont identiques.

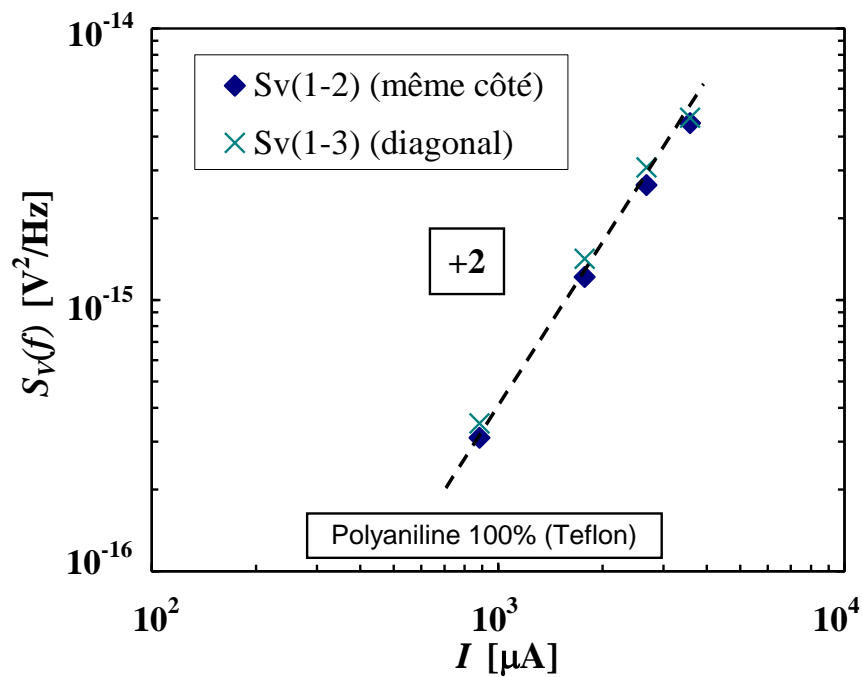


Figure V-4 Evolution de $S_V(f)$ à 4 Hz en fonction du courant continu appliqué I pour les mesures effectuées entre les contacts (1, 3) et (1, 2)

Pour un même courant injecté dans les 2 configurations de mesure à 2 contacts (en diagonal ou sur le même coté), nous obtenons le même niveau de bruit en 1/f. Ceci est en accord avec les calculs effectués dans le chapitre précédent où la densité de bruit pour les configurations à 2 contacts en diagonal ou sur le même côté ne dépend que des propriétés du matériau et du courant injecté (cf. Tableau IV-3) :

$$S_V = \frac{C_{us} I^2 R_{sh}^2}{L^2 f} f_{co} \text{ où } f_{co} \text{ est un facteur de correction } f_{co} \cong \frac{8}{\pi^3} \left(\frac{L}{l} \right)^2$$

Cette relation est obtenue en considérant que la largeur L du carré est beaucoup plus grande que le rayon l du contact. Sur cet échantillon le rapport l/L est de 1/20 (cf. Figure IV-13). Cette valeur semble être suffisante pour être en accord avec les calculs estimés.

De la même façon nous avons essayé de mesurer les spectres de bruit en utilisant la configuration à 4 contacts. Malheureusement dans les conditions expérimentales « normales » en utilisant des courants de même ordre de grandeur que ceux utilisés pour les mesures à 2 points, nous n'avons pas réussi à observer de bruit excédentaire au bruit de fond du dispositif. Au delà d'un courant injecté de 8 mA, les mesures font apparaître des spectres différents du bruit en 1/f et instables dans le temps. Cela est très probablement provoqué par un excès d'échauffement dans le matériau.

Ces résultats montrent clairement que les mesures à 4 contacts sont beaucoup moins sensibles que les mesures à 2 contacts. Ceci est d'ailleurs confirmé par les relations établies dans le chapitre précédent (cf. Tableau IV-3) qui permettent d'établir le rapport $S_{V(4 \text{ contacts})}/S_{V(2 \text{ contacts})}$:

$$\frac{S_{V(4 \text{ points})}}{S_{V(2 \text{ points})}} = \frac{f_{co1}}{f_{co2}} = \frac{\pi(\pi-2)}{4} \left(\frac{l}{L} \right)^2 \ln \left(\frac{L}{\sqrt{2}l} \right) \quad (\text{bruit mesuré sur 2 contacts en diagonal})$$

$$\frac{S_{V(4 \text{ points})}}{S_{V(2 \text{ points})}} = \frac{f_{co3}}{f_{co4}} = \frac{\pi^3}{32} \left(\frac{l}{L} \right)^2 \quad (\text{bruit mesuré sur 2 contacts d'un même côté})$$

Pour notre échantillon, le rapport l/L est de 1/20. Les rapports des spectres de bruit $S_{V(4 \text{ contacts})}/S_{V(2 \text{ contacts})}$ calculés sont de 0.006 pour la mesure de bruit sur 2 contacts en diagonal, et de 0.0024 pour la mesure de bruit sur 2 contacts d'un même côté.

Ces rapports présentent une différence de plus de 2 décades sur une échelle logarithmique. Cela signifie que pour avoir un même niveau de bruit $S_V(f)$ dans la configuration à 4 points, le courant injecté doit respectivement être 13 ($= \sqrt{\frac{1}{0.006}}$) et 20

($= \sqrt{\frac{1}{0.0024}}$) fois plus élevé que celui utilisé pour les configurations à 2 contacts en diagonal ou sur le même côté.

Finalement, les résultats issus de cette configuration de mesure sont :

- Résistance de couche : $R_{sh} = 8.3 \Omega$
- Coefficient de bruit $C_{us} = 3.7 \times 10^{-10} \text{ mm}^2$

Ces valeurs restent à être vérifiées et comparées à celles obtenues par d'autres méthodes de mesure.

V.3.2 Configuration avec 4 pointes alignées

La méthode de mesure est décrite dans le chapitre IV §IV.6.2. Le dispositif de mesure sous pointe possède un système de bras qui permet de monter et descendre une tête munie de 4 pointes alignées [11]. La distance s entre 2 pointes est de 1 mm et le diamètre $2r_t$ des pointes est d'environ 90 μm . Deux photos du dispositif sont montrées dans la figure V-5.



(a) Dispositif complet



(b) Tête du dispositif munie des 4 pointes alignées

Figure V-5 Photos du dispositif de mesure sous pointes.

Pour ce dispositif, nous avons utilisé la 1^{ère} configuration de mesure lorsque le courant est injecté au travers des électrodes 1 et 4 et le bruit en tension est mesuré sur les électrodes 2 et 3 (voir §IV.6.2, cas 1 dans le Tableau IV-2). Les mesures sont effectuées à plusieurs endroits autour du centre de l'échantillon.

Comme le montrent les figures V-6 et V-7, les mesures de bruit obtenues font apparaître des spectres en $1/f$ et proportionnels au carré du courant injecté en accord avec la relation empirique de Hooge. A partir de ces mesures, on obtient le paramètre de bruit C_{us} par l'équation IV. 10 :

$$C_{us} = S_v \frac{L^2 f}{I^2 R_{sh}^2 f_{co}}$$

Le facteur de correction f_{co} qui tient compte de la non uniformité des lignes de courant est proportionnel à $\ln(s/r_{eff})$. Dans le cas où le courant est injecté entre les 2 points extérieures 1 et 4, et le bruit en tension est mesuré entre les 2 points intérieures 2 et 3, le facteur de correction f_{co} est donné par :

$$f_{co} = \frac{5}{16} \frac{\ln(s/2r_{eff})}{\pi^3}$$

où r_{eff} est le rayon réel du contact entre les pointes et la couche. Une valeur de $\ln(s/r_{eff}) = 7$ a été proposée dans la référence [11]. Cette valeur a été obtenue avec le même dispositif de mesure sous pointes sur une feuille de carbone dont le paramètre de bruit C_{us} a été préalablement déterminé à l'aide d'une structure à champ électrique uniforme. Il faut noter que selon la force appliquée sur le dispositif, les pointes peuvent être plus ou moins enfoncées dans le matériau et engendrer une valeur différente du diamètre réel des contacts. Toutefois cette éventuelle différence est fortement atténuée par la fonction logarithmique dans la relation du facteur de correction.

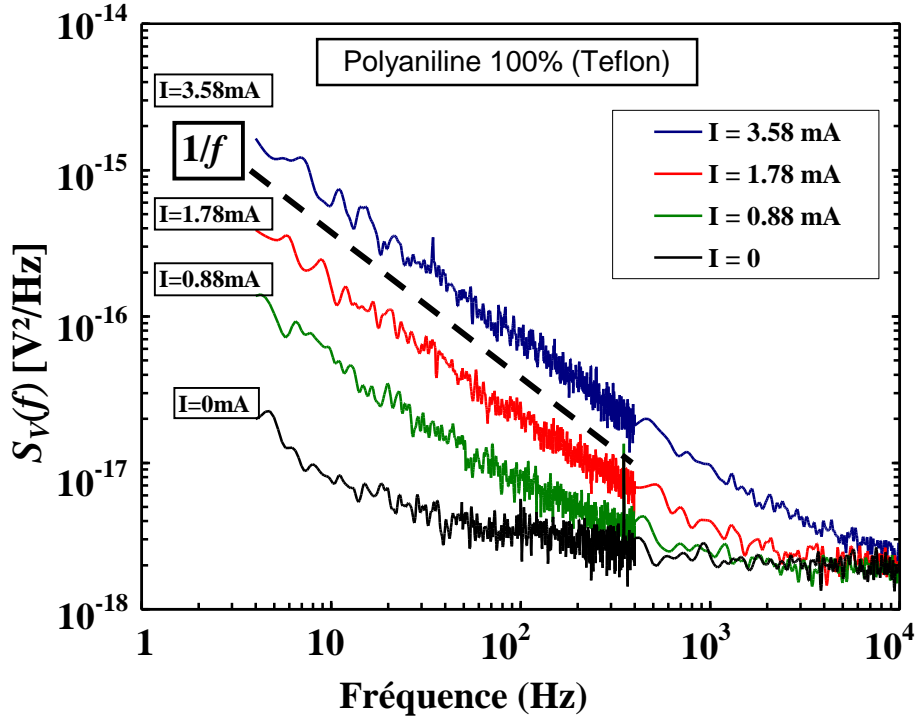


Figure V-6 Spectres de bruit en $1/f$ obtenus en fonction de la fréquence. La courbe du bas indique le bruit de fond ($I = 0$), les autres correspondent aux spectres relevés avec des courants différents.

