

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR

JEAN FRANÇOIS ROULEAU
(B. SC., PHYSIQUE)

**ETUDE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET DE LA PERMITTIVITÉ
DIÉLECTRIQUE DU POLYMÈRE POLYANILINE DOPÉ PAR EXPOSITION
À L'ACIDE PHOSPHORIQUE (H₃PO₄).**

NOVEMBRE 1994

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RÉSUMÉ

Notre étude expérimentale de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique du polymère polyaniline (PAN) dopé à l'acide phosphorique (H_3PO_4) est réalisée en fonction de la fréquence et de la température. D'abord, nous montrons que dans la région des radio-fréquences ($20 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$), la conductivité en régime DC (σ_{DC}) de huit échantillons, avec leur dopage respectif, suit la relation de Mott selon laquelle le mécanisme de conduction s'établit par un saut de charges activées thermiquement dans la plage de températures $88 \text{ K} \leq T \leq 298 \text{ K}$. Les valeurs de la densité d'états au niveau de Fermi, $N(E_f)$, et du facteur de délocalisation de la fonction d'onde, α , sont consistantes par rapport à celles obtenues pour d'autres matériaux amorphes. L'étude des parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe indique qu'elles sont conformes au modèle de Cole-Cole avec une dispersion dans les temps de relaxation.

Nous avons aussi mesuré la conductivité et la permittivité du PAN dans la bande micro-onde ($45 \text{ MHz} \leq f \leq 5 \text{ GHz}$) pour des températures dans la gamme $253 \text{ K} \leq T \leq 303 \text{ K}$. Le comportement de la conductivité $\sigma_{\text{AC}}(\omega)$ varie selon ω^s où $s \approx 0.6$ pour le PAN 1%, tout en demeurant plus élevée que la conductivité σ_{DC} , surtout pour les échantillons fortement dopés. La permittivité et la conductivité augmentent en fonction de la température et du dopage pour atteindre un maximum pour le PAN 20%.

REMERCIEMENTS

Je veux d'abord exprimer ma sincère gratitude à mon directeur de recherche, le docteur Jacques Goyette, professeur au département de physique de l'U.Q.T.R., pour son soutien, sa disponibilité, ses encouragements et ses conseils indispensables à la réalisation du mémoire. Je désire remercier aussi mon co-directeur, le docteur Tapan K. Bose, directeur de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène, pour les discussions enrichissantes et stimulantes, et pour le stage en Belgique à l'Université Catholique de Louvain qu'il m'a offert, dont j'ai bénéficié et qui m'a ouvert l'esprit. Je veux remercier aussi les professeurs du département de physique, en particulier le docteur Jean-Marie St-Arnaud pour l'appui constant qu'il a manifesté au cours de mes études.

Je veux souligner la collaboration que nous entretenons avec le National Physical Laboratory de New Delhi (Indes) pour la préparation des polymères utilisés lors de mes travaux. Je mentionne entre autre le docteur Ram Pal Tandon ainsi que le docteur Ramadhar Singh pour leur implication dévouée dans cette recherche, que j'espère entretenir.

Il ne faut pas oublier l'aide apportée en électronique par monsieur Raymond Courteau et par M. Jean Hamelin dans la conception d'un logiciel informatique. Mes remerciements s'adressent de façon particulière au docteur Jean-Luc Dion du département de génie électrique pour le prêt de l'analyseur d'impédance (HP4192A). J'exprime ma reconnaissance à M. Stéphane Pelletier et à Mme Monique Bélanger pour leurs conseils techniques, ainsi qu'au personnel de

l'atelier de mécanique pour la réalisation de certaines parties du montage. J'exprime aussi ma gratitude envers le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie (CRSNG) pour l'indispensable soutien financier accordé pendant deux ans, ainsi que le Fond pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche (FCAR) pour l'octroi de la bourse de maîtrise. Enfin, un dernier mais non moins important merci à ma mère pour son soutien moral pendant mon cheminement.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGE
RÉSUMÉ	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES SYMBOLES	xiv
INTRODUCTION	1
 CHAPITRE I: POLYMÈRES CONDUCTEURS	
Introduction	6
1.1 Structure moléculaire du PAN et méthode de préparation	8
1.2 Dopage du polyaniline	10
Liste des ouvrages cités dans l'introduction et dans le chapitre I	14
 CHAPITRE II: THÉORIE	
2.1 Modèle de conduction	17
2.1.1 Conductivité DC - loi de Mott	17
2.1.2 Conductivité AC	21
2.2 Permittivité	24
2.2.1 Modèle de Cole-Cole	24

Liste des ouvrages cités dans le chapitre II	28
--	----

CHAPITRE III: ÉQUIPEMENT EXPÉRIMENTAL

MONTAGE MICRO-ONDE

3.1 Description du montage	30
3.2 Description des principaux éléments du montage	32
3.2.1 Système de mesure micro-onde	32
3.2.2 Connecteurs et standards de calibration	33
3.2.3 Système de contrôle de la température	34

MONTAGE AUDIO

3.3 Description du montage	34
3.4 Description des principaux éléments du montage	35
3.4.1 Impédancemètre	35
3.4.2 Cellule à trois terminaux	37
3.4.3 Système de contrôle de la température	37
Liste des ouvrages cités dans le chapitre III	38

CHAPITRE IV: PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

4.1 Mesures dans la bande audio	39
4.1.1 Détermination de ϵ' , ϵ'' et $\sigma(\omega)$	39
4.2 Mesures dans la bande micro-onde	40
4.2.1 Méthode de calibration de l'analyseur de réseaux	40

4.2.2 Calibration du système câble-sonde et calcul des trois constantes de calibration	41
Liste des ouvrages cités dans le chapitre IV	45

CHAPITRE V: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Introduction	46
5.1 Détermination de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique dans la bande audio	47
5.1.1 Dépendance de la conductivité en fonction de la fréquence	47
5.1.2 Dépendance de σ_{DC} en fonction de la température: étude de la relation de Mott	47
5.1.2.1 Évaluation de la densité d'états et du facteur de délocalisation	50
5.1.3 Dépendance de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence	53
5.2 Détermination de la permittivité complexe et de la conductivité dans la bande micro-onde	56
5.2.1 Comportement de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence	56
5.2.2 Comportement de la conductivité en fonction de la fréquence	56
5.2.2.1 Calcul de la fréquence des phonons	57
Liste des ouvrages cités dans le chapitre V	100

CHAPITRE VI: DISCUSSION

6.1 Mécanisme de conduction	102
6.1.1 Conductivité DC-AC	104
6.2 Permittivité diélectrique	106
6.2.1 Analyse de la partie réelle de ϵ dans la région des radio-fréquences	106
6.2.2 Analyse de la partie imaginaire de ϵ	107
6.2.3 Permittivité micro-onde	108
Liste des ouvrages cités dans le chapitre VI	110
Conclusion	112
 APPENDICE A Mesures de la conductivité à 20 Hz (mS/cm)	114
APPENDICE B Mesures de la partie réelle de ϵ (pF)	116
APPENDICE C Calcul d'incertitude de la fréquence des phonons, du facteur de délocalisation, de la densité d'états, de la distance de saut, de l'énergie de saut et du produit αR	124

LISTE DES FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Structure moléculaire du PAN non dopé (base émeraude)	9
1.2 Les deux structures moléculaires possibles du PAN dopé au H ₃ PO ₄	11
3.1 Schéma de l'analyseur de réseaux	31
3.2 Cellule à trois terminaux	36
5.1 Conductivité AC pour le PAN 1%	61
5.2 Conductivité AC pour le PAN 8%	62
5.3 Conductivité AC pour le PAN 10%	63
5.4 Conductivité AC pour le PAN 12%	64
5.5 Conductivité AC pour le PAN 15%	65
5.6 Conductivité AC pour le PAN 16%	66
5.7 Conductivité AC pour le PAN 20%	67
5.8 Conductivité AC pour le PAN 40%	68
5.9 Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour la PAN 1%	69
5.10 Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour la PAN 8%	70
5.11 Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour la PAN 10%	71
5.12 Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour la PAN 12%	72
5.13 Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour la PAN 15%	73
5.14 Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour la PAN 16%	74
5.15 Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour la PAN 20%	75
5.16 Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour la PAN 40%	76

FIGURE	PAGE
5.17 Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 1%	77
5.18 Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 8%	78
5.19 Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 10%	79
5.20 Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 12%	80
5.21 Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 15%	81
5.22 Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 16%	82
5.23 Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 20%	83
5.24 Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 40%	84
5.25 Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 1%	85
5.26 Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 8%	86
5.27 Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 10%	87

FIGURE	PAGE
5.28 Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 12%	88
5.29 Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 15%	89
5.30 Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 16%	90
5.31 Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 20%	91
5.32 Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 40%	92
5.33 Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 253 K	93
5.34 Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 263 K	94
5.35 Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 273 K	95
5.36 Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 283 K	96
5.37 Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 293 K	97
5.38 Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 303 K	98

FIGURE	PAGE
5.39 Variation en fonction de la fréquence de $\sigma_{AC}(\omega)$ pour le PAN 1%	99
6.1 Log $\sigma(f = 0.12 \text{ GHz})$ en fonction de log σ_{DC} à $T = 293 \text{ K}$ pour le PAN de 0% à 40%	105

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU	PAGE
1.1 Applications technologiques potentielles de polymères électroniques	7
1.2 Nos échantillons de polyaniline avec leur dopage et leurs dimensions géométriques	12
5.1 Evaluation de la pente et de l'intercepte de l'équation (5.4)	49
5.2 Valeurs calculées du facteur de délocalisation, de la densité d'états, de la distance de saut, de l'énergie de saut et de la condition de Mott	52
5.3 Valeurs ajustées de la permittivité à la fréquence "zéro" (ϵ_0) et à "l'infini" (ϵ_∞), du temps de relaxation (τ) et de l'exposant (α) selon l'équation (5.9)	54
5.4 Valeurs ajustées de la permittivité à la fréquence "zéro" (ϵ_0) et à "l'infini" (ϵ_∞), du temps de relaxation (τ) et de l'exposant (α) selon l'équation (5.10)	55
5.5 Valeurs calculées (en mS/cm) de la conductivité DC (σ_{DC}) ($\pm 10^{-4}$) et valeurs de la conductivité totale mesurée ($\sigma_m(\omega)$) ($\pm 10^{-2}$) à 0.120 Ghz	59
5.6 Valeurs calculées de l'exposant s à partir de l'équation (5.11)	60

LISTE DES SYMBOLES

A, B et C : Constante de calibration.

d : Dimensionnalité de la conduction.

e : Charge de l'électron.

f : Fréquence.

k : Constante de Boltzmann.

$N(E_F)$: Densité d'états à l'énergie de Fermi.

PAN : Polyaniline.

R : Distance de saut de la charge électronique.

\bar{R} : Distance moyenne de saut de la charge électronique.

S_{11} : Paramètre de réflexion au port 1.