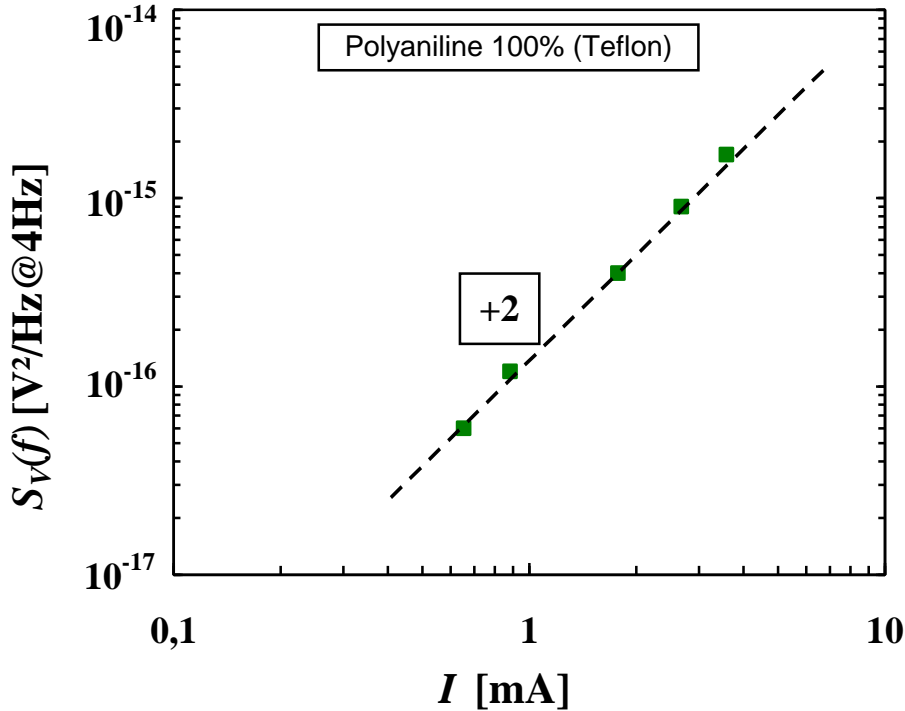


Figure V-7 Evolution de $S_V(f)$ à 4 Hz en fonction du courant continu injecté I

La valeur numérique du facteur de correction f_{co} est égale à 7×10^{-2} . Les résultats issus de cette configuration de mesure sont :

- Résistance de couche : $R_{sh} = 7.7 \Omega$
- Coefficient de bruit $C_{us} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ mm}^2$

Ces valeurs sont calculées par les moyennes des mesures à 3 endroits différents.

V.3.3 Configuration avec 2 contacts circulaires de rayon variable se situant au centre de la couche

Dans cette configuration on ne dispose que de 2 contacts circulaires en or et de rayon r . Différents masques sont utilisés pour avoir des plots circulaires concentriques de différents rayons. La distance $2b$ entre les centres des plots est fixée à 20 mm (cf. Figure V-2 (3)).

Un système de pointes a été réalisé pour faciliter les mesures sur les contacts circulaires. Le porte-échantillon est composé de 2 plaques séparées par 4 ressorts. Sur une des plaques sont fixées 2 pointes montées chacune sur un petit ressort. Un étau sert à serrer les 2 plaques pour monter ou descendre les pointes (cf. Figure V-8).

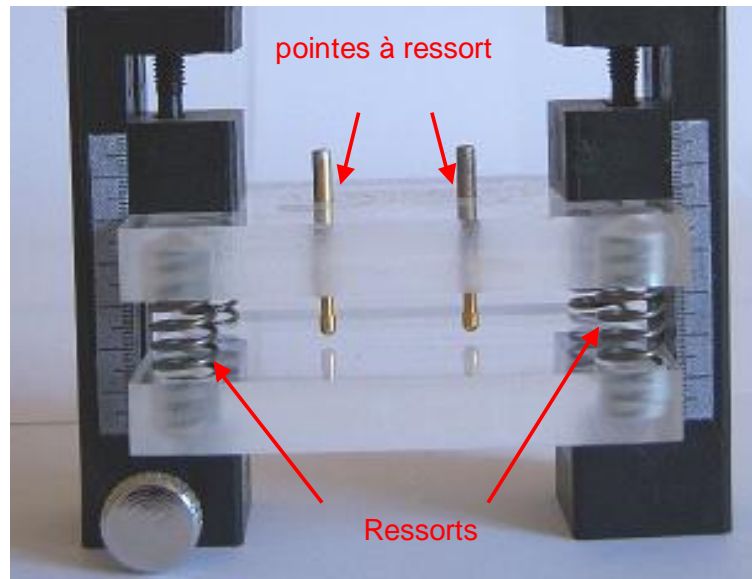


Figure V-8 Dispositif développé pour la mesure à 2 contacts circulaires.

Dans cette étude, nous commençons par déposer une paire de contact de diamètre 1,5 mm. Après chaque mesure de bruit, nous augmentons progressivement le diamètre des contacts en superposant les nouveaux contacts aux anciens. Les plots réalisés ont respectivement les diamètres : 1.5 mm, 2 mm, 2.5 mm, 3.2 mm, 5 mm et 8 mm.

La dépendance fréquentielle de $S_V(f)$ et la dépendance quadratique avec le courant I injecté ont systématiquement été vérifiées pendant les manipulations. Les figures V-9 et V-10 nous montrent les spectres en fonction de la fréquence et le niveau de bruit en fonction du courant I .

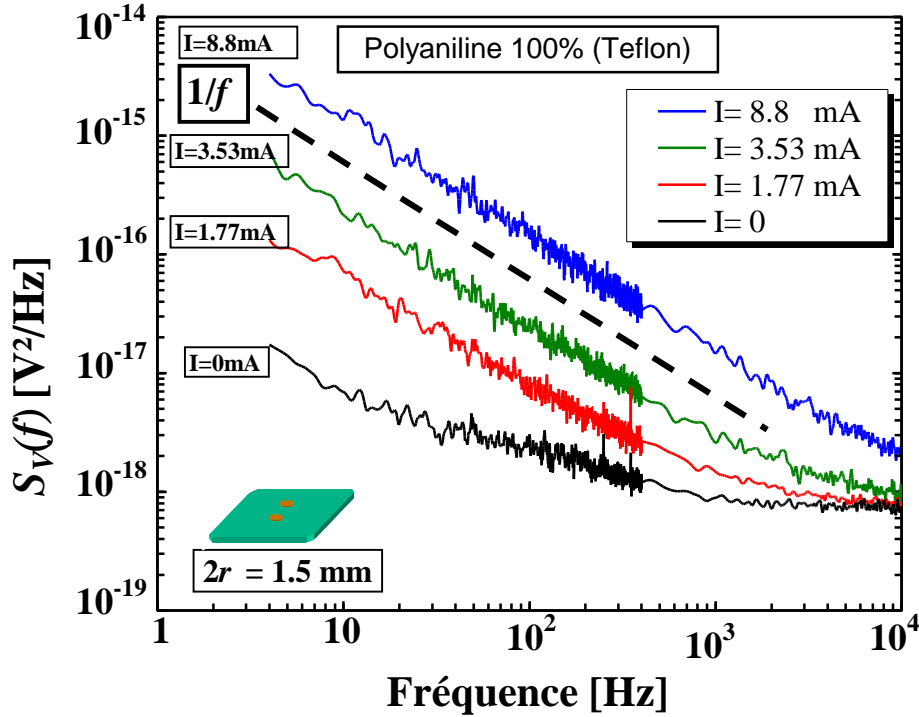


Figure V-9 Exemple de spectres obtenus avec la configuration à 2 plots (ici $\varnothing = 1.5$ mm). La courbe du bas concerne le spectre dû au bruit de fond ($I = 0$).

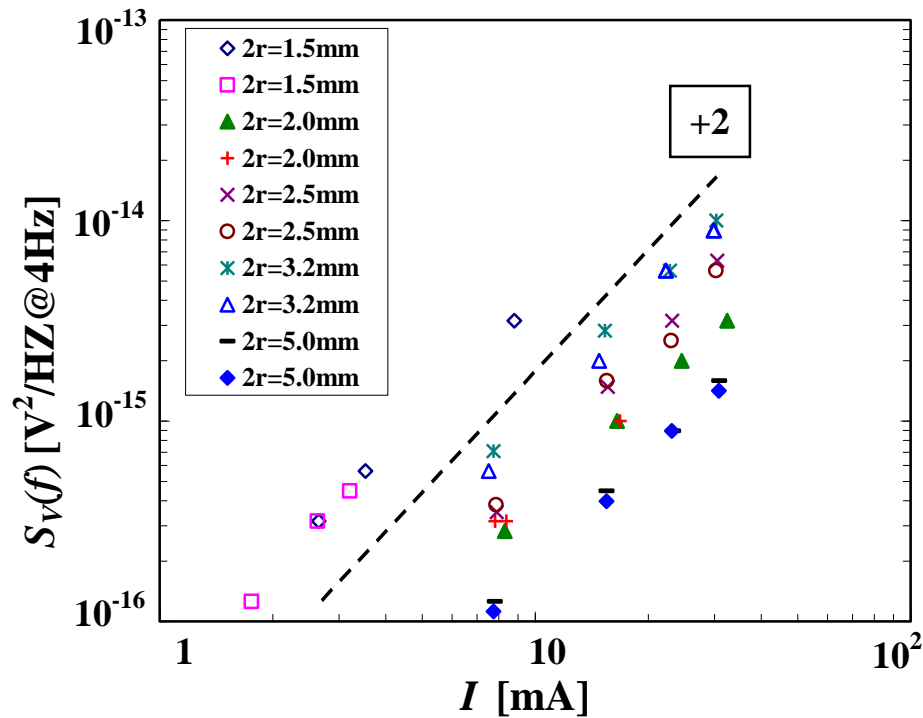


Figure V-10 Evolution de $S_V(f)$ à 4 Hz en fonction du courant continu I . Pour chaque diamètre, les mesures ont été répétées 2 fois en déplaçant les points sur les plots. Une pente (+2) est donnée à des fins de comparaison.

Les résultats des mesures de la résistance et du bruit en $1/f$ sont respectivement donnés par les marques triangulaires et carrées dans la figure V-11. A des fins de comparaisons, nous

avons également tracé l'allure de ces 2 paramètres calculés avec les équations IV. 12 et IV. 16 (cf. chapitre IV §IV.6.4.1). Qualitativement on retrouve les résultats attendus : une diminution monotone de la résistance et du bruit mesurés lorsque le rayon des plots augmente. Pour les contacts de diamètre égal ou supérieur à 8 mm, les spectres de bruit S_V deviennent de plus en plus faibles et n'ont pu être observés, même en injectant un courant élevé supérieur à 50 mA.