T_0 : Constante (équation I.1).

T_{00} : Constante (équation 2.2).

W : Énergie de saut de la charge électronique.

Z : Impédance de la sonde coaxiale.

Z_0 : Impédance caractéristique de la ligne de transmission.

α : Facteur de délocalisation de la fonction d'onde électronique.

Γ : Probabilité de saut de la charge électronique.

Γ_m : Coefficient de réflexion complexe mesuré.

ϵ' : Partie réelle de la permittivité.

ϵ'' : Partie imaginaire de la permittivité.

ϵ^* : Permittivité complexe.

ϵ_0 : Permittivité à la fréquence "zéro".

ϵ_∞ : Permittivité à la fréquence "infinie".

ν_{Ph} : Fréquence des phonons.

σ_{DC} : Conductivité en régime DC.

σ_0 : Conductivité lorsque $T \rightarrow \infty$.

$\sigma_{AC}(\omega)$: Conductivité en régime alternatif.

$\sigma_m(\omega)$: Conductivité totale mesurée.

τ : Temps de relaxation.

ω : Fréquence angulaire.

INTRODUCTION

Dans ce présent ouvrage, nous présentons l'étude de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence et de la température d'un polymère conducteur, le polyaniline dopé à l'acide phosphorique (H_3PO_4).

Le polyaniline est un polymère organique qui présente une conductivité relativement élevée lorsqu'il est dopé avec un acide protonique [1,2]. Bien que l'on puisse retrouver ce polymère sous trois formes de base [3,4], nous nous intéressons à la base dite émeraude du polyaniline qui est représentée par une alternance d'anneaux de C_6H_4 et d'atomes d'azote. Lorsqu'un volume, avec une concentration connue d'acide phosphorique, est ajoutée à la base émeraude, il y a introduction de porteurs de charge responsables de la conduction électronique. Le polyaniline ainsi dopé (sel émeraude) peut alors présenter une conductivité maximale de l'ordre de 10^{-2} S/cm. Une telle conductivité devient intéressante en vue de certaines applications technologiques (batteries, senseurs...) [5], d'autant plus que depuis quelques temps, un autre polymère fort prometteur, le polyacétylène, a affiché une conductivité aux alentours de 4000 S/cm [6], ouvrant ainsi la voie à d'autres applications intéressantes.

Afin de mieux saisir physiquement les différents mécanismes de conduction que l'on peut retrouver chez ces matériaux, de nombreux modèles [7-10] ont tenté, tant bien que mal, d'expliquer les formes de conduction. Cependant,

ces études deviennent rapidement compliquées étant donné l'arrangement moléculaire particulier de la structure du polymère. Dans de tels systèmes, les bandes de conduction et de valence sont souvent asymétriques [11], de sorte que le niveau de Fermi et la bande d'énergie interdite ne sont pas nécessairement situés au centre de ces bandes. De plus, les dernières études théoriques sur l'effet de l'addition d'un acide à la base émeraude émettent l'hypothèse d'une transformation de la structure électronique de cette base en un métal granulaire polaronique [12] pour former le sel émeraude. D'autres études optiques [13] et magnétiques [14] supportent l'hypothèse d'une ségrégation de phase entre des régions fortement conductrices et des régions isolantes. A partir de ces observations, de nouvelles idées originales ont été avancées sur les mécanismes de conduction.

Une forme de conduction particulièrement adaptée à l'explication du transport de charges dans les matériaux désordonnés ou amorphes, tels les polymères, a été proposée par N.F. Mott [15]. Cette théorie prédit en effet que la conduction de charges peut se produire dans la bande interdite, soit au-dessous soit au-dessus du niveau de Fermi. Ces charges peuvent voyager (sauter) d'un état localisé à un autre par activation thermique. Un tel mode de conduction obéit à la relation de Mott

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (I.1)$$

où l'exposant $1/4$ s'applique à une conductivité tridimensionnelle et T_0 est une constante. D'autres auteurs parviennent à la même conclusion en se basant sur la simulation d'un réseau d'impédances [16] ou sur un modèle de percolation [17].

Un autre aspect intéressant de l'étude des polymères est celui du comportement de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence et de la température. En effet, la structure principale (backbone), ou d'autres petites structures du polymère, sont susceptibles de réagir à un champ électrique appliqué. Certains modèles comme celui de Debye ou celui de Cole-Cole [18] peuvent décrire empiriquement le comportement de la partie réelle (ϵ') et de la partie imaginaire (ϵ'') de la permittivité complexe (ϵ^*). Cependant, on s'attend à ce que la permittivité d'un polymère contenant de longues chaînes moléculaires obéisse plutôt à l'équation de Cole-Cole, qui suppose une distribution des temps de relaxation (τ), et qui donne les relations suivantes:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{2} \left[1 - \frac{\sinh[(1 - \alpha) \ln \omega \tau]}{\cosh[(1 - \alpha) \ln \omega \tau] + \sin(\pi\alpha/2)} \right] \quad (I.2)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{2} \left[\frac{\cos(\pi\alpha/2)}{\cosh[(1 - \alpha) \ln \omega \tau] + \sin(\pi\alpha/2)} \right] \quad (I.3)$$

où α est une estimation de l'étendue des temps de relaxation. Afin de mener à bien une telle étude, nous proposons de mesurer la conductivité (σ) et la permittivité (ϵ) de huit échantillons de polyaniline dopé (1%, 8%, 10%, 12%, 15%, 16%, 20% et 40%). Le choix de ces dopages est basé sur des mesures préliminaires de la

conductivité, sur d'autres échantillons, qui démontraient un maximum autour de 15%. Nous mesurons d'abord la conductivité en fonction de la température, $88 \text{ K} \leq T \leq 298 \text{ K}$, dans le domaine des radio-fréquences, $20 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un impédancemètre HP4284A, d'une cellule à trois terminaux et d'un logiciel de prise de données que nous avons développé.

Nous mesurons ensuite les mêmes propriétés dans la bande micro-onde, $45 \text{ MHz} \leq f \leq 5 \text{ GHz}$, à l'aide d'un analyseur à réseaux HP8510B et d'une ligne à transmission coaxiale de 7 mm coupée et placée à plat contre l'échantillon de polyaniline. On obtient ainsi la partie réelle ϵ' , la partie imaginaire ϵ'' et la conductivité $\sigma(\omega)$ à chaque fréquence dans la plage des températures $253 \text{ K} \leq T \leq 303 \text{ K}$, grâce aux équations:

$$\epsilon^* = \frac{A\Gamma_m + B}{\Gamma_m + C} \quad (\text{I.4})$$

$$\sigma_{AC} = \text{Re}\{j\omega\epsilon^*\} = \omega\epsilon'' \quad (\text{I.5})$$

où Γ_m est le coefficient de réflexion complexe mesuré, et A, B et C sont trois constantes de calibration. Cette technique de mesure s'avère avantageuse par rapport à la méthode de perturbation d'une cavité [19], car celle-ci ne peut mesurer qu'à une seule fréquence à la fois alors que l'analyseur de réseaux, à l'aide de la sonde, peut faire un balayage en fréquence.

Le présent travail se divise en six chapitres. Dans le premier chapitre, nous décrivons de manière plus spécifique la structure moléculaire du polyaniline

(PAN) non dopé et dopé au H_3PO_4 . Le deuxième chapitre expose la théorie du modèle de conduction de Mott pour les régimes DC et AC, avec une explication du modèle de Cole-Cole. Le chapitre 3 donne une description du montage audio et du montage micro-onde avec ses composantes. Le chapitre 4 démontre la procédure mathématique du calcul de la permittivité, de la conductivité et des constantes de calibration, accompagnée de la technique de calibration de l'analyseur de réseaux. Le chapitre 5 présente les résultats expérimentaux de ϵ et de σ dans les bandes audio et micro-onde respectivement. Finalement, le chapitre 6 apporte une brève discussion où l'on compare les résultats expérimentaux avec le modèle de Mott [15] et celui de Cole-Cole [18].

CHAPITRE 1

POLYMÈRES CONDUCTEURS

INTRODUCTION

L'étude des polymères conducteurs débute en 1977 [20] où il a été démontré que le polyacétylène $(CH)_x$ peut atteindre une conductivité élevée par dopage, i.e. de l'ordre de 10^3 S/cm. Depuis, des progrès substantiels ont été réalisés dans la compréhension des processus chimiques et physiques chez ces polymères. Ces progrès ont été motivés par l'intérêt grandissant pour les applications technologiques, qui s'étendent sur une large plage de conductivités et de fréquences (de DC aux fréquences optiques), voir tableau (1.1) [5]. Il existe maintenant une très grande variété de formes structurales de polymères conducteurs organiques parmi lesquels on retrouve la famille des polyanilines. Il est maintenant possible de doper le polyaniline (PAN) afin de le rendre conducteur avec un acide inorganique comme le HCl, le $FeCl_4^-$ etc... [21,22].

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons d'abord la structure moléculaire du PAN non dopé (base émeraude), ainsi que la méthode de préparation de ce polymère. Dans la deuxième partie nous établirons les deux structures moléculaires possibles du PAN dopé à l'acide phosphorique H_3PO_4 .

TABLEAU 1.1

Applications technologiques potentielles de polymères électroniques.

Freq.	Applications
DC	Elimination électrostatique (10^{-8} à 10^{-2} S/cm) fils conducteurs ($> 10^4$ S/cm) Interrupteurs
10^0	Substrats biologiques Membranes (séparation des gaz)
10^2	Batteries, senseurs
10^4	Composantes électroniques (diodes, transistors...) Blindage électromagnétique
10^{10}	Absorption micro-onde ($\tan \delta \geq 10^{-1}$) Soudure de joints de plastique
10^{12}	Optique non-linéaire ($\approx 10^{-12}$ sec)
10^{14}	Emmagasinage optique de l'information ($\approx 10^7$ sec)

1.1 Structure moléculaire du PAN et méthode de préparation

Les polyanilines sont connus depuis plus de cent ans. Cependant, des études récentes [3] sur ce polymère chimiquement flexible ont démontré la présence de phénomènes chimiques et électriques peu communs. Il semble que la conductivité de ce polymère provienne des électrons π conjugués [23] distribués le long de la chaîne principale (backbone). Ils forment des bandes de valence et de conduction qui s'étendent sur toute la molécule à cause de la superposition des orbitales π d'un monomère avec ses voisins. Ces orbitales allongées donnent lieu, en principe, à de hautes mobilités d'électrons le long de la chaîne du polymère [2,3]. Il est de plus possible que ces orbitales π se superposent aux chaînes adjacentes (si la distance inter-chaîne est assez petite), ce qui donnerait une conductivité tridimensionnelle [24].