Quantitativement, les valeurs de la résistance mesurée suivent la courbe théorique obtenue à partir de l'équation IV. 12 en utilisant $R_{sh} = 11.5 \Omega$ (cf. Figure V-11). De même le bruit calculé à partir de l'équation IV. 16 peut être ajusté aux mesures effectuées en prenant pour le coefficient de bruit C_{us} la valeur de $C_{us} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ mm}^2$. Ces valeurs sont tout à fait en accord avec celles obtenues avec le dispositif à 4 pointes alignées. La cohérence entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues sans tenir compte de la contribution du contact indique une bonne qualité de nos contacts circulaires.

Cette étude nous permet de conclure que la contribution de l'interface peut être totalement négligée de la résistance et du bruit de cet échantillon.

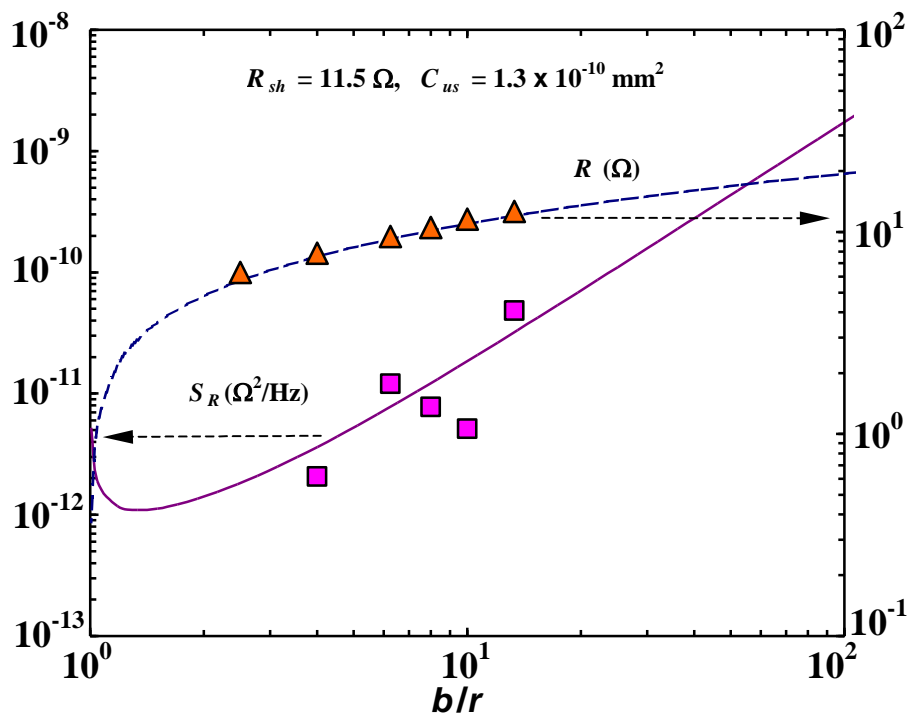


Figure V-11 Résistance R (en triangle, échelle de droite) et bruit de résistance S_R (en carré, échelle de gauche) en fonction de b/r . Les tracés correspondent aux valeurs attendues (équation IV. 12 pour la résistance et équation IV. 16 pour le bruit).

V.3.4 Méthode TLM (Transmission Line Model)

Il s'agit ici de réaliser une échelle de résistance en déposant différents contacts rectangulaires et parallèles. Pour cela, on récupère l'échantillon carré pour découper un morceau rectangulaire dans une zone non encore utilisée par des contacts d'or. Quatre lignes parallèles sont ensuite déposées sur l'échantillon pour assurer les contacts. Les distances interlignes sont respectivement 13 mm (entre ligne 1 et 2), 10 mm (entre ligne 2 et 3) et 5 mm (entre ligne 3 et 4). Les lignes de contacts forment des rectangles de $1 \times 5 \text{ mm}^2$ et traversent toute la largeur de l'échantillon (cf. Figure V-2 (4)).

L'intérêt d'utiliser une échelle de résistances, est qu'elle permet d'effectuer une étude des résistances de contact, et en particulier d'évaluer le bruit généré par ces contacts.

V.3.4.1 Mesure des résistances de contact et du matériau

Nous présentons dans la figure V-12 l'évolution de la résistance mesurée R_{mesure} en fonction de la distance L entre 2 contacts de mesure. Comme attendu, la résistance mesurée est proportionnelle à L . En extrapolant en zéro, on constate que la droite de régression linéaire ne passe pas par 0, mais coupe l'axe des Y (la résistance) à une valeur environ égale à $2\ \Omega$. Cette valeur représente la somme des résistances de 2 contacts ($2R_C$). On en déduit la valeur moyenne de la résistance des contacts : $R_C = 1\ \Omega$ en valeur moyenne. Cette valeur reste faible devant celle du matériau.

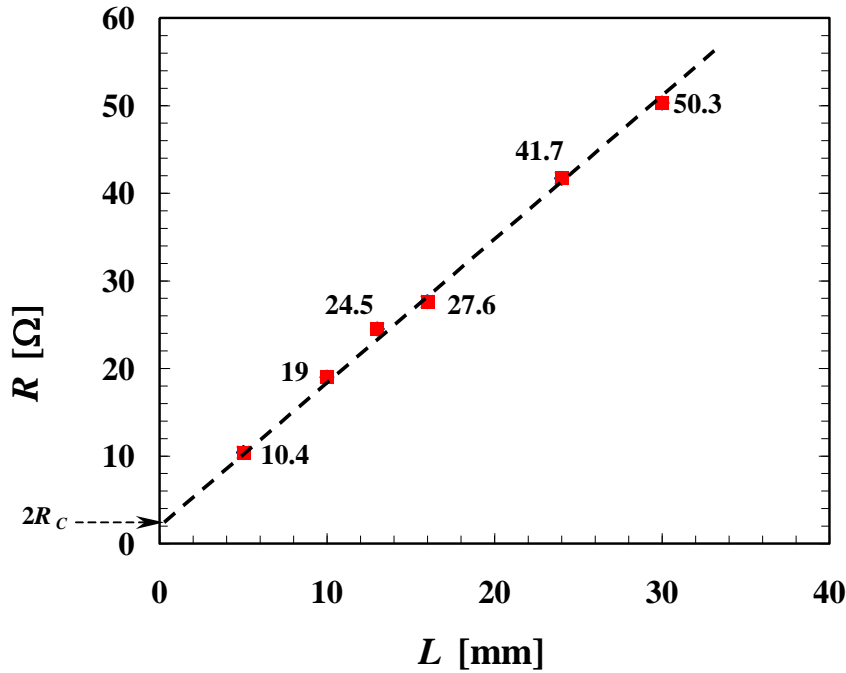


Figure V-12 Evolution de la résistance totale mesurée en fonction de la distance entre les 2 contacts de mesure

Une autre façon de procéder pour déterminer la résistance du contact 2 est d'injecter le courant entre 1 et 2 et mesurer la tension entre 2 et 3 (cf. Chapitre IV §IV.6.1). On obtient :

$$R_{C2} = V_{23}/I_{12} = 0.9\ \Omega$$

De même, on peut déterminer la résistance du contact 3 :

$$R_{C3} = V_{23}/I_{34} = 0.9\ \Omega$$

La résistance due au matériau seul entre les contacts 2 et 3 peut être directement obtenue en injectant le courant entre 1 et 4 et en mesurant la tension entre 2 et 3. On obtient :

$$R_{23} = V_{23}/I_{14} = 17.2\ \Omega.$$

Ces résultats sont tout à fait conformes à ceux obtenus par l'échelle de résistance. En effet, à partir de l'évolution de R en fonction de L , on obtient une pente (R/L) de 1.7, en appliquant cette valeur dans la relation :

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = R \frac{W}{L} \quad (\text{V. 1})$$

On trouve $R_{sh} = 8.6\ \Omega$.

De même, la mesure directe de la résistance entre les plots 2 et 3 est donnée par :

$$R_{mesure(23)} = R_{C2} + R_{23} + R_{C3} = 19\ \Omega$$

A partir de la géométrie de l'échantillon entre les contacts 2 et 3 ($W = 5\ \text{mm}$, $L = 10\ \text{mm}$), on peut aussi déterminer la résistance de la couche par la relation V. 1. On obtient également $R_{sh} = 8.6\ \Omega$.

V.3.4.2 Mesure du bruit des contacts et du matériau

Nous avons montré précédemment que la résistance des contacts est négligeable devant la résistance entre les contacts 2 et 3 (environ 20 fois plus petit). Même si la résistance des contacts est faible, elle peut générer un bruit en $1/f$ très élevé. Nous cherchons ici à quantifier le bruit des contacts afin de déduire le bruit généré réellement par le matériau.

Nous montrons dans la figure V-13, les spectres obtenus par la méthode à 4 points (cf. chapitre IV §IV.6.1.2.2) en injectant le courant entre 2 et 3 et en mesurant le bruit entre 1 et 4. Cette configuration est supposée éliminer quasi-totalement les influences provenant des contacts. Afin de nous en assurer, nous comparons ces spectres à ceux obtenus à partir de la mesure à 2 points entre les contacts 2 et 3 en injectant le courant entre 2 et 3 et en mesurant le bruit entre 2 et 3 également. Cette configuration à 2 points de mesure donne la somme des bruits des contacts et du matériau. Les spectres révélés pour différents courants ne montrent pas de différences notables entre les 2 configurations (2 points et 4 points) et nous laissent penser que le bruit des contacts n'est pas prépondérant.

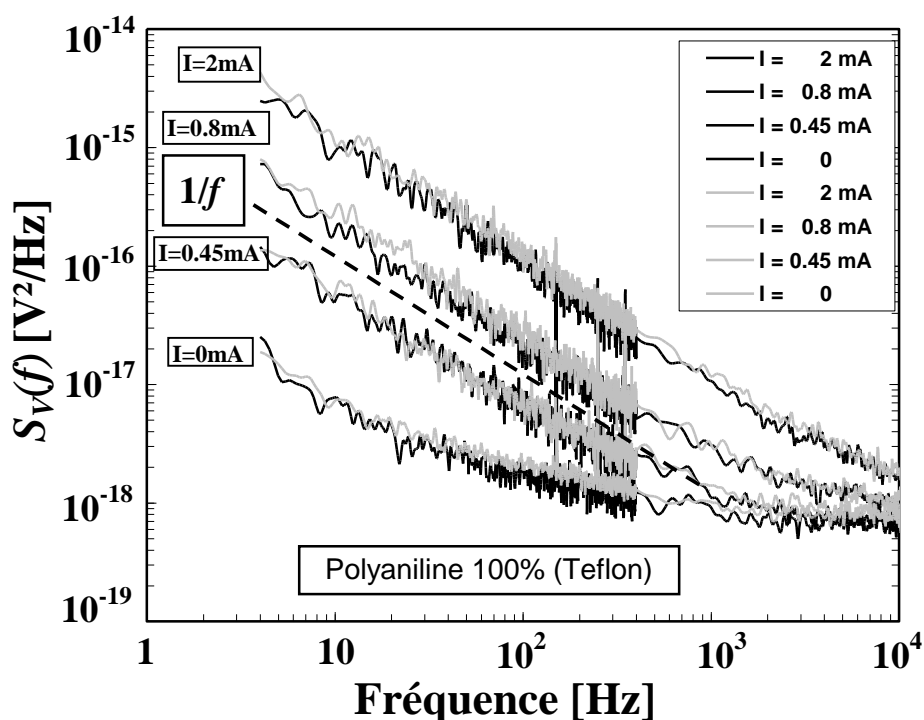


Figure V-13 Spectres de bruit en fonction de la fréquence : les 2 courbes du bas indiquent le bruit de fond ($I = 0$), les autres correspondent aux spectres relevés avec des courants différents. (courbes noires : mesure à 4 contacts sans influence des contacts ; courbes grises : mesure à 2 contacts avec influence des contacts.)

Nous pouvons également mesurer directement le bruit provenant des contacts 2 ou 3 par la configuration à 3 contacts mentionnée dans le chapitre IV §IV.6.1.1 (I_{12} , S_{V23} ou I_{34} , S_{V23}). Dans la figure V-14, nous comparons le bruit du contact 2 à celui du matériau mesuré avec la configuration à 4 points. Les spectres ont été établis à différents courants injectés. On peut constater que pour un même courant, le spectre de bruit du contact est inférieur au spectre de bruit du matériau, environ 50 fois plus faible. Il faut également noter que pour des courants inférieurs à 2 mA, il a été difficile voire impossible de visualiser le bruit provenant des contacts.

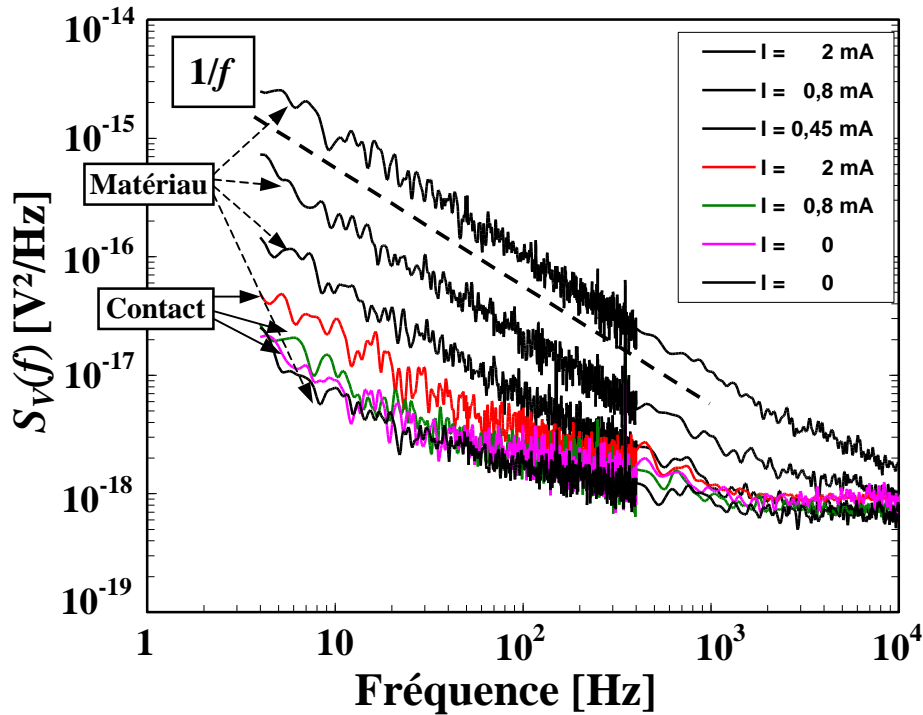


Figure V-14 Comparaison des spectres de bruit du matériau et des contacts. La même série de courant a été utilisée pour les 2.

Les résultats de cette étude montrent que le bruit provenant des contacts est très faible et que le bruit mesuré dans une configuration à 2 points est celui du matériau. Du point de vue électrique, les contacts en or déposés sur le polymère sont de bonne qualité et nous pouvons totalement négliger leur influence. Dans cette configuration le champ électrique est uniforme, et on peut directement accéder au coefficient de bruit C_{us} sans passer par un facteur de correction :

$$C_{us} = \frac{S_V}{V^2} fWL = 5.1 \times 10^{-10} \text{ mm}^2$$

V.3.5 Récapitulatif

Nous avons montré dans ce paragraphe différentes méthodes de mesures de bruit adaptées à un matériau polymère. Cette étude a porté essentiellement sur la configuration de la mesure et en particulier sur la géométrie et la disposition des contacts. Les principaux résultats de cette étude (R_{sh} et C_{us}) sont montrés dans le tableau V-2. En fonction de la méthode de mesure, les valeurs de résistance restent à peu près identiques. Pour ce qui concerne le coefficient de bruit, les résultats peuvent être plus dispersés. Les mesures de bruit sont très sensibles aux défauts du matériau. Selon la méthode employée, la zone étudiée n'est pas forcément la même, et le bruit mesuré peut être légèrement différent. Toutefois, on peut noter que l'ordre de grandeur reste le même quelle que soit la méthode utilisée. Les différentes méthodes de mesure ont permis chacune de mettre en évidence ou confirmer les points suivants :

(a) Mesure avec 4 contacts d'un quart de cercle déposé à chaque coin. La méthode à 4 points permet d'éliminer le bruit en $1/f$ des contacts. Ceci est dû à la faible densité de courant où nous plaçons les contacts pour mesurer le bruit. Par contre, le courant nécessaire à révéler le bruit en $1/f$ doit être très élevé, beaucoup plus élevé que dans une configuration à 2 points. Dans notre cas, nous n'avons pas réussi à injecter un courant suffisamment important pour obtenir un spectre de bruit en $1/f$ par la méthode à 4

points. Les seules mesures exploitables ont été faites avec 2 points de mesure et donnent une valeur de $C_{us} = 3.7 \times 10^{-10} \text{ mm}^2$, qui semble correcte si on la compare à celles obtenues par les autres méthodes.

(b) Mesure avec 4 pointes alignées. Cette méthode est la plus rapide et la plus pratique car elle ne nécessite pas le dépôt préalable de contacts métalliques. De plus si le matériau n'est pas trop dur, les pointes peuvent pénétrer une éventuelle couche isolante oxydée et permettre la mesure. L'inconvénient majeur est qu'il est difficile de faire passer un courant via les contacts ponctuels, si la couche est trop résistive. La conductivité de nos échantillons polymères conducteurs est supérieure à celle des semi-conducteurs et cette méthode s'est avérée très efficace pour déterminer le coefficient de bruit. De plus, cette méthode permet d'analyser de faibles surfaces et d'effectuer une cartographie de bruit du matériau.

(c). Mesure avec 2 contacts circulaires de rayon variable se situant au centre de la couche. Les mesures utilisant uniquement 2 contacts dépendent fortement de la qualité des contacts. Nous avons montré (chapitre IV §IV.6.4.2) que la contribution du bruit S_{Ri} de l'interface décroît très vite en $1/r^6$ quand le rayon des contacts r augmente. La représentation du bruit mesuré en fonction de r montre une évolution en $1/r^2$ relative au bruit généré par le matériau. Pour diminuer le bruit des contacts, il est donc préférable d'utiliser des contacts de grande taille car le bruit des contacts diminue beaucoup plus vite que celui du matériau. Le coefficient de bruit obtenu par cette méthode est comparable aux autres valeurs.

(d). Mesure avec 4 contacts rectilignes et parallèles. Cette méthode permet de déterminer à la fois le bruit du matériau et le bruit des contacts. Cette configuration a permis de montrer que le bruit des contacts est faible et que le bruit mesuré provient bien du matériau. Dans cette configuration, le champ électrique est uniforme et la zone étudiée est plus importante que dans le cas de la mesure à 4 pointes alignées où le champ électrique n'est pas uniforme. Le bruit mesuré est de ce fait la résultante de toutes les sources de bruit qui se situent entre les 2 contacts parallèles utilisés à la mesure du bruit. On peut de ce fait obtenir des résultats différents de ceux obtenus précédemment. Toutefois les ordres de grandeur restent comparables.

Tableau V-2 Récapitulatif des résultats obtenus par les différentes méthodes étudiées.

	Mesure avec 4 contacts déposés à chaque coin	Mesure avec 4 pointes alignées	Mesure avec 2 contacts circulaires	Mesure avec 4 lignes de contact en parallèles
R_{sh}	8.3 Ω	7.7 Ω	11.5 Ω	8.6 Ω
C_{us}	$3.7 \times 10^{-10} \text{ mm}^2$	$1.3 \times 10^{-10} \text{ mm}^2$	$1.3 \times 10^{-10} \text{ mm}^2$	$5.1 \times 10^{-10} \text{ mm}^2$

Cette étude a permis de valider des résultats de mesure de bruit en utilisant plusieurs méthodes différentes. Les résultats montrent clairement que les contacts sont de bonne qualité et que le bruit mesuré provient bien du matériau. Les 4 méthodes de mesure conviennent toutes à nos matériaux conducteurs et convergent toutes vers la même valeur pour le coefficient de bruit. Pour des raisons pratiques et pour la suite des caractérisations de bruit sur les matériaux polymères conducteurs, nous utilisons la méthode à 4 pointes alignées.

V.4 Résultats et interprétation des caractérisations de bruit

Nous nous intéressons dans cette partie à la caractérisation en bruit des matériaux polymères conducteurs. En particulier nous étudions l'impact du substrat sur les

caractéristiques électriques des polymères déposés. D'un point de vue plus fondamental et pour nous aider à mieux comprendre les mécanismes de transport générés dans les polymères, nous proposons un modèle de bruit qui tient compte de la morphologie de type « spaghetti » de ces matériaux.