Mentionnons que les propriétés électriques, magnétiques et optiques du polyaniline (PAN) sont différentes par rapport à celles de polymères bien connus comme le polyacétylène, le polypyrole et le polythiophène selon trois aspects importants [1,11]. D'abord, la chaîne du PAN est constituée alternativement d'anneaux de C_6H_4 et d'atomes d'azote. Ensuite la symétrie de charges n'est plus présente puisque la bande π résultante est initialement remplie de plus que la moitié. Enfin, parmi les trois bases existantes du PAN, c'est-à-dire la base leucoéméraldine (forme réduite), la base éméraldine (oxidée-réduite) et la base pernigraniline (forme oxidée), la forme dite base éméraldine peut passer d'un état isolant (avec σ (295 K) $\approx 10^{-9}$ S/cm) à un état quasi-métallique (σ (295 °C) $\approx 10^0$ S/cm) [11] si des protons sont ajoutés aux atomes d'azote tout en maintenant constant le nombre d'électrons dans la chaîne.

La technique la plus souvent utilisée pour synthétiser le PAN est la polymérisation électrochimique. Elle permet d'utiliser de simples monomères et électrolytes et de produire un polymère de bonne qualité. Dans le cas présent, la base émeraude est chimiquement préparée à partir d'un mélange d'aniline et d'acide chlorhydrique. Cette solution est maintenue entre 273 K et 278 K. Ensuite, une deuxième solution de sulfate d'ammoniac $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est ajoutée goutte à goutte à la première solution, tout en remuant continuellement pendant deux heures. Le précipité de couleur brune obtenu est filtré et séché à l'air. Suite à un traitement à l'ammoniac et à l'eau distillée, le produit final porte le nom de base émeraude. La structure du PAN non dopé est présentée à la figure 1.1.

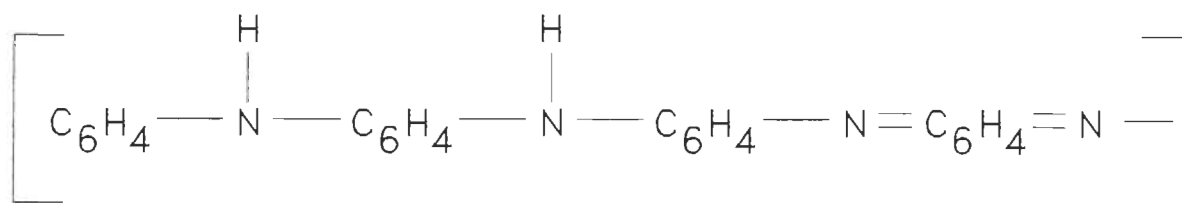


FIGURE 1.1: Structure moléculaire du PAN non dopé (base émeraude).

1.2 Dopage du polyaniline

La technique de polymérisation décrite plus haut permet l'incorporation d'un agent dopant dans le polymère. Par exemple, le cas bien connu du dopage de la base émeraude avec un acide protonique comme l'acide chlorhydrique (HCl) [13], transforme cette base en un sel d'émeraude du polyaniline. Il est à noter que la plupart des études réalisées jusqu'à présent sur l'émeraude ont été faites à partir d'un dopage au HCl, avec un pH approprié.

Bien que le dopage au HCl affiche des propriétés conductrices intéressantes, nous avons plutôt considéré comme agent dopant l'acide phosphorique (H_3PO_4), car il semble que cet acide peut jouer un rôle important dans la modification de la structure du polymère (voir figure 1.2). Dans notre cas, la base émeraude (fig. 1.1) est traitée avec un volume et une concentration connus de H_3PO_4 . Étant donné la propriété électrochromique du PAN, c'est-à-dire qu'il subit un changement de couleur selon le degré d'oxydation, nous savons que la réaction est complète lorsque l'échantillon passe du brun au bleu-noir. Le produit final obtenu est alors le PAN dopé (H_3PO_4). La figure (1.2) présente les deux formes moléculaires possibles du PAN dopé, où les hexagones représentent les anneaux de benzène (C_6H_4).

Les échantillons sous forme de poudre ont été compactés sous une pression de 15 Kpsi afin d'obtenir une forme cylindrique compacte propre aux mesures diélectriques. La tableau (1.2) présente les dimensions géométriques et le dopage des huit échantillons étudiés.

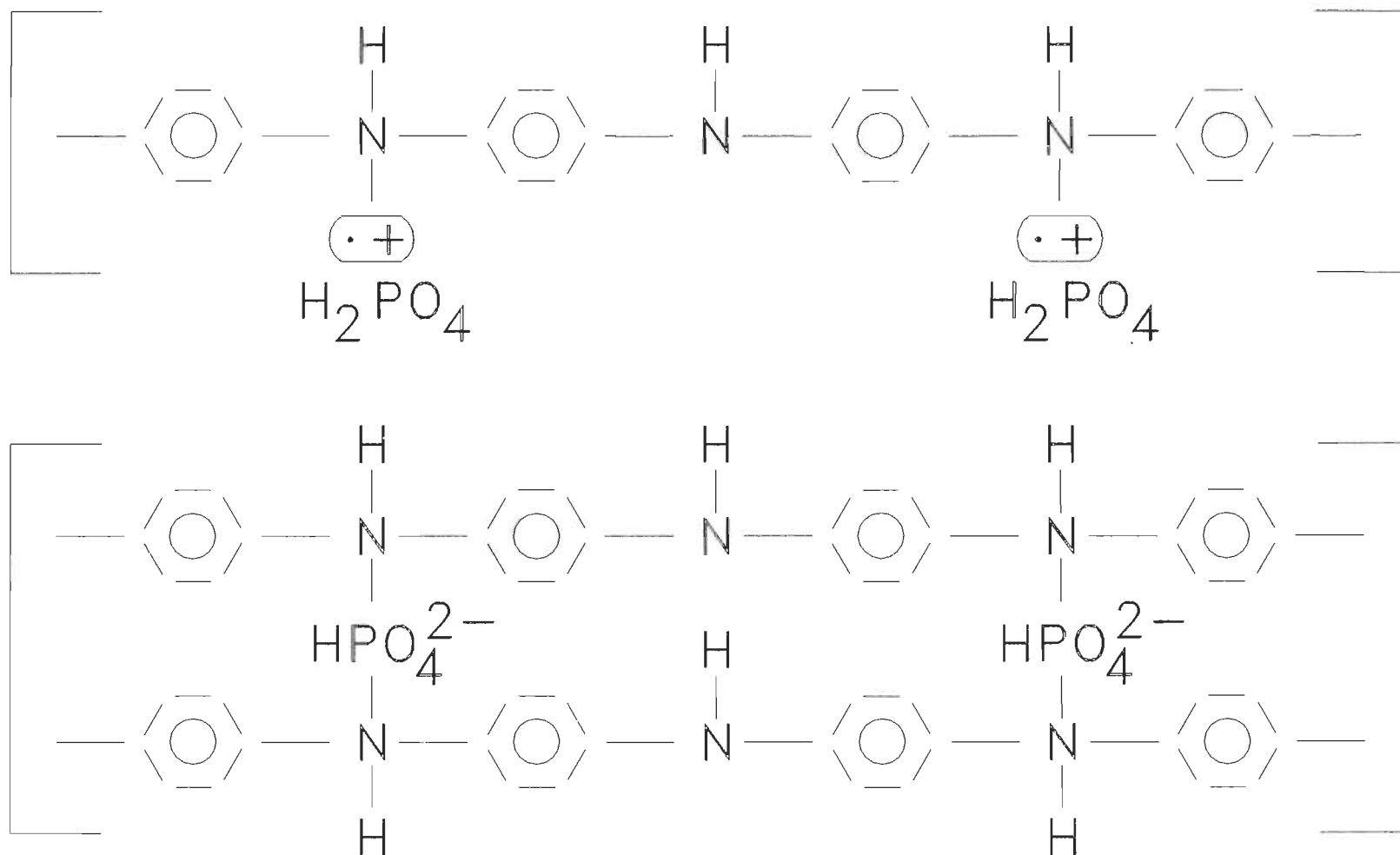


FIGURE 1.2: Les deux structures moléculaires possibles du PAN dopé au H_3PO_4 .

TABLEAU 1.2

Nos échantillons de polyaniline avec leur dopage et leurs dimensions géométriques.

PAN %	Dopage molaire (mole)	Hauteur (mm) ± 0.01	Surface (mm ²) ± 0.01
1	0.09	2.25	220.35
8	0.72	2.17	221.14
10	0.9	2.17	220.88
12	1.08	1.66	219.30
15	1.35	2.16	221.14
16	1.44	1.50	220.09
20	1.80	2.28	128.28
40	3.60	1.56	128.28

L'introduction de porteurs de charge est accomplie par ces réactions redox, qui sont souvent appelées des réactions de dopage, puisqu'elles augmentent la conductivité du polymère de manière analogue au dopage des semi-conducteurs inorganiques. Notons de plus que les charges délocalisées sur la chaîne polymérique sont mobiles, tandis que les ions dopants ne le sont pas [20], et ces charges sont responsables de la conduction électronique. Ainsi ces charges doivent sauter d'une chaîne à l'autre (hopping conduction), tout comme pouvoir voyager le long d'une chaîne pour que la conduction électrique soit possible.

Liste des ouvrages cités dans l'introduction et dans le chapitre I

- 1.- F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, Phys. Rev. B, **39**, 3570(1989).
- 2.- A.G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, M. Halpern, W.-S. Huang, S.-L. Mu, N. L. D. Somarisi, W. Wu et S.I. Yaniger, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **121**, 173(1985).
- 3.- A. J. Epstein, A.G. MacDiarmid, Makromol. Chem., **51**, 217(1991).
- 4.- A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, Synthetic Metals, **41**, 601(1991).
- 5.- A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, Proc. of European Physical Society Industrial Workshop, Science & Applications of Conducting Polymers, Lofthus, Norway, 29-31 May(1990).
- 6.- K. Väkiparta, M. Reghu, M. R. Andersson, Y. Cao, D. Moses et A. J. Heeger, Phys. Rev. B, **47**, 9977(1993).
- 7.- Z. H. Wang, E. Ehrenfreund, A. Ray, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **189**, 263(1990).
- 8.- W. W. Focke, G. E. Wnek et Y. Wei, The Journal of Physical Chemistry, **91**, 5813(1987).
- 9.- J. P. Travers et M. Nechtschein, Synthetic Metals, **21**, 135(1987).
- 10.- H. H. S. Javadi, F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **160**, 225(1988).