V.4.1 Description des matériaux étudiés

Les polymères étudiés ont été largement décrits dans le chapitre I. Nous en rappelons les principales caractéristiques nécessaires à cette étude.

Les matériaux que nous avons caractérisés en bruit sont des polymères conducteurs intrinsèques synthétisés par une méthode chimique à partir de polyaniline (PANI) mélangée à du polyuréthane (PU). Le solvant est ensuite déposé sur des supports de différentes natures (couche libre, céramique, PVC et Téflon). Les échantillons élaborés se distinguent uniquement par leur concentration de PANI qui varie de 5 à 100%. Ces concentrations sont supérieures au seuil de percolation critique (rapport massique de 0.2%) et les matériaux se trouvent tous à l'état conducteur. L'épaisseur de ces couches se situe entre 12 μm et 220 μm . La gamme de la conductivité à la température ambiante est de 10^2 S/m à 10^4 S/m , et la résistance de couche R_{sh} se situe entre 4 Ω et 50 Ω .

La conduction dans les polymères s'effectue par des chaînes conductrices qui augmentent rapidement avec le taux de PANI. Ces chaînes forment des réseaux de fils conducteurs qui peuvent se connecter les uns aux autres. Ceci est confirmé par Hitoshi Yoshikawa *et al.* [12] qui ont montré que ce réseau électrique possédait des propriétés élastiques et était composé de chaînes de 20 nm de diamètre. En particulier, les auteurs montrent que la conductivité de PANI/PU ne change pas significativement lorsqu'on allonge l'échantillon d'un facteur 2 dans un test de traction. Ces résultats sont attribués à la résistance de contact élevée entre les chaînes conductrices qui ne varie pas lorsqu'on étire le matériau.

V.4.2 Résultats de bruit

Le coefficient de bruit C_{us} de nos polymères conducteurs définit selon la relation IV. 6 a été mesuré par la méthode à 4 pointes alignées (chapitre IV §IV.6.2). Dans le cas de matériaux homogènes soumis à un champ électrique uniforme, le coefficient de bruit est proportionnel à la résistance de couche (cf. chapitre IV §IV.4.2) :

$$C_{us} = K R_{sh} \quad \text{où } K = q[\alpha\mu]_{eff} \quad (\text{V. 2})$$

Les résultats obtenus sur nos échantillons PANI/PU (N° 1-8) sont résumés dans le tableau V-3. La conductivité des échantillons augmente en fonction de la concentration de PANI et atteint une valeur maximale de $1.1 \times 10^4 \text{ S/m}$. Le rapport K entre C_{us} et R_{sh} reste le même pour les échantillons de 5% à 50%. Par contre pour les échantillons de PANI pur (100%), le rapport K devient environ 10 fois plus faible. Le paramètre $[\alpha\mu]_{eff}$ qui ne dépend que des caractéristiques du matériau est utilisé pour comparer le bruit en $1/f$ des couches de polymère avec celles de poly Si, de poly SiGe, d'or [13], de NbN [14], de nanotubes de carbone [15], de pentacene [16 17], et RuO_2 [13 18]. Les résultats N° 9 et 10 obtenus sur les échantillons de PANI/PMMA (Polyméthylmethacrylate) sont issus de la référence [9].

L'évolution du paramètre de bruit C_{us} en fonction de la résistance de couche R_{sh} est montrée dans la figure V-15. On constate que le coefficient de bruit est proportionnel à la résistance de couche pour les échantillons 1 à 5. Pour les autres échantillons 6 à 8 aux conductivités les plus élevées, le facteur de proportionnalité K est plus faible. Pour ces derniers échantillons, on peut constater que le bruit le plus faible est obtenu pour des films élaborés sur des substrats lisses comme le PVC ou le téflon. Le film déposé sur un substrat plus rugueux comme la céramique présente un facteur K légèrement plus grand et une conductivité plus faible.

Tableau V-3 Tableau récapitulative des caractéristiques obtenues sur les échantillons de PANI/PU étudiés : t , R_{sh} , σ , C_{us} , K , et $[\alpha\mu]_{eff}$. A titre de comparaison, nous avons ajouté des caractéristiques de matériaux tirés de la littérature.

N°	Echantillon	Epaisseur t [μm]	Résistance de couche R_{sh} [Ω]	Conductivité σ [S/m]	Bruit en 1/f normalisé C_{us} [mm^2]	$K=C_{us}/R_{sh}$ [mm^2/Ω]	$[\alpha\mu]_{eff} \equiv K/q$ [$\text{cm}^2/\text{V s}$]
1	PANI/PU 5% (couche libre)	150	47.3	140	1×10^{-8}	2.1×10^{-10}	1.31×10^7
2	PANI/PU 5%-bis (libre)	170	26	230	5×10^{-9}	1.9×10^{-10}	1.19×10^7
3	PANI/PU 10% (libre)	220	8	570	3×10^{-9}	3.8×10^{-10}	2.37×10^7
4	PANI/PU 20% (libre)	70	9	1.6×10^3	2×10^{-9}	2.2×10^{-10}	1.37×10^7
5	PANI/PU 50% (libre)	55	4.4	4.1×10^3	1×10^{-9}	2.3×10^{-10}	1.44×10^7
6	PANI 100% (Céramique)	12.5	10	8×10^3	5.6×10^{-10}	5.6×10^{-11}	3.50×10^6
7	PANI 100% (Téflon)	12	7.7	1.1×10^4	1.3×10^{-10}	1.7×10^{-11}	1.06×10^6
8	PANI 100% (PVC)	12.5	7	1.1×10^4	1.4×10^{-10}	1.9×10^{-11}	1.21×10^6
9	PANI/PMMA	50	10^2 - 10^4	2-167	1×10^{-13} -75×10^{-13}	4.2×10^{-16}	26
10	[9]	50	10^5 - 1.6×10^6	1.25×10^{-2} -2×10^{-1}	1×10^{-10} -50×10^{-8}	1.9×10^{-15}	120

$[\alpha\mu]_{eff} \equiv K/q$ pour les couches poly Si, poly SiGe, silicided poly Si, et Or est environ $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [13]
 $[\alpha\mu]_{eff}$ pour NbN est $3.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour les meilleurs couches et $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour les couches non homogènes [14].
 $[\alpha\mu]_{eff}$ pour les nanotubes de carbone est $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ si $2 \times 10^3 < R_{sh} [\Omega] < 10^5$ ou $5 \times 10^2 < \sigma [\Omega\text{m}]^{-1} < 10^4$ [15]
 $[\alpha\mu]_{eff}$ pour les couches de pentacene est environ $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [16 17].
 $[\alpha\mu]_{eff}$ pour les couches épaisses ruthenium dioxide est $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [13] et entre 3 et $3 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dans [18]

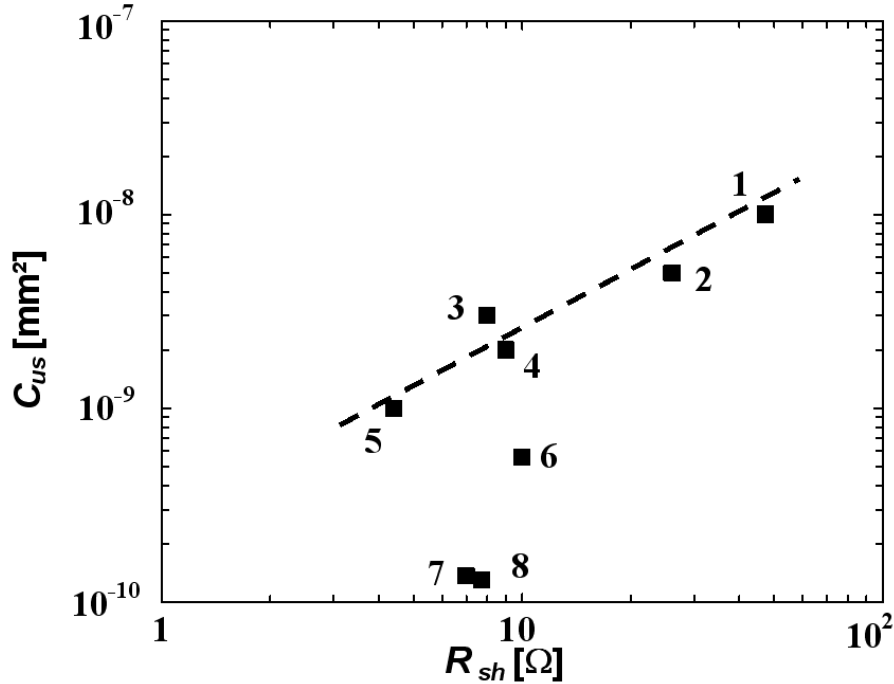


Figure V-15 Evolution du paramètre de bruit C_{us} en fonction de R_{sh} . Les numéros correspondent aux échantillons donnés dans le tableau V-3. Une tendance est montrée pour les échantillons les moins conducteurs.

Les valeurs de $[\alpha\mu]_{eff}$ obtenues sur les couches de PANI/PU sont très élevées environ 10^9 fois plus grandes que les semi-conducteurs polycristallins qui présentent des réseaux cristallins très homogènes ($1.3 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour PANI/PU et $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour poly Si [13]). Dans le paragraphe suivant, nous montrons un modèle basé sur la microstructure des couches de PANI/PU pour comprendre cette valeur excessive obtenue.

V.5 Modèle proposé pour expliquer les résultats dans les couches inhomogènes

V.5.1 Description du modèle

Nous cherchons ici à établir un modèle qui permet d'expliquer d'une part la proportionnalité observée entre le coefficient de bruit C_{us} et la résistance de couche R_{sh} et d'autre part la valeur élevée du facteur $K = C_{us}/R_{sh} = [\alpha\mu]_{eff} q$ obtenue sur nos couches de PANI/PU par rapport aux autres matériaux homogènes polycristallins.

Dans notre cas, nous supposons que la conduction électrique dans les polymères conducteurs se fait à travers un réseau de chaînes conductrices proches les unes des autres. Une représentation d'une telle structure est montrée dans la figure V-16. Celle-ci a également été utilisée dans les références [9 19 20]. Pour notre modèle, nous supposons que la contribution principale de la résistance et du bruit mesurés provient des contacts entre les chaînes de PANI. Selon cette description, le réseau de conduction de nos échantillons PANI/PU peut être représenté par un réseau formé de chemins conducteurs en parallèles, eux-mêmes formés de cellules en série (cf. Figure V-17). Chaque cellule de longueur l est caractérisée par sa résistance r et son bruit en $1/f$ généré S_r . Ces cellules matérialisent essentiellement chaque contact entre 2 chaînes de PANI où les porteurs de charge peuvent passer par effet tunnel. Ces contacts engendrent des rétrécissements dans le chemin conducteur et sont la principale cause de la résistance et du bruit mesurés.