- 11.- H. H. S. Javadi, K. R. Cromack, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **39**, 3579(1989).
- 12.- F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **36**, 3475(1987).
- 13.- A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, R. W. Bigelow, H.-S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, W.-S. Huang et A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, **18**, 303(1987).
- 14.- J. M. Ginder, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Solid States Communications*, **63**, 97(1987).
- 15.- N. F. Mott, E. A. Davis, 'Electronic Processes in Non-Crystalline Materials', Sec. Ed., Clarendon Press, Oxford (1979).
- 16.- W. Brenig, G. H. Döhler et H. Heyszenau, *Philosophical Magazine*, **20**, 1093(1972).
- 17.- P. Sheng et J. Klafter, *Phys. Rev. B*, **27**, 2583(1983).
- 18.- N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price et M. Davies, 'Dielectric Properties and Molecular Behavior', Van Nostrand Reinhold Compagny, London (1969).
- 19.- Z. H. Wang, H. H. S. Javadi et A. J. Epstein, *IEEE Microwave Theory and Techniques*, **5**, 79(1991).
- 20.- J. M. Margolis, 'Conductive Polymers and Plastics', Chapman and Hall, London (1989).

- 21.- A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, H.-S. Woo, D. B. Tanner, *Synthetic Metals*, **21**, 63(1987).
- 22.- N. Kumar, S. R. Vadera et P. C. Jana, *Polymer*, **33**, 2424(1992).
- 23.- A. P. Monkman, D. Bloor, G. C. Stevens et J. C. H. Stevens, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1337(1987).
- 24.- Z. H. Wang, C. Li, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1745(1991).

CHAPITRE II

THÉORIE

2.1 Modèle de conduction

2.1.1 Conductivité DC - loi de Mott

L'analyse spectroscopique montre que la plupart des polymères conducteurs sont composés d'entités unidimensionnelles, et les états électroniques dans un système désordonné unidimensionnel (SD - 1D) sont localisés [1]. On entend par "localisé" le fait que chaque fonction d'onde ψ_e est confinée dans une petite région de l'espace, et qu'elle décroît exponentiellement en fonction de la distance comme $e^{-\alpha R}$ avec une énergie quantifiée. Cette forme de localisation a d'abord été reconnue par Anderson [2] qui a montré qu'il est possible d'avoir une densité finie d'états $N(E)$ dans laquelle tous les états sont localisés, même s'il y a superposition entre les fonctions d'onde des états voisins. De plus, si les états sont remplis jusqu'à l'énergie de Fermi (E_f) dans la région où les états sont localisés, la conductivité σ s'annule lorsque la température tend vers zéro (tandis que pour les métaux $\sigma_{dc}(T \rightarrow 0) \neq 0$). Dans un cristal, la condition d'un comportement isolant est la disparition de $N(E)$ à E_f , tandis que dans les matériaux non-cristallins ce même comportement est compatible avec une valeur non-nulle de $N(E_f)$. Les matériaux où

ce comportement est rencontré, les états étant localisés à E_F sont souvent nommés verres de Fermi (Fermi glasses) [3].

Définissons une énergie critique (E_c) qui sépare les énergies pour lesquelles les états sont localisés et non-localisés. Deux mécanismes de conduction sont possibles lorsque l'énergie de Fermi se situe dans la région où les états sont localisés:

i) D'abord, on peut s'attendre à avoir une excitation des électrons à E_c suivant l'équation:

$$\sigma \propto \exp\{-(E_c - E_F) / kT\} \quad (2.1)$$

où k est la constante de Boltzmann. Si on trace le graphique de cette équation selon $\ln \sigma$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite.

ii) On peut aussi avoir une conduction électronique par sauts activés thermiquement près de l'énergie de Fermi, d'un état localisé à un autre.

Lorsque la conduction se comporte par sauts, on peut retrouver à nouveau deux cas possibles: d'une part, si la localisation est forte, c'est-à-dire si $\alpha R \gg 1$ où R est la distance moyenne de l'état localisé le plus près, l'électron va pouvoir sauter à cet état voisin. Ce type de conduction est appelé "Nearest-neighbour hopping" ou "Miller-Abrahams hopping" [4]. D'autre part, si αR est comparable ou plus petit que l'unité, on est en présence d'une conduction de type "Variable-range hopping" où la distance de saut à franchir (R) augmente en fonction d'une baisse en température.

Le comportement de la conduction de type “Variable-range hopping” (VRH) a surtout été étudié par Mott [3,5-6], qui a montré que la conductivité dépend de la température selon l'équation:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left[-(T_0/T)^{1/(d+1)}\right] \quad (2.2)$$

où d décrit la dimensionnalité de la conduction et T_0 est une constante. Ce genre de comportement est observé chez plusieurs matériaux amorphes ou non-cristallins, comme le germanium [7], le silicium [8], certains sels de la famille des tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) [9] etc... De plus, certains auteurs ont déduit ce type de conductivité grâce à un modèle de percolation [10] ou en représentant le système avec par un réseau d'impédances [11]. Les résultats demeurent similaires, à une constante près.

En suivant le raisonnement de Mott, on considère qu'à une température T , un électron va normalement sauter à un site sur une distance plus petite qu'une valeur R qui dépend de la température. Ceci implique qu'il y a $(4\pi/3)(R/a)^3$ sites disponibles, où a est la distance entre deux sites voisins. Cet électron va sauter à un site pour lequel l'énergie d'activation (W) est la plus basse possible, i.e.:

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_f)} \text{ (eV)} \quad (2.3)$$

où $N(E_f)$ est la densité d'état au niveau de Fermi. La distance moyenne de saut (\bar{R}) est:

$$\bar{R} = \frac{\int_0^R r^3 dr}{\int_0^R r^2 dr} = \frac{3R}{4} \quad (2.4)$$

où la probabilité d'un saut (Γ) est, par unité de temps [3,4]:

$$\Gamma = v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \quad (2.5)$$

où v_{ph} est la fréquence des phonons, α est une mesure de la délocalisation de la fonction d'onde d'un état localisé et k la constante de Boltzmann. Si on suppose que v_{ph} varie peu en fonction de R ou T , il faut considérer la valeur maximale de cette quantité, ce qui se produit lorsque:

$$2\alpha = \frac{9}{4\pi R^4 N(E_f) kT} \quad (2.6)$$

ce qui entraîne que la valeur maximale de R est:

$$R = \frac{9^{1/4}}{(8\pi\alpha N(E_f) kT)^{1/4}} \text{ (cm)} \quad (2.7)$$

avec une distance de saut qui vaut $3/4$ de R . La probabilité de saut (v_{ph}) devient alors:

$$v_{ph} = \exp\left(\frac{-T_0}{T^{1/4}}\right) \quad (2.8)$$

avec

$$T_0 = T_{00} \left[\frac{\alpha^3}{kN(E_f)} \right]^{1/4} \quad (2.9)$$

où T_{00} est une constante et où on utilise l'exposant correspondant à $d = 3$ (conductivité tridimensionnelle). On obtient la conductivité [3] en multipliant l'équation (2.8) par le terme $e^2 \bar{R}^2 N(E_f)$, i.e.:

$$\sigma_0 = e^2 \bar{R}^2 N(E_f) v_{ph} \quad (2.10)$$

On verra dans la prochaine section qu'il est possible d'estimer la valeur de la fréquence des phonons v_{PH} à partir de la relation de la conductivité en régime alternatif. La valeur de la constante T_{00} (éq. 2.9) varie considérablement d'un traitement à l'autre, $1.7 < T_{00} < 2.5$ [12,13].

2.1.2 Conductivité AC

Pour une grande variété de matériaux, cristallins et non-cristallins, on observe que la conductivité AC, définie comme:

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_m(\omega) - \sigma_{DC} \quad (2.11)$$

où $\sigma_m(\omega)$ est la conductivité totale mesurée, varie selon la relation empirique suivante:

$$\sigma_{AC}(\omega) = C\omega^s \quad (2.12)$$

où l'exposant s est plus petit que l'unité et où C est une constante généralement peu dépendante de la température [14,15]. Ce comportement est prédit si le matériau contient des dipôles pouvant pointer dans deux ou plusieurs directions différentes, avec des énergies W_1 et W_2 et en un temps de saut (τ) pour passer d'un état

inférieur à un état supérieur. Cette analyse provient surtout de Debye et de Fröhlich [16,17].

Dans l'analyse de Debye, on peut supposer qu'un matériau contient n dipôles par unité de volume, qui peuvent pointer dans deux directions opposées avec des énergies différentes, de sorte que $\Delta W = W_1 - W_2$.

Si le dipôle est incliné selon un angle θ par rapport à la direction du champ électrique E , la polarisation à la fréquence ω est:

$$P = \frac{(nDE \cos^2 \theta / kT)[1 + \exp(\Delta W / kT)]^{-1}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.13)$$

où τ est le temps moyen pour passer de l'état inférieur à l'état supérieur. En prenant la moyenne de $\cos^2 \theta$ dans toutes les directions, on obtient $1/3$. La conductivité (σ) à la fréquence ω devient:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3} \frac{(nD^2 / kT)\{1 + \exp(\Delta W / kT)\}^{-1} \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.14)$$

Si, près de $\Delta W = 0$, il y a NdW dipôles avec ΔW dans la région dW , alors l'intégration sur ΔW donne [3]:

$$\int N\{1 + \exp(\Delta W / kT)\}^{-1} d(\Delta W) \quad (2.15)$$

En supposant que N est assez constant dans la région près de $\Delta W = 0$, cette intégrale devient $nkT(\ln 2)$, donc

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3} \frac{(\ln 2)ND^2 \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.16)$$

Si le processus de relaxation implique que l'électron surmonte une barrière de hauteur U [18], nous obtenons:

$$\frac{1}{\tau} = v_{\text{ph}} \exp\left(\frac{-U}{kT}\right). \quad (2.17)$$

Soit $B(U)dU$ la probabilité que la barrière ait une hauteur entre U et dU , alors en écrivant $d\tau/\tau = dU/kT$, la moyenne de $\omega^2\tau/(1+\omega^2\tau^2)$ devient, si B est constant:

$$kT\omega^2 \int_0^{\infty} B(U)(1 + \omega^2\tau^2)^{-1} d\tau = \frac{1}{2} \pi kTB\omega \quad (2.18)$$

Nous obtenons donc

$$\sigma(\omega) = \left(\frac{\pi}{6}\right)(\ln 2)NBkT\omega \quad (2.19)$$

Ainsi la conductivité σ est proportionnelle à ω et à kT pour des mécanismes qui impliquent une rotation d'un dipôle thermiquement activé.

En appliquant ces concepts à un électron sautant entre deux états localisés séparés d'une distance R l'un de l'autre, on peut écrire comme dans la section précédente que (voir équation 2.5):

$$\frac{1}{\tau} = v_{\text{ph}} \exp(-2\alpha R) \exp\left(\frac{-\Delta W}{kT}\right) \quad (2.20)$$

Le nombre d'électrons qui participent à la conduction est $N(E_f)kT$ par unité de volume. En supposant que seuls des sauts d'énergie près de kT donnent une contribution importante, alors le dernier facteur dans l'équation précédente est de l'ordre de l'unité. Le nombre d'états vacants vers lesquels un électron peut sauter est alors $N(E_f)kT$. Les sauts importants sont ceux pour lesquels $\omega\tau \sim 1$, c'est-à-dire ceux pour lesquels la distance de saut est R , où

$$2\alpha R = \ln\left(\frac{v_{\text{ph}}}{\omega}\right) \quad (2.21)$$

et on peut considérer une région où ΔR est significatif, i.e.

$$2\alpha\Delta R = 1 \quad (2.22)$$

Ainsi, en multipliant par deux pour tenir compte des deux directions de spin, on trouve [3]

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} (\ln 2) e^2 \omega \{N(E_f)\}^2 (kT)^2 \frac{R^2}{kT} 4\pi R^2 \Delta R \quad (2.23)$$

ce qui donne

$$\sigma(\omega) = A \left(\frac{e^2}{\alpha^5}\right) \{N(E_f)\}^2 kT \omega \left\{\ln\left(\frac{V_{ph}}{\omega}\right)\right\}^4 \quad (2.24)$$

où

$$A = \left(\frac{\pi^2}{24}\right) \ln 2 \cong 0.3 \quad (2.25)$$

2.2 Permittivité

2.2.1 Modèle de Cole-Cole

Lorsqu'un matériau est caractérisé par un seul temps de relaxation, la permittivité diélectrique complexe (ϵ^*) est donnée par la relation de Debye [15]

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (2.26)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique, ϵ_∞ est la valeur de la permittivité à très haute fréquence et τ est le temps de relaxation. Lorsque nous considérons un matériau

comme le polyaniline qui possède de longues molécules et une structure désordonnée, on doit s'attendre à une dispersion dans les temps de relaxation. Une des généralisations empiriques de l'équation de Debye est la relation de Cole-Cole [17] qui est donnée par la relation suivante:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}} \quad (2.27)$$

où l'exposant α , qui peut varier entre 0 et 1, est une estimation de l'étendue des temps de relaxation.

En posant que $j^{(1-\alpha)} = e^{j\pi/2} e^{-j\pi\alpha/2} = e^{j\pi(1-\alpha)/2}$ on obtient:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + j^{(1-\alpha)}(\omega\tau)^{(1-\alpha)}} \quad (2.28)$$

i.e.:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + e^{j\pi(1-\alpha)/2}(\omega\tau)^{(1-\alpha)}} \quad (2.29)$$

sachant que $e^{j\theta} = \cos\theta + j\sin\theta$ alors

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \left[\cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha) + j \sin \frac{\pi}{2}(1-\alpha) \right]} \quad (2.30)$$

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha) + j(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{\pi}{2}(1-\alpha)} \quad (2.31)$$

en rationalisant, on trouve que

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha) - j(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{\pi}{2}(1-\alpha) \right]}{\left[1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha) \right]^2 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \sin^2 \frac{\pi}{2}(1-\alpha)} \quad (2.32)$$

or

$$\cos^2 \frac{\pi}{2}(1-\alpha) + \sin^2 \frac{\pi}{2}(1-\alpha) = 1 \quad (2.33)$$

alors le dénominateur devient:

$$1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \sin^2 \frac{\pi}{2}(1-\alpha) \quad (2.34)$$

et on sait que $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$, alors

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha)}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha)} \quad (2.35)$$

qui correspond à la partie réelle et

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{\pi}{2}(1-\alpha)}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha)} \quad (2.36)$$

qui correspond à la partie imaginaire.

En développant la partie réelle, on a:

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1 - (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \quad (2.37)$$

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1/2 \{ (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} - 1 \}}{1/2 \{ 1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \} + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right] \quad (2.38)$$

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1/2 \{ (\omega\tau)^{(1-\alpha)} - (\omega\tau)^{-(1-\alpha)} \}}{1/2 \{ (\omega\tau)^{-(1-\alpha)} + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \} + \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right] \quad (2.39)$$

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\sinh \theta}{\cosh \theta + \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right] \quad (2.40)$$

où $(\omega\tau)^{(1-\alpha)} = \exp \theta$, ou $\theta = (1-\alpha) \ln \omega\tau$

De manière analogue, on obtient la partie imaginaire de la permittivité complexe:

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\cosh \theta + \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right] \quad (2.41)$$

Liste des ouvrages cités dans le chapitre II

- 1.- Z. H. Wang, H. H. S. Javadi, A. Ray, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, Phys. Rev. B, **42**, 5411(1990).
- 2.- P. W. Anderson, Phys. Rev., **109**, 1492(1958).
- 3.- N. F. Mott et E. A. Davis, 'Electronic Process in Non-Crystalline Materials', Seconde édition, Clarendon Press, Oxford (1979).
- 4.- A. Miller et E. Abrahams, Phys. Rev., **120**, 745(1960).
- 5.- J. Kurkijärvi, Phys. Rev. B, **8**, 922(1973).
- 6.- I. G. Austin et N. F. Mott, Advances in Physics, **18**, 41(1969).
- 7.- D. K. Paul et S. S. Mitra, Phys. Rev. Lett., **31**, 1000(1973).
- 8.- K. Nair et S. S. Mitra, Journal of Non-Crystalline Solids, **24**, 1(1977).
- 9.- A. N. Bloch, R. B. Weisman et C. M. Varma, Phys. Rev. Lett., **28**, 753(1972).
- 10.- P. Sheng et J. Klafter, Phys. Rev. B, **27**, 2583(1983).
- 11.- W. Brenig, G. H. Döhler et H. Heyszenau, Phil. Mag., **20**, 1093(1972).
- 12.- V. Ambegaokar, B. I. Halperin et J. S. Langer, Phys. Rev. B, **4**, 2612(1971).
- 13.- C. H. Seager et G. E. Pike, Phys. Rev. B, **10**, 1435(1974).
- 14.- A. R. Long, Advances in Physics, **31**, 553(1982).

- 15.- E. A. Davis et N. F. Mott, *Phil. Mag.*, **22**, 903(1970).
- 16.- N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price et M. Davies, 'Dielectric Properties and Molecular Behavior', Van Nostrand Reinhold Compagny, London (1969).
- 17.- H. Fröhlich, W. Jackson et N. F. Mott, 'Theory of Dielectrics', Seconde édition, Oxford University Press, London (1958).
- 18.- M. Pollak et T. H. Geballe, *Phys. Rev.*, **133**, 1742(1961).

CHAPITRE III

ÉQUIPEMENT EXPÉRIMENTAL

MONTAGE MICRO-ONDE

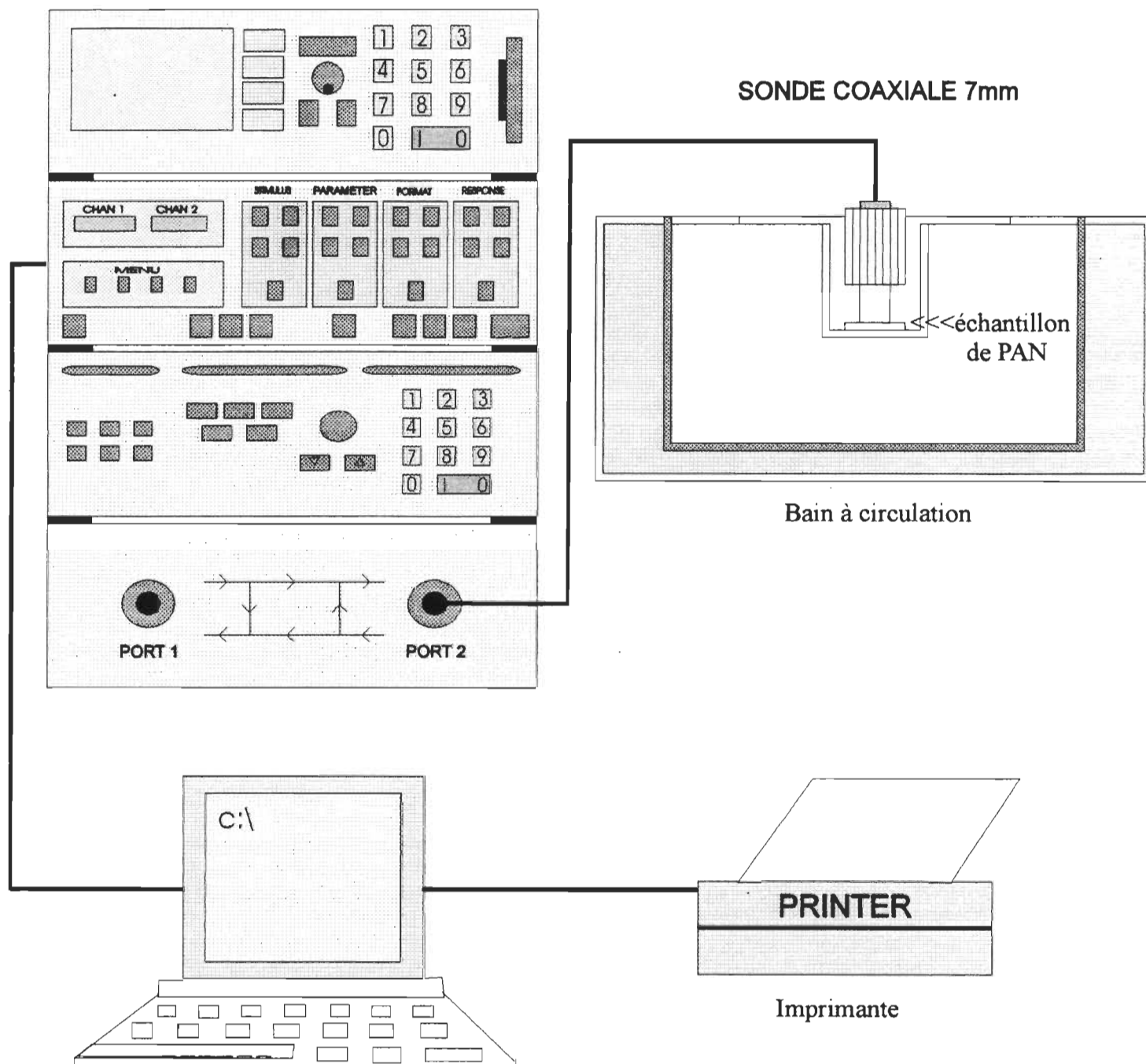
3.1 Description du montage

Les mesures de la permittivité diélectrique et de la conductivité électrique dans la région micro-onde ($45 \text{ MHz} \leq f \leq 5 \text{ GHz}$) sont réalisées à l'aide d'un analyseur de réseaux HP8510B. Une ligne de transmission coaxiale 7 mm coupée à plat est utilisée comme sonde. Celle-ci est placée en contact direct contre l'échantillon de polyaniline à mesurer, (figure 3.1). Pour chaque fréquence, la partie réelle (ϵ') et la partie imaginaire (ϵ'') de la permittivité sont données par la relation bilinéaire suivante (voir éq. 4.10):

$$\epsilon' - j\epsilon'' = \frac{\Gamma A + B}{\Gamma + C} \quad (3.1)$$

où Γ est le coefficient de réflexion complexe mesuré par le système sonde-échantillon, et A, B et C sont des constantes complexes calculées à partir d'une calibration avec trois diélectriques connus (air, méhanol et le mercure). La conductivité électrique AC est calculée à partir de la relation:

$$\sigma_{AC} = \text{Re}\{j\omega\epsilon^*\} = \omega\epsilon'' \quad (3.2)$$



Lors d'une mesure, l'échantillon de polyaniline, sur lequel la sonde coaxiale est appuyée, à l'aide d'une pince et d'un pied statique, est placée dans une cellule en aluminium. Un capteur de pression nous assure que la sonde exerce une pression d'environ 100 kPa sur l'échantillon. La cellule est plongée dans un bain à circulation qui est relié à un bain à température contrôlée (± 0.1 K) (modèle Neslab). La température est variée par étape de 10 K entre 253 K et 303 K.