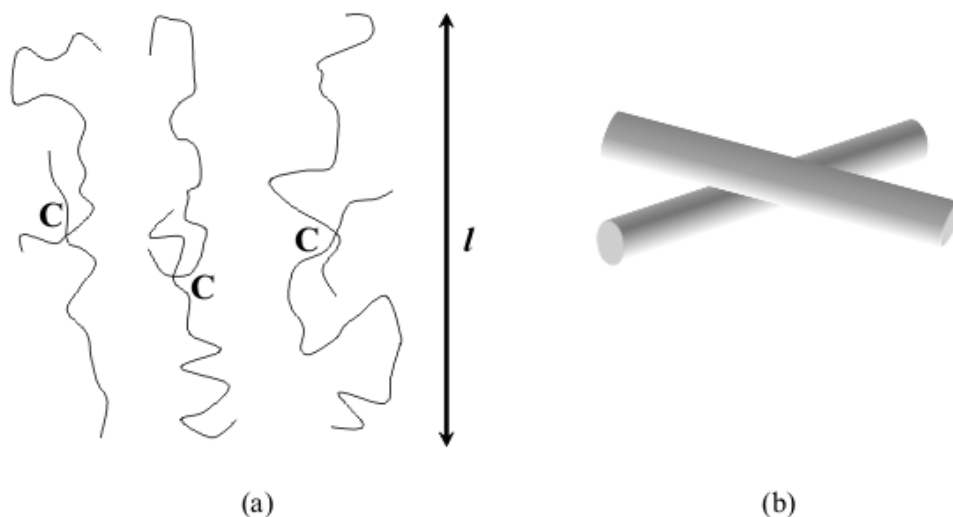


Figure V-16 (a) Morphologie des chaînes conductrices de PANI qui se relient par un simple contact physique. Les points de contact sont indiqués par la lettre C. A chaque longueur l du chemin, nous supposons qu'il y a un contact entre 2 chaînes. (b) Contact entre 2 chaînes de PANI qui se croisent. La résistance dans la zone de contact peut être due à un effet tunnel ou au rétrécissement des lignes de courant à l'interface du point de contact.

$k_d \times k_b$ chemins en parallèle d'une couche avec dimension L, W, t

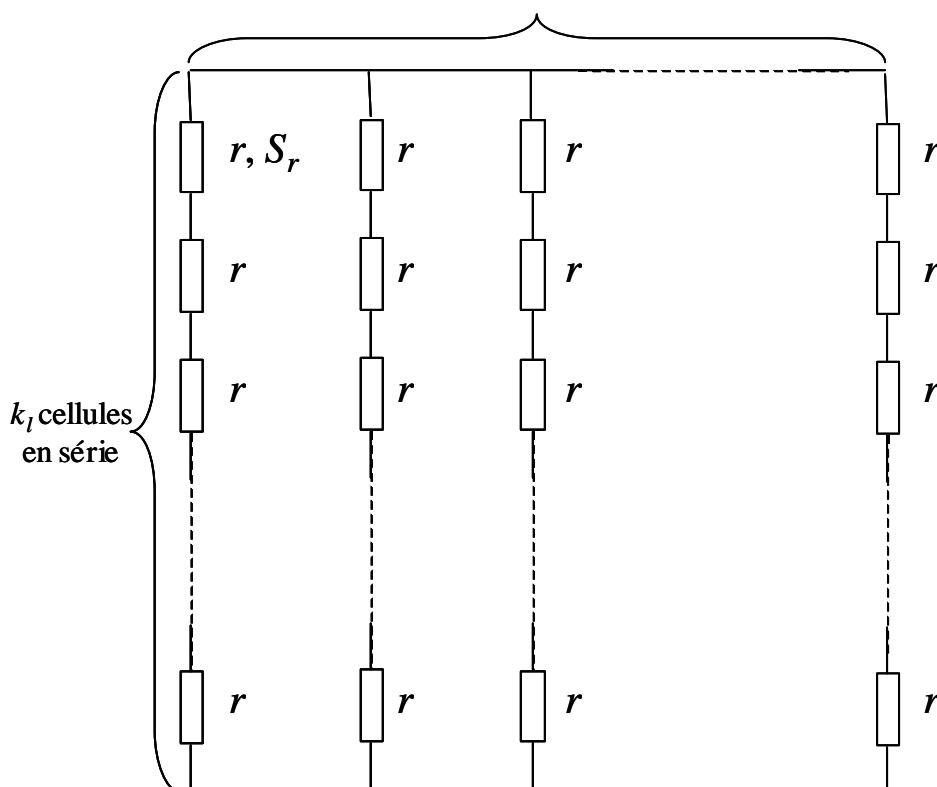


Figure V-17 Réseau de conduction composé d'un nombre de cellules k_l en série et de $k_d \times k_b$ chemins de conduction dans la largeur W et l'épaisseur t de notre échantillon. La longueur de l'échantillon est donnée par : $L = l \times k_l$. Chaque cellule représente une chaîne de PANI de longueur l et d'un contact avec une autre chaîne (cf. Figure V-16 (a)) et est caractérisée par une valeur de résistance r et de bruit en $1/f S_r$.

Le réseau complet de conduction est constitué de $k_d \times k_b$ chemins de conduction en parallèles, et chaque chemin est constitué de $l \times k_l$ cellules en série (cf. Figure V-17). Les

expressions pour la résistance totale R et le bruit en $1/f$ relatif S_R/R^2 du réseau sont données par [21] :

$$R = \frac{k_l r}{k_d k_b} \equiv \frac{\rho L}{tW} = R_{sh} \frac{L}{W} \quad (\text{V. 3})$$

$$\frac{S_R}{R^2} = \frac{1}{k_l k_d k_b} \frac{S_r}{r^2} \equiv \frac{C_{us}}{fWL} = \frac{C_{1/f}}{f} \quad (\text{V. 4})$$

D'après l'expression V. 4, on peut constater que plus le nombre de source de bruit $k_l \times k_d \times k_b$ est élevé, plus le bruit en $1/f$ est faible.

En ignorant les connexions entre les chemins de conduction, nous pouvons appliquer la relation suivante à l'ensemble du réseau de PANI :

$$C_{us} \equiv [\alpha\mu]_{\text{eff}(ensemble)} qR_{sh} \quad (\text{V. 5})$$

où $[\alpha\mu]_{\text{eff}(ensemble)}$ est un paramètre caractéristique de l'ensemble du réseau.

A partir des équations IV. 4 et IV. 5 obtenues pour une couche homogène, on peut définir de façon similaire ce même paramètre $[\alpha\mu]_{\text{eff}(cellule)}$ pour une cellule seule de longueur l ($l \ll L$) :

$$\frac{S_r}{r^2} = q \frac{[\alpha\mu]_{\text{eff}(cellule)} r}{l^2 f} \quad (\text{V. 6})$$

A partir des équations V. 2, V. 3-V. 6, on peut déduire pour un échantillon de longueur $L = lk_l$:

$$[\alpha\mu]_{\text{eff}(ensemble)} \equiv \left(\frac{fS_R}{R^2} \right) \frac{L^2}{qR} = \frac{1}{k_l k_b k_d} \cdot \frac{q[\alpha\mu]_{\text{eff}(cellule)} r}{l^2} \cdot \frac{(k_l l)^2}{q \left(\frac{k_l r}{k_b k_d} \right)} = [\alpha\mu]_{\text{eff}(cellule)}$$

Cette simple relation est très importante dans notre modèle car elle montre qu'il n'y a pas de différence entre $[\alpha\mu]_{\text{eff}(cellule)}$ pour une cellule seule de longueur l et $[\alpha\mu]_{\text{eff}(ensemble)}$ pour l'ensemble du réseau. Les mesures ne peuvent pas atteindre directement le bruit d'une cellule seule, mais nous pouvons mesurer $[\alpha\mu]_{\text{eff}(ensemble)}$ pour obtenir $[\alpha\mu]_{\text{eff}(cellule)}$. Désormais par soucis de simplification, les indices « $\text{eff}(ensemble)$ » et « $\text{eff}(cellule)$ » sont remplacés par l'indice « eff ».

Dans ce qui suit, nous expliquons comment ce paramètre peut donner des informations sur la qualité et l'homogénéité de l'échantillon à une échelle microscopique. Pour cela nous envisageons le cas où le contact entre 2 chaînes est réel et génère un rétrécissement, et le cas où les 2 chaînes sont suffisamment proches l'une de l'autre pour permettre le passage du courant par effet tunnel.

V.5.2 Contact avec rétrécissement

On suppose que la forme du contact est sphérique de diamètre $2a$. La résistance r et le bruit en $1/f$ relatif S_r/r^2 sont donnés par [21] :

$$\begin{aligned} r &= \frac{\rho}{\pi a} \\ \frac{S_r}{r^2} &= \frac{\alpha}{20\pi a^3 n f} \\ \frac{S_r}{r^2} &= \frac{\alpha \mu q r}{20a^2 f} \end{aligned} \quad (\text{V. 7})$$

où n est la concentration de charges libres dans la chaîne conductrice de PANI.

Comme mentionné précédemment, la résistance et le bruit en $1/f$ d'une cellule de

longueur l (cf. Figure VI.17) sont dominés par la zone de contact. Si nous décrivons le bruit d'une cellule l comme un bruit généré par un échantillon homogène, nous devons utiliser la valeur effective $[\alpha\mu]_{eff}$ et la relation devient :

$$\frac{S_r}{r^2} \equiv \frac{\alpha}{Nf} = \frac{[\alpha\mu]_{eff} qr}{l^2 f}$$

En utilisant les équations V. 5 V. 6 et V. 7, on aboutit à la relation suivante :

$$[\alpha\mu]_{eff} = \frac{fS_r}{r^2} \frac{l^2}{qr} = [\alpha\mu] \frac{l^2}{20a^2} \Rightarrow \frac{[\alpha\mu]_{eff}}{\alpha\mu} = \frac{l^2}{20a^2}$$

Si la longueur d'une cellule est très grande devant le rayon du contact généré entre 2 chaînes, le paramètre $[\alpha\mu]_{eff}$ mesuré peut devenir beaucoup plus grand que le paramètre $\alpha\mu$ du matériau à cause du contact. Ceci explique pourquoi nous avons observé un coefficient de proportionnalité $C_{us} / R_{sh} = q[\alpha\mu]_{eff}$ aussi élevé dans nos échantillons de PANI/PU par rapport à un matériau homogène.