3.2 Description des principaux éléments du montage

3.2.1 Système de mesure micro-onde

Le système de mesure micro-onde est composé essentiellement de quatre instruments interactifs [1,2]. Le premier élément est un synthétiseur de fréquence (HP8341B) qui fournit un stimulus RF à un ensemble de tests et au DUT (device under test). Le deuxième élément est l'ensemble de tests pour le paramètre-S (HP8516A) avec un câble associé (HP85133) qui nous donnent les plans de référence de mesure qui sont déterminés à partir d'une calibration S_{11} - 1 port (mode réflexion). L'ensemble de tests convertit ensuite le signal de réflexion et le signal de référence (incident) en des fréquences IF séparées de 20 MHz avant de les transmettre au détecteur-IF (HP85102B). Le détecteur-IF constitue la moitié de l'analyseur de réseaux (HP8510B). Il est contrôlé par l'autre moitié, le processeur d'affichage (HP85101), et il est utilisé conjointement avec l'ensemble de tests pour verrouiller la phase des signaux RF. Le détecteur convertit aussi les fréquences IF 20 MHz, reçues de l'ensemble de tests, en des fréquences IF 100 KHz. Il amplifie et il détecte la grandeur et la phase des

signaux de réflexion et de référence en utilisant une paire de cartes de circuits adaptés. Finalement, ces signaux sont digitalisés et envoyés au processeur d'affichage. Le processeur d'affichage (HP85101) est d'abord utilisé pour contrôler les opérations du système, c'est-à-dire qu'il effectue toutes les opérations mathématiques sur les signaux digitalisés venant du détecteur avant de les afficher comme données mesurées. Cet instrument affiche les résultats selon différents formats comme la charte de Smith ou sous forme log-log.

L'analyseur de réseaux est relié à un ordinateur (HP9133). La détermination des trois constantes A, B et C (voir les équations 4.14, 4.15 et 4.16), et la lecture du coefficient de réflexion Γ à chaque fréquence sont accomplies par l'ordinateur relié à l'analyseur de réseaux.

3.2.2 Connecteurs et standards de calibration

Pour la lecture du paramètre S_{11} , on utilise un adaptateur de type SMA 7 mm relié directement au port 1 de l'ensemble de tests, suivi d'un câble semi-rigide (HP85133) et d'un autre câble semi-rigide (Tektronix 015-1023-00). Un adaptateur mâle-mâle relie ensuite la sonde coaxiale au câble précédent, par l'intermédiaire de deux autres adaptateurs, l'un de type APC 7mm-3.5mm et l'autre de type APC 7mm. L'ensemble câble-sonde est retenue solidement en place à l'aide d'une pince et d'un pied statique.

La première calibration est réalisée à l'extrémité de l'adaptateur mâle-mâle où le plan de référence des mesures est établi. Selon la procédure de calibration indiquée dans la section 4.2, on utilise d'abord comme premier standard de

calibration un circuit ouvert (HP1250-1766) et comme deuxième standard un court-circuit (HP1250-1768). Le dernier standard est une charge adaptée HP 909D-mâle. Tous ces standards font parties de l'ensemble de calibration HP 85052A 3.5mm [3].

3.2.3 Système de contrôle de la température

Le contrôle en température ($253 \text{ K} \leq T \leq 303 \text{ K}$) se fait à l'aide d'un bain à température contrôlée de marque Neslab Instrument (RTE-210). Un bain de circulation est relié directement au bain à température contrôlée par un tuyau d'alimentation et un tuyau de retour. Le bain de circulation est constitué de deux parois. La paroi externe est isolée de la paroi interne par une couche de laine minérale. A l'intérieur de la paroi interne, on retrouve la cellule en aluminium qui est plongée dans le liquide refroidissant et dans laquelle on dispose les échantillons de polyaniline. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre digital Cole-Parmer (modèle 8523-00) et d'un thermistor fixé dans le bain de circulation. La précision de lecture de la température est $\pm 0.1 \text{ K}$.

MONTAGE AUDIO

3.3 Description du montage

Les mesures de la permittivité diélectrique et de la conductivité électrique dans la région audio ($20 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$) sont réalisées à l'aide d'un

impédancemètre (HP4284A) et d'une cellule à trois terminaux, (figure 3.2). Un logiciel prend la lecture de 24 fréquences prédéfinies et chaque lecture comprend des données en capacitance et en conductance sur la plage de température $88 \text{ K} \leq T \leq 298 \text{ K}$. Le contrôle en température se fait à partir d'un variac relié à une ceinture chauffante qui entoure la cellule à trois terminaux contenant l'échantillon de polyaniline. Tous les échantillons de polyaniline sont recouverts d'une couche de peinture d'argent (marque GC Electronics) qui agit comme électrode.

3.4 Description des principaux éléments du montage

3.4.1 Impédancemètre

L'impédancemètre utilisé est de marque Hewlett-Packard (modèle HP 4284A) [4]. Les mesures de la capacitance C (farads) et de la conductance G (siemens) sont prises à l'intérieur de l'intervalle maximum de fréquences, $20 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$, couvert par l'appareil. Les mesures sont basées sur le modèle d'un circuit en mode parallèle, et le DUT (device under test) est relié à l'appareil via les quatre terminaux servant à la mesure de la capacitance et de la conductance. Les câbles coaxiaux utilisés (modèle RF Industries) sont munis de connecteurs BNC mâles. L'impédancemètre est équipé d'un connecteur à interface HP-IB relié à l'ordinateur.

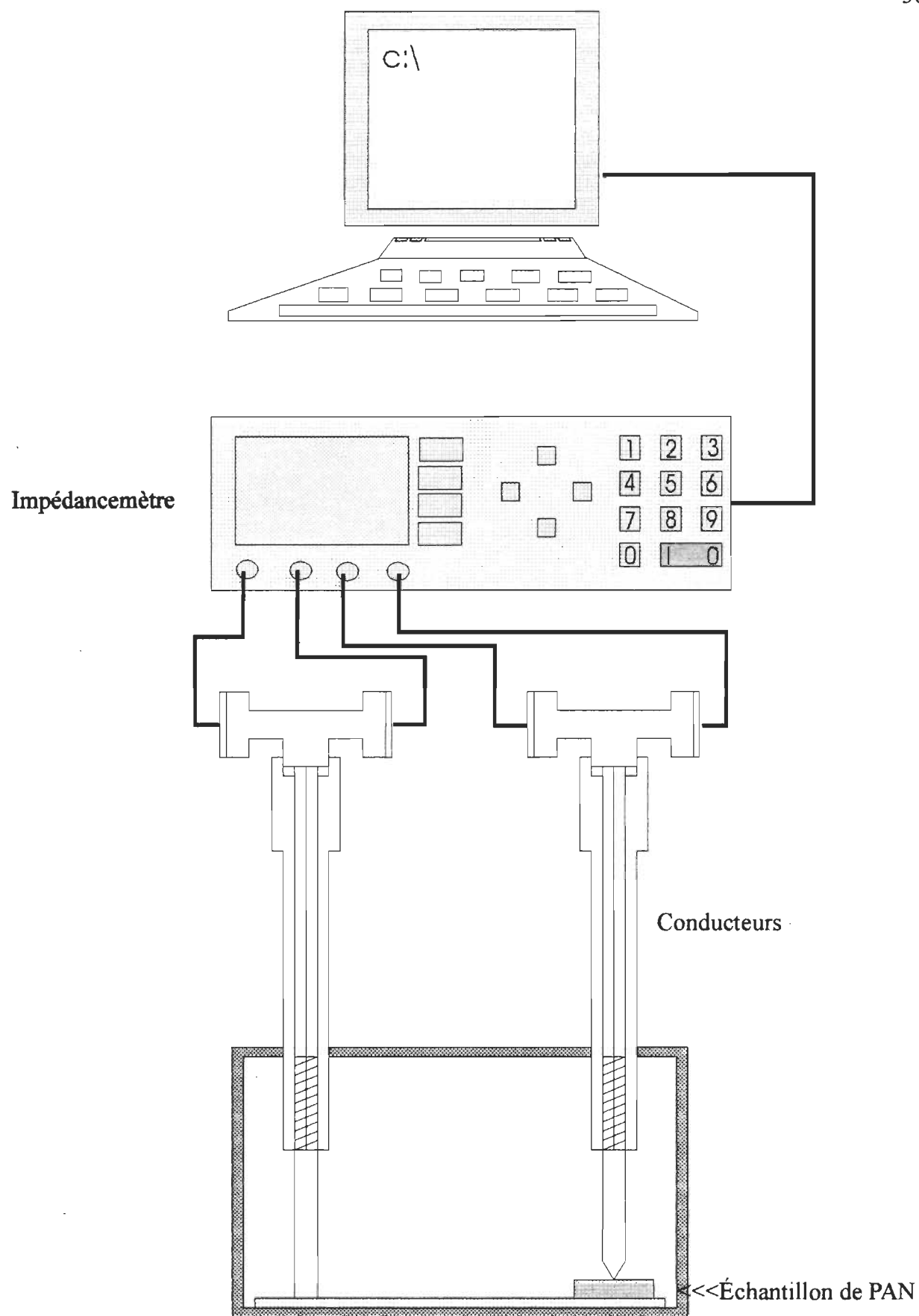


Figure 3.2 : Cellule à trois terminaux

3.4.2 Cellule à trois terminaux

La cellule à trois terminaux utilisée est munie de deux adaptateurs en T (femelle-femelle-femelle) reliés à deux conducteurs. Le contact entre les conducteurs et l'échantillon est réalisé grâce à un système de ressorts qui nous assure d'un bon contact. Une feuille de laiton établit le lien électrique entre les deux conducteurs et l'échantillon, et une autre feuille de mica sert d'isolant électrique entre la cellule et l'échantillon.