V.5.3 Contact par effet tunnel

La résistance r d'une interface générée par effet tunnel peut être donnée par [Erreur ! Signet non défini.] :

$$r = \frac{\rho_t}{\pi a^2} \quad (V. 8)$$

où $\rho_t = t_i \rho_{interface}$ [$\Omega \text{ cm}^2$] est la résistance tunnel, et t_i est l'épaisseur de l'interface non connue. Pour le bruit relatif S_r/r^2 on a :

$$\frac{S_r}{r^2} = \frac{\alpha}{n\pi t_i a^2 f} \quad (V. 9)$$

A partir des équations V. 8 et V. 9, on obtient :

$$\frac{S_r}{r^2} = \frac{\alpha r}{nt_i \rho_t f} \Rightarrow \frac{S_r}{r^2} = \frac{C_{us} r}{\rho_t f} \text{ avec } C_{us} = \frac{\alpha}{nt_i} \quad (V. 10)$$

Si nous décrivons le bruit d'une cellule l comme un bruit généré par un échantillon homogène, nous devons utiliser la valeur effective $[\alpha\mu]_{eff}$ et la relation devient :

$$\frac{S_r}{r^2} = \frac{[\alpha\mu]_{eff} qr}{l^2 f} \quad (V. 11)$$

En prenant les équations V. 8-V. 11, on obtient :

$$\frac{S_r}{r^2} = \frac{[\alpha\mu]_{eff} qr}{l^2 f} = \frac{\alpha}{nt_i \pi a^2 f} = \frac{\alpha \mu q \rho}{t_i \rho t_i f}$$

et nous déduisons :

$$[\alpha\mu]_{eff} = \alpha\mu \left[\frac{l}{t_i} \right]^2$$

Si la longueur d'une cellule est très grande devant la longueur de l'interface générée entre 2 chaînes, le paramètre $[\alpha\mu]_{eff}$ mesuré peut devenir beaucoup plus grand que le paramètre $\alpha\mu$ du matériau à cause du contact. Ceci peut également expliquer pourquoi nous avons observé un coefficient de proportionnalité $C_{us} / R_{sh} = q[\alpha\mu]_{eff}$ aussi élevé dans nos échantillons de PANI/PU par rapport à un matériau homogène.

V.5.4 Conclusion

En résumé, pour les 2 cas : (i) contact avec rétrécissement, (ii) contact par effet tunnel, le

rapport $[\alpha\mu]_{eff}/\alpha\mu$ est donné respectivement par :

$$\frac{[\alpha\mu]_{eff}}{\alpha\mu} = \frac{l^2}{20a^2} \quad (V. 12)$$

$$\frac{[\alpha\mu]_{eff}}{\alpha\mu} = \left[\frac{l}{t_i} \right]^2 \quad (V. 13)$$

La valeur de $[\alpha\mu]_{eff}$ obtenue sur nos échantillons de PANI/PU est à peu près égale à $1.3 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et est un peu plus faible pour les échantillons de PANI 100%. En général cette valeur est beaucoup plus faible. Par exemple pour l'or ou les semi-conducteurs polycristallins Si et SiGe, ce coefficient est de l'ordre de $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [13]. Ces matériaux servent souvent de références pour comparer le bruit généré dans des matériaux inhomogènes ou amorphes. Si nous comparons nos échantillons à celui de l'or, le rapport $[\alpha\mu]_{eff}/\alpha\mu$ est de l'ordre de $10^7 - 10^8$! Cette valeur extrêmement élevée montre clairement que le matériau présente des inhomogénéités de la densité de courant à l'échelle microscopique.

En prenant $10^7 < [\alpha\mu]_{eff}/\alpha\mu < 10^8$ dans les équations V. 12 et V. 13, on obtient :

- ✓ Hypothèse d'un contact générant un rétrécissement :
 - Longueur d'une cellule : $l \approx 3-10 \text{ }\mu\text{m}$
 - Diamètre du contact : $2a \approx 0.6 \text{ nm}$
- ✓ Hypothèse d'un contact générant un effet tunnel :
 - Longueur d'une cellule : $l \approx 3-10 \text{ }\mu\text{m}$
 - Longueur de l'interface : $t_i = 1 \text{ nm}$.

Selon les bruits mesurés et la valeur $[\alpha\mu]_{eff}$ calculée, nous pouvons conclure que nos couches de PANI/PU sont constituées de contacts très bruyants entre les chaînes conductrices. Les échantillons de concentration extrême (PANI 100%) peuvent présenter des longueurs de cellule l plus petites, et un rayon de contact a plus grand. En effet, lorsqu'on augmente le taux de PANI, le nombre de contacts entre les chaînes conductrices augmente. Ceci a pour conséquence de diminuer la longueur l d'une cellule ne présentant qu'un seul contact, et d'augmenter cette surface de contact. Cela donne une valeur $[\alpha\mu]_{eff}$ plus petite. Pour les échantillons de concentration plus faible et près du seuil de percolation, on peut s'attendre à l'inverse à avoir des valeurs $[\alpha\mu]_{eff}$ plus élevées. Entre ces 2 cas extrêmes, cette valeur peut rester constante comme nous avons pu l'observer dans nos échantillons entre 5 et 50%.

-
- [1] H. F. F. Jos, R. J. J. Zijlstra, J. L. de Boer, *Noise in Physical system and 1/f noise*, edited by A. D'Amico and P. Mazzetti (Elsevier, Amsterdam, 1986), pp. 263
 - [2] Skaldin O. A., Selezneva O. A., *Current noise in thin polymer films near an insulator-metal transition*, VOLUME 56, ISSUE 1, (1992), pp. 30
 - [3] Bruschi P., Cacialli F., Nannini A., Neri, B., *Low-frequency resistance fluctuation measurements on conducting polymer thin-film resistors*, Journal of Applied Physics, Vol. 76, Issue 6, (1994), pp. 3640
 - [4] P. Bruschi, A. Nannini, B. Neri, *Vapour and gas sensing by noise measurements on polymeric balanced bridge microstructures*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 25, Issues 1-3, (1995), pp. 429-432
 - [5] Bruschi Paolo, Nannini Andrea, *Electrical properties of a new polymer/photoresist composite*, Journal of Applied Physics, Vol. 80, Issue 4, (1996), pp.2279
 - [6] P. Bruschi, A. Nannini, G. Serra, E. Stussi, *Temperature behaviour and 1/f noise of poly-alkoxythiophene and polypyrrole thin film microstructures*, Thin Solid Films, Volume 289, Issues 1-2, (1996), pp. 242-249
 - [7] Bruschi P., Nannini A., Navarrini D., Piotto M., *Flicker Noise in Heterocyclic Conducting Polymer Thin Film Resistors*, Fluctuation & Noise Letters, Vol. 2, Issue 1, (2002), pp. R1
 - [8] O Quadrat, J Stejskal, C Klason, J Kubat, D H McQueen, *The current noise and conductivity behaviour of spherical polyaniline particles dispersed in a poly(vinyl alcohol) matrix*, Journal of Physics: Condensed Matter, Volume 7, Number 17, (1995)
 - [9] Jérôme Planès, Arnaud François, *Percolation scaling, inhomogeneity, and defects in polyaniline blends: A 1/f noise diagnosis*, Phys. Rev. B 70, 184203 (2004)
 - [10] Vitali Parkhutik, Rahul Patil, Yutaka Harima, Eugenia Matveyeva, *Electrical conduction mechanism in conjugated polymers studied using Flicker noise spectroscopy*, Electrochimica Acta, Volume 51, Issue 13, (2006), pp. 2656-2661
 - [11] Vandamme, L.K.J., Leroy, G., *Analytical expressions for correction factors for noise measurements with a four-point probe*, Fluctuation and Noise Letters, Volume 6, Issue 2, (2006), pp. L161-L178
 - [12] Hitoshi Yoshikawa, Tetsuo Hino, Noriyuki Kuramoto, *Effect of temperature and moisture on electrical conductivity in polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends* Synthetic Metals Volume 156, Issues 18-20, (2006), pp. 1187-1193
 - [13] L. K. J. Vandamme and H. J. Casier, *The 1/f noise versus sheet resistance in poly-Si is similar to poly-SiGe resistors and Au-layers* Proc. 34th ESSDERC ed. by R. P. Mertens and C. L. Claeys (IEEE, Piscataway, NJ, 2004), IEEE Catalog No. 04EX851, pp. 365.
 - [14] G. Leroy, J. Gest, L. K. J. Vandamme and O. Bourgeois, *Noise measurements on nbn thin films with a negative temperature resistance coefficient deposited on sapphire and on SiO₂* Fluc. Noise Lett. 7, (2007) L19.
 - [15] S. Soliveres, J.Gyani, C. Delseny, A. Hoffmann and F. Pascal, *1/f noise and percolation in carbon nanotube random networks* Appl. Phys. Lett. 90, (2007) 082107-1.
 - [16] B.R. Conrad, W.G Cullen, W. Yan and E.D Williams, *Percolative effects on noise in pentacene transistors* Appl. Phys. Lett. 91, (2007) 242110.
 - [17] L. K. J. Vandamme, R. Feyaerts, G. Trefan, and C. Detcheverry, *1/f noise in pentacene and poly-thienylene vinylene thin film transistors* J Appl. Phys. 91, (2002) 719.
 - [18] K. Mleczko, Z. Zawislak, A. W. Stadler, A. Kolek, A. Dziedzic, and J. Cichosz, *Evaluation of conductive-to-resistive layers interaction in thick-film resistors* Microelect. Reliability 48, (2008) pp. 881.

- [19] Hitoshi Yoshikawa, Tetsuo Hino, Noriyuki Kuramoto, *Effect of temperature and moisture on electrical conductivity in polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends* Synthetic Metals Volume 156, Issues 18-20, (2006), pp. 1187-1193
- [20] A. François, *$1/f$ Noise Measurements of Poly(aniline) / Poly(methyl methacrylate) blends*, Thèse de l'université Joseph Fourier, (2003).
- [21] L. K. J. Vandamme, *Criteria of Low-Noise Thick-Film Resistors* Electrocomponent Science and Technology 4, (1977) 171.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons cherché à accroître les connaissances fondamentales des polymères conducteurs intrinsèques afin d'améliorer leurs propriétés électriques en vue d'applications électroniques.