3.4.3 Système de contrôle de la température

Le contrôle en température est réalisé à l'aide d'un contrôleur proportionnel de température (marque Oméga) et d'un thermocouple de type K valide dans la région $73 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$. Une ceinture chauffante (Volton 120V-1000W) est relié au contrôleur et celle-ci entoure une cellule en laiton qui contient la cellule à trois terminaux. La cellule et la ceinture sont plongées dans un bain aux parois de styrofoam contenant de l'azote liquide. La température est lue directement sur le contrôleur avec une précision de $\pm 0.5 \text{ K}$.

Liste des ouvrages cités dans le chapitre III

- 1.- Hewlett-Packard, HP 8510 Network Analyser, Operating and Service Manual, 1(1984).
- 2.- Hewlett-Packard, HP 8341A Synthesized Sweeper, Operating Manual, 1(1984).
- 3.- Hewlett-Packard, Product Note 8510-5A, Network Analysis, (1988).
- 4.- Hewlett-Packard, HP 4284A Precision LCR Meter, Operation Manual, (1988).

CHAPITRE IV

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

4.1 Mesures dans la bande audio

4.1.1 Détermination de ε' , ε'' et $\sigma(\omega)$

Les mesures faites dans la bande des radio-fréquences, c'est-à-dire entre 20 Hz et 1 MHz sont réalisées avec l'impédancemètre et la cellule à trois terminaux présentées à la section 3.4. Nos mesures ont porté sur les huit échantillons de polyaniline dopés dont les dimensions géométriques sont données au tableau 1.1. Les équations de travail pour la détermination de la permittivité diélectrique et de la conductivité, à chaque fréquence et pour $88 \text{ K} \leq T \leq 298 \text{ K}$, sont respectivement

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} = \frac{C \times l}{\varepsilon_0 \times A} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{2\pi f \varepsilon_0} \quad (4.2)$$

$$\sigma = \frac{G \times l}{A} \quad (4.3)$$

où C, G, l et A sont respectivement la capacitance, la conductance, la hauteur et la surface de l'échantillon. La fréquence f est lue directement sur l'impédancemètre.

La capacitance C_0 correspond au volume libre entre les électrodes, c'est-à-dire en l'absence de l'échantillon.

4.2 Mesures dans la bande micro-onde

4.2.1 Méthode de calibration de l'analyseur de réseaux

La technique de calibration transfère la précision des standards à la mesure du dispositif (échantillon). Etant donné que la réponse des standards est connue avec une très bonne précision, l'analyseur de réseaux peut mesurer quelques standards et utiliser les résultats de ces mesures pour envoyer les données à des algorithmes de correction qui traitent les données mesurées du dispositif.

Les incertitudes de mesures de l'analyseur peuvent être séparées en deux catégories, soient les erreurs fortuites et les erreurs systématiques [1]. Heureusement, dans la plupart des mesures micro-onde, les erreurs systématiques sont celles qui produisent le plus d'incertitude et elles sont principalement dues aux mauvaises adaptations entre les câbles, les adapteurs et la sonde coaxiale. L'analyseur de réseaux suit un modèle d'erreur 1-port pour corriger les erreurs de mesure de réflexion. La procédure de calibration vectorielle pour la correction du paramètre S_{11} (en mode réflexion), accompagnée de la méthode de calcul du modèle d'erreur 1-port sont décrites en détails dans le volume 1 du manuel d'instructions HP8510. En fait, la technique de calibration de l'appareil est relativement simple avec l'utilisation de trois standards de calibration connus comme le circuit ouvert, le court-circuit et la charge adaptée [2]. Le plan de référence pour les mesures calculé à partir de cette calibration, se trouve entre l'adapteur mâle-mâle et la sonde coaxiale.

4.2.2 Calibration du système câble-sonde et calcul des trois constantes de calibration

Soit une impédance Z placée au bout d'une ligne de transmission d'impédance Z_0 . Supposons un point A situé au bout de la ligne de transmission où le coefficient de réflexion (Γ_A) est

$$\Gamma_A = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad (4.3)$$

Cependant, l'analyseur ne mesure pas le coefficient de réflexion au point A, mais plutôt en un point O situé quelque part dans l'appareil. Supposant que la ligne de transmission et les autres éléments du circuit entre les points O et A soient tous passifs, on peut prouver qu'il existe une relation bilinéaire entre Γ_m (le coefficient de réflexion mesuré) et Γ_A (le coefficient de réflexion réel) [3], i.e.

$$\Gamma_m = \frac{a\Gamma_a + b}{\Gamma_a + c} \quad (4.4)$$

Il existe aussi une relation bilinéaire entre Z et Γ_m , soit

$$Z = \frac{A'\Gamma_m + B'}{\Gamma_m + C'} \quad (4.5)$$

On peut connaître A' , B' et C' (qui sont des coefficients complexes) en calibrant avec trois impédances connues. Un ensemble d'impédances particulièrement pratique et d'utilisation courante pour accomplir cette tâche comprend un court-circuit ($Z = 0$), un circuit ouvert ($Z = \infty$) et une impédance adaptée ($Z = Z_0$).

Supposons maintenant que l'impédance Z soit l'impédance d'une sonde conçue pour mesurer les propriétés diélectriques des matériaux. Dans le cas qui nous intéresse, il s'agit d'une ligne coaxiale coupée perpendiculairement à son axe et dont l'extrémité est posée à plat sur le matériau que l'on veut étudier. L'impédance de cette sonde est donc une fonction de la permittivité diélectrique complexe du matériel avec lequel elle est en contact

$$Z = Z(\varepsilon) \quad (4.6)$$

En fait, dans le cas de la sonde mentionnée plus haut, on peut modéliser son impédance sur celle d'une ligne coaxiale de longueur L terminée par un circuit ouvert et ayant un diélectrique de permittivité ε entre ses électrodes [4]

$$Z = \frac{Z_0}{\sqrt{\varepsilon}} \coth \theta \sqrt{\varepsilon} \quad (4.7)$$

où

$$\theta = L \left(\alpha + \frac{j\omega}{c} \right) \quad (4.8)$$

et où α est l'atténuation par unité de longueur, ω est la fréquence et c la vitesse de la lumière. Si on suppose que l'atténuation est petite et pour des fréquences telles que $\omega L/c \ll 1$, on peut écrire

$$Z \approx \frac{Z_0}{\sqrt{\varepsilon}} \left(\frac{1}{\theta \sqrt{\varepsilon}} + \frac{\theta \sqrt{\varepsilon}}{3} \right) \approx \frac{Z_0}{\theta \varepsilon} + \frac{Z_0 \theta}{3} \quad (4.9)$$

Si l'on substitue l'équation (4.9) dans (4.5), on obtient encore une relation bilinéaire entre ε et Γ_m , i.e.

$$\varepsilon^* = \frac{A\Gamma_m + B}{\Gamma_m + C} \quad (4.10)$$

où A, B et C sont des coefficients complexes. On peut connaître ces coefficients (i.e. faire la calibration de la sonde), en mesurant le coefficient de réflexion provenant de trois diélectriques connus, ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_3 . Dans ce cas on aura

$$\epsilon_1 = \frac{A\Gamma_{m1} + B}{\Gamma_{m1} + C} \quad (4.11)$$

$$\epsilon_2 = \frac{A\Gamma_{m2} + B}{\Gamma_{m2} + C} \quad (4.12)$$

$$\epsilon_3 = \frac{A\Gamma_{m3} + B}{\Gamma_{m3} + C} \quad (4.13)$$

de là, on trouve

$$A = \frac{\Gamma_{m1}\epsilon_1(\epsilon_2 - \epsilon_3) + \Gamma_{m2}\epsilon_2(\epsilon_3 - \epsilon_1) + \Gamma_{m3}\epsilon_3(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\Gamma_{m1}(\epsilon_2 - \epsilon_3) + \Gamma_{m2}(\epsilon_3 - \epsilon_1) + \Gamma_{m3}(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (4.14)$$

$$B = \frac{\Gamma_{m2}\Gamma_{m3}\epsilon_1(\epsilon_2 - \epsilon_3) + \Gamma_{m1}\Gamma_{m3}\epsilon_2(\epsilon_3 - \epsilon_1) + \Gamma_{m1}\Gamma_{m2}\epsilon_3(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\Gamma_{m1}(\epsilon_2 - \epsilon_3) + \Gamma_{m2}(\epsilon_3 - \epsilon_1) + \Gamma_{m3}(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (4.15)$$

$$C = \frac{\Gamma_{m2}\Gamma_{m3}(\epsilon_2 - \epsilon_3) + \Gamma_{m1}\Gamma_{m3}(\epsilon_3 - \epsilon_1) + \Gamma_{m1}\Gamma_{m2}(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\Gamma_{m1}(\epsilon_2 - \epsilon_3) + \Gamma_{m2}(\epsilon_3 - \epsilon_1) + \Gamma_{m3}(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (4.16)$$

Pour simplifier les calculs, un des échantillons choisis peut être un métal, comme du mercure par exemple. Si l'on pose $\epsilon_1 = \infty$, on aura

$$A = \frac{\Gamma_{m1}(\epsilon_2 - \epsilon_3) - \Gamma_{m2}\epsilon_2 + \Gamma_{m3}\epsilon_3}{\Gamma_{m3} - \Gamma_{m2}} \quad (4.17)$$

$$B = \frac{\Gamma_{m2}\Gamma_{m3}(\epsilon_2 - \epsilon_3) - \Gamma_{m1}\Gamma_{m3}\epsilon_2 + \Gamma_{m1}\Gamma_{m2}\epsilon_3}{\Gamma_{m3} - \Gamma_{m2}} \quad (4.18)$$

$$C = -\Gamma_{m1} \quad (4.19)$$

Ces constantes de calibration sont déterminées à partir de trois diélectriques connus, soient le méthanol, le mercure et l'air [5], et ce à la température de la pièce et pour la plage de fréquence $0.045 \text{ GHz} \leq f \leq 5 \text{ GHz}$.

Liste des ouvrages cités dans le chapitre IV

- 1.- Hewlett-Packard, HP 8510 Network Analyser, Operating and Service Manual, 1(1984).
- 2.- Hewlett-Packard, Product Note 8510-12, Millimeter-Wave Measurements, (1987).
- 3.- A. E. Bailey, 'Microwave Measurements', Seconde édition, Peter Peregrinus Ltd, London (1989).
- 4.- R. Chahine et T. K. Bose, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, **32**, 360(1983).
- 5.- R. C. Weast, 'Handbook of Physical Constants', The Chemical Rubber Co., Cleveland (1969).

CHAPITRE V

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

INTRODUCTION

Nous présentons ici les résultats expérimentaux de la permittivité diélectrique et de la conductivité électrique dans les bandes de fréquences audio et micro-onde pour les huit échantillons de polyaniline. D'abord, pour les fréquences $20 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$, nous montrons le comportement de la partie réelle de la permittivité (ϵ'), de la partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') et de la conductivité électrique (σ) pour cinq températures dans l'intervalle $88 \text{ K} \leq T \leq 298 \text{ K}$. Les résultats de la conductivité mesurée à 20 Hz en fonction de la température sont aussi présentés par étape de 5 K. Les valeurs de ϵ' et de ϵ'' sont calculées selon les équations (4.1) et (4.2).