Les matériaux étudiés ont été réalisés à partir de polyaniline (PANI), mélangée à du polyuréthane (PU). Pour rendre le composite conducteur, la polyaniline a été préalablement dopée avec de l'acide camphor-10-sulfonique (CSA). Le polyuréthane est un polymère isolant qui sert à renforcer les propriétés mécaniques de la structure. Le seuil de percolation des mélanges est inférieur à 0,2% (en rapport massique) et la valeur maximale de la conductivité est de l'ordre de 10^4 S/m. Tous les échantillons étudiés ici se trouvent au dessus du seuil de percolation.

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude morphologique de ces échantillons à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Cette étude a fait apparaître un réseau désordonné formé de chaînes moléculaires de PANI pouvant être imagé par un plat de « spaghetti ». Cette morphologie joue un rôle très important dans l'interprétation des caractérisations électriques.

La suite de ce travail a été consacrée à l'étude de caractérisations électriques du premier et du second ordre.

Dans la première partie, nous avons étudié les caractérisations diélectriques de 3 échantillons de faibles concentrations de PANI (0.5%, 1% et 5%) déposés sur de la fibre de verre et un échantillon de PU pur. Pour couvrir une large gamme de fréquence jusque 20 GHz, nous avons été amené à mettre en place 3 bancs expérimentaux, et développer une cellule de mesure adaptée à nos échantillons. Des mesures préalables sur un matériau connu TMM3 (Thermoset Microwave Materials) fourni par le fabricant américain « Rogers », ont permis de nous rassurer nos dispositifs de mesure.

Ces caractérisations diélectriques ont permis de déterminer la permittivité complexe et la conductivité complexe de nos matériaux dans la gamme de fréquence allant de 20 Hz à 20 GHz.

Les résultats expérimentaux de nos échantillons ont mis en évidence une relaxation diélectrique de type Cole-Cole qui dépend fortement de la concentration de PANI. Une comparaison de ces résultats avec le PU pur montre que l'effet provenant de la PANI domine en basse fréquence et disparaît complètement au profit des caractéristiques du PU en haute fréquence. Pour mieux comprendre l'origine physique de ce phénomène, nous avons développé un modèle préétabli par A. N. Papathanassiou *et al.* Ce modèle suppose que la structure étudiée est composée d'îlots conducteurs mélangés dans une matrice isolante. Ces îlots conducteurs sont composés des chaînes de PANI et ont des longueurs différentes et dépendantes d'une loi de distribution gaussienne.

Qualitativement les calculs issus du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle introduit des paramètres d'ajustement qui permettent de remonter à des propriétés physiques du matériau. On peut connaître à l'avance les conséquences sur les mesures expérimentales, quand une modification a lieu dans le modèle sur la structure microscopique de l'échantillon. A l'inverse, quand on observe une variation des caractéristiques du matériau sous certaine contrainte extérieure, le modèle permet d'en expliquer l'origine éventuelle au niveau microscopique.

Par la suite, nous avons entrepris une étude de la dégradation des polymères. Pour cela, nous avons prématurément vieilli nos échantillons par un traitement thermique à 100°C durant 10 jours à l'air ambiant et sous pression atmosphérique. Nous avons pu observer d'une part une diminution de la conductivité continue, et d'autre part une augmentation de la fréquence critique de la relaxation. Ces observations ont été confirmées et expliquées par notre modèle

qui montre que les chemins de percolation et les îlots isolés se cassent au cours du processus de vieillissement, ce qui entraîne une diminution de la longueur moyenne des îlots.

Dans la deuxième partie, nous avons effectué des caractérisations de bruit basse fréquence sur des composites de concentration 5%, 10%, 20%, 50% et 100% déposés sous forme de couche mince. Les échantillons étudiés se trouvent tous à l'état conducteur. Pour la mesure du bruit des polymères conducteurs, nous avons été amené à développer différentes méthodes en utilisant des configurations spécifiques. Ces méthodes ont été validées et comparées en mettant en avant les limites de mesure de chacune d'elles. La méthode à 4 pointes alignées s'est avérée être la plus pratique et bien adaptée aux couches minces et a été choisie pour mesurer le bruit de tous nos échantillons.

Les résultats de mesure ont donné des valeurs extrêmement élevées par rapport à celle de l'or par exemple qui sert souvent de référence. Pour expliquer ces forts excès de bruit en $1/f$, nous avons proposé un modèle basé sur la morphologie des polymères de type « spaghetti ». Notre modèle a montré que le bruit mesuré provenait principalement des résistances de contact entre les chaînes de PANI. Ces résistances de contact génèrent en effet des étranglements dans les chemins de conduction, ce qui a pour conséquence d'y augmenter la densité de courant. Le bruit mesuré étant proportionnel à la densité de courant à la puissance 4, l'origine de la valeur extrême de bruit a pu être expliquée par la densité de courant très élevée au niveau des contacts interchaîne. Ces résultats montrent clairement la pertinence de la mesure du bruit pour l'étude physique des mécanismes de transport.

Ce travail montre l'intérêt de la diversité des caractérisations pour l'étude de ces matériaux. En effet, les caractérisations du 1^{er} ordre ont permis d'étudier les îlots isolés des composites alors que les caractérisations du 2nd ordre ont permis d'étudier les chemins de percolation.

A partir des mesures diélectriques et à l'aide d'un modèle, nous avons montré que la distribution de la longueur des îlots isolés joue un rôle essentiel sur la relaxation observée expérimentalement. Un vieillissement prématuré adossé à ces mesures a confirmé ces résultats et a montré l'évolution de ces îlots.

Les mesures de bruit en $1/f$ quant à elles nécessitent d'injecter un courant continu qui ne peut circuler dans le matériau qu'à travers les chemins de percolation. Le bruit est très sensible aux défauts et peut être utilisé comme outil de caractérisation complémentaire pour évaluer la qualité des chemins de conduction et dans ce sens pour guider le concepteur dans le choix des procédés d'élaboration à utiliser.

Pour la suite de ce travail, il serait intéressant d'utiliser la forte sensibilité des mesures de bruit pour étudier le vieillissement des échantillons et obtenir de plus amples informations concernant les chemins de conduction. Ces résultats pourront être comparés aux résultats issus des mesures diélectriques, mais également des modèles. Enfin d'un point de vue plus appliqué, il serait nécessaire de caractériser les échantillons à plus haute fréquence de manière à anticiper certains besoins dans le domaine électronique.

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publication :

- [1] C. Liang, G. Leroy, J. Gest, L.K.J. Vandamme, J-L. Wojkiewicz, *1/f Noise in polyaniline / polyurethane (PANI/PU) blends*, Synthetic metals. Vol. **159**, n° 1-2, pp. 1-6 (2009).

Communications :

- [1] J.L. Wojkiewicz, B. Demoulin, S. Baranowski, L. Koné, B. Slimen, J-C Carru, J. Gest, C. Liang, et G. Leroy, *Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs pour des applications CEM*, Telecom'2007 & 5ème JFMMA, 14-16 Mars 2007, Fès, Maroc.
- [2] C. Liang, G. Leroy, J. Gest, J-L. Wojkiewicz, J-C. Carru, *Mesure de la permittivité complexe de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane du continu jusqu'à 20 GHz*, JNRDM 2007 (**J**ournées **N**ationales du **R**éseau **D**octoral en **M**icroélectronique), 14-16 mai 2007, Lille
- [3] C. Liang, G. Leroy, J. Gest, L.K.J. Vandamme, J-L. Wojkiewicz, *Mesure du bruit basses fréquences sur des films polymères conducteurs Polyaniline/Polyuréthane*, MNPC2007 (**M**atériaux et **N**anostructures π - **C**onjugués), 17-21 Septembre, à Montpellier
- [4] C. Liang, G. Leroy, J. Gest, L.K.J. Vandamme, J-L. Wojkiewicz, *Excès du bruit 1/f lié au défaut du chemin de conduction dans les films polymères conducteurs Polyaniline/Polyuréthane (PANI/PU)*, JNRDM 2008, (**J**ournées **N**ationales du **R**éseau **D**octoral en **M**icroélectronique), 14-16 mai, à Bordeaux
- [5] C. Liang, G. Leroy, J. Gest, L.K.J. Vandamme, J-L. Wojkiewicz, *1/f Noise in polyaniline / polyurethane (PANI/PU) blends*, UpoN2008 (**U**nsolved **P**roblems **o**n **N**oise and **F**luctuations in Physics, Biology & High Technology) 2-6 Juin, 2008, à Lyon
- [6] C. Liang, G. Leroy, J. Gest, J-C. Carru, J-L. Wojkiewicz, *Percolation et relaxation diélectrique dans le composite Polyaniline/Polyuréthane*, JNRDM 2009, (**J**ournées **N**ationales du **R**éseau **D**octoral en **M**icroélectronique), 18-20 mai, à Lyon

Résumé :

L'objectif général de ce travail est d'accroître les connaissances fondamentales des Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI), et plus particulièrement de la Polyaniline (PANI) mélangée à du polyuréthane (PU), afin d'améliorer leurs propriétés électriques.

Une étude morphologique montre que ces matériaux sont composés de chaînes conductrices de type « spaghetti » mélangées dans une matrice isolante. Une première partie de ce travail est consacrée à la caractérisation diélectrique d'échantillons composés de 0.5%, 1%, 5% de PANI déposés sur de la fibre de verre dans une gamme de fréquence de 20 Hz à 20 GHz. Les résultats font apparaître une relaxation diélectrique qui évolue fortement avec la concentration du mélange. Ce phénomène est expliqué par un modèle théorique basé sur une distribution gaussienne des longueurs des îlots conducteurs. Une étude de vieillissement par voie thermique montre que les chemins de percolation finissent par se casser au cours du temps, ce qui entraîne une diminution de la longueur moyenne des îlots et une dégradation des propriétés électriques des polymères conducteurs.

La 2^{ème} partie de ce travail concerne des mesures de bruit en $1/f$ sur des échantillons de 5%, 10%, 20%, 50% et 100% de PANI déposés en couche mince. Pour ces mesures, nous avons été amenés à mettre en place des méthodes utilisant des configurations spécifiques et à choisir la mieux adaptée à nos échantillons. Les résultats de cette étude montrent un fort excès de bruit en $1/f$ comparativement à ceux obtenus sur des matériaux homogènes. Ces excès de bruit sont expliqués par un modèle développé à partir de la morphologie de type « spaghetti ».

Mots clés : Polymères Conducteurs Intrinsèques, morphologie, relaxation diélectrique, vieillissement thermique, bruit en $1/f$, couche mince.