Dans la bande micro-onde, $50 \text{ MHz} \leq f \leq 5 \text{ GHz}$, nous présentons les résultats de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour $253 \text{ K} < T < 303 \text{ K}$. Nous présentons également la dépendance de la conductivité AC sur la fréquence. Les valeurs de σ_{AC} sont déterminées à partir de la partie imaginaire de la permittivité complexe et elles sont calculées à partir de l'éq. (3.2), tandis que ϵ' est calculée selon l'éq.(4.10). Toutes les mesures furent prises en augmentant la température par incrément de 10 K.

5.1 Détermination de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique dans la bande audio

5.1.1 Dépendance de la conductivité en fonction de la fréquence

La conductivité est calculée selon l'équation (4.3). Les figures 5.1 à 5.8 montrent le comportement de $\sigma(\omega)$ en fonction de la fréquence pour différentes températures. On remarque que, pour les fréquences inférieures à 1 kHz, il n'y a aucune variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour tous les échantillons, c'est-à-dire que, pour ces fréquences, toute composante AC de la conductivité est négligeable. Nous pouvons considérer la conductivité à 20 Hz comme étant la conductivité DC, i.e. $\sigma(\omega = 20 \text{ Hz}) \approx \sigma_{\text{DC}}$, où l'incertitude systématique est de l'ordre de 10^{-4} mS/cm. Ces valeurs de σ_{DC} (voir appendice A) sont utilisées pour l'étude de l'équation de Mott que nous examinons dans la section suivante.

5.1.2 Dépendance de σ_{DC} en fonction de la température: étude de la relation de Mott

L'équation de Mott que nous avons décrite dans la section 2.1.1 s'écrit comme suit

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (5.1)$$

où les constantes σ_0 et T_0 sont [1-3]

$$\sigma_0 = e^2 \bar{R}^2 v_{ph} N(E_f) \quad (5.2)$$

et

$$T_0 = \lambda \alpha^3 / k N(E_f) \quad (5.3)$$

Rappelons que e est la charge électronique, \bar{R} la distance moyenne de saut, v_{PH} est la fréquence des phonons, $N(E_f)$ est la densité d'états à l'énergie de Fermi, α est le facteur de délocalisation de la fonction d'onde, k la constante de Boltzmann et λ une constante variant autour de 18.1 [4-5].

En appliquant le logarithme sur chaque membre de l'équation (5.1) on obtient

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \quad (5.4)$$

Les figures 5.9 à 5.16 représentent l'éq. (5.4) à partir des graphiques de $\ln(\sigma\sqrt{T})$ en fonction de $T^{-0.25}$. Les points représentent les valeurs mesurées et la ligne en trait plein décrit l'ajustage de l'équation (5.4), où l'exposant 1/4 décrit le mieux l'allure de la courbe. L'intercepte donne $\sigma_0\sqrt{T}$ et la pente fournit T_0 . La table 5.1 donne les valeurs de $\sigma_0\sqrt{T}$ et de T_0 avec les incertitudes déterminées avec trois déviations standards.

TABLEAU 5.1

Evaluation de la pente et de l'intercepte de l'équation (5.4).

	1 %	8 %	10 %	12 %	15 %	16 %	20 %	40 %
$\sigma_0 \sqrt{T} \times 10^3$ (S*K ^{1/2} /cm)	0.759 ± 0.067	13.8 ± 1.0	12.7 ± 0.9	18.4 ± 1.3	23.3 ± 2.2	11.1 ± 0.9	9.92 ± 0.10	5.61 ± 0.59
$T_0 \times 10^7$ (K)	3.64 ± 0.06	4.71 ± 0.06	4.19 ± 0.06	3.92 ± 0.05	3.62 ± 0.06	3.38 ± 0.05	2.69 ± 0.05	3.54 ± 0.07

5.1.2.1 Evaluation de la densité d'états et du facteur de délocalisation

Il est possible d'estimer, à l'aide des valeurs calculées de σ_0 et de T_0 la densité d'états au niveau de Fermi, $N(E_f)$, et le facteur de délocalisation de la fonction d'onde, α . En posant que $R \approx \bar{R}$ et substituant l'équation (2.7) dans l'éq. (5.2) on obtient:

$$\sigma_0 = e^2 \left[\frac{9}{8\pi\alpha k T N(E_f)} \right]^{1/2} v_{ph} N(E_f) \quad (5.5)$$

$$\sigma_0^2 T = A^2 \left[\frac{N(E_f)}{\alpha} \right] \quad (5.6)$$

où $A = 3e^2 v_{ph} / (8\pi k)^{1/2}$.

En substituant pour $N(E_f)$ l'éq. (5.3) dans l'éq. (5.6) et en isolant α on obtient:

$$\alpha = \left(\frac{21.22 \times 10^{13}}{v_{ph}} \right) \left[(\sigma_0 \sqrt{T}) \sqrt{T_0} \right] \text{ cm}^{-1} \quad (5.7)$$

avec $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Il en va de même pour le calcul de $N(E_f)$. En substituant pour α l'éq. (5.3) dans l'éq. (5.6) et en isolant $N(E_f)$ on trouve [6-8]

$$N(E_f) = \left(\frac{1.996 \times 10^{48}}{v_{ph}^3} \right) \left[(\sigma_0 \sqrt{T})^3 \sqrt{T_0} \right] \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1} \quad (5.8)$$

Le tableau 5.2 présente les valeurs calculées de α et de $N(E_f)$ à partir des équations (5.7) et (5.8) respectivement, accompagnées d'une estimation de la distance de saut R (éq. 2.7) et de l'énergie moyenne de saut W (éq. 2.3). Le produit αR (qui est proche de l'unité) montre que la condition de la conduction par sauts ("VRH") est respectée pour tous les échantillons, voir la section 2.1.1 de la théorie. Le calcul et la valeur de $v_{PH} = (6.92 \pm 0.76) \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ sont démontrées à la section 5.2.2.1.

TABLEAU 5.2

Valeurs calculées du facteur de délocalisation, de la densité d'états, de la distance de saut, de l'énergie de saut et de la condition de Mott.

	1 %	8 %	10 %	12 %	15 %	16 %	20 %	40 %
$\alpha \times 10^{10}$ (cm^{-1})	0.0014±0.0002	0.029±0.004	0.025±0.003	0.035±0.005	0.042±0.006	0.019±0.003	0.015±0.002	0.010±0.002
$N(E_f)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	(1.58±0.68) $\times 10^{19}$	(1.09±0.45) $\times 10^{23}$	(8.03±2.86) $\times 10^{22}$	(2.34±0.99) $\times 10^{23}$	(4.61±1.92) $\times 10^{23}$	(4.81±2.18) $\times 10^{22}$	(3.06±1.16) $\times 10^{22}$	(6.36±3.67) $\times 10^{21}$
$R \times 10^{-10}$ (cm)	5948.5±674.2	305.8±33.2	342.0±32.1	240.5±26.8	193.3±21.2	413.0±49.3	489.4±48.8	807.6±123.0
W (eV)	0.071±0.039	0.076±0.040	0.074±0.034	0.073±0.039	0.072±0.038	0.071±0.040	0.067±0.032	0.071±0.049
αR	8.33±1.51	8.88±1.55	8.62±1.31	8.50±1.53	8.31±1.47	8.17±1.57	7.72±1.24	8.27±2.04

5.1.3 Dépendance de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence

La partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe ont été calculées grâce aux équations (4.1) et (4.2) respectivement. Les figures 5.17 à 5.32 montrent le comportement de ε' et de ε'' en fonction de la fréquence pour quelques températures. La ligne en trait plein sur chaque graphique représente l'ajustage de la partie réelle et de la partie imaginaire selon les équations (2.40) et (2.41) [9]

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2} \left[1 - \frac{\sinh[(1 - \alpha) \ln \omega \tau]}{\cosh[(1 - \alpha) \ln \omega \tau] + \sin(\pi\alpha/2)} \right] \quad (5.9)$$

et

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2} \left[\frac{\cos(\pi\alpha/2)}{\cosh[(1 - \alpha) \ln \omega \tau] + \sin(\pi\alpha/2)} \right] \quad (5.10)$$

Les valeurs mesurées de la permittivité complexe sont présentées à l'appendice B. Les tableaux 5.3 et 5.4 présentent les valeurs ajustées de ε_0 , de ε_{∞} , le temps de relaxation τ et l'exposant α pour tous les échantillons. Les incertitudes sont évaluées selon la méthode des moindres carrés non-linéaires grâce au logiciel Sigma Plot de Jandel Scientific [10].

TABLEAU 5.3

Valeurs ajustées de la permittivité à la fréquence “zéro” (ϵ_0) et à “l’infini” (ϵ_∞), du temps de relaxation (τ) et de l’exposant (α) selon l’équation (5.9).

		T = 88 K	T = 128 K	T = 168 K	T = 208 K	T = 248 K
1 %	$\epsilon_0 =$	290 ± 14	271 ± 4	264 ± 4	252 ± 3	254 ± 3
	$\epsilon_\infty =$	12.0 ± 0.9	15.4 ± 1.3	15.4 ± 3.7	17.7 ± 5.3	17 ± 8
	$\tau(\mu\text{s}) =$	214 ± 32	31.8 ± 1.3	7.95 ± 0.43	2.68 ± 0.17	1.23 ± 0.10
	$\alpha =$	$0.445 \pm .014$	$0.395 \pm .012$	$0.387 \pm .021$	$0.345 \pm .024$	$0.306 \pm .028$
8 %	$\epsilon_0 =$	285 ± 5	295 ± 2	322 ± 1	355 ± 1	372 ± 1
	$\epsilon_\infty =$	19.6 ± 1.8	31.8 ± 1.6	35.7 ± 1.4	28.6 ± 3.8	12.9 ± 3.6
	$\tau(\mu\text{s}) =$	83.7 ± 4.5	$9.11 \pm .21$	2.56 ± 0.03	$0.97 \pm .02$	0.45 ± 0.07
	$\alpha =$	$0.327 \pm .018$	$0.172 \pm .012$	$0.112 \pm .007$	$0.108 \pm .012$	$0.097 \pm .007$
10 %	$\epsilon_0 =$	1035 ± 15	1421 ± 3	1836 ± 6	2255 ± 6	2585 ± 12
	$\epsilon_\infty =$	35.5 ± 3.4	45 ± 2	39 ± 6	13 ± 9	0
	$\tau(\mu\text{s}) =$	79.2 ± 2.2	$9.16 \pm .04$	2.45 ± 0.02	$0.922 \pm .006$	$0.474 \pm .013$
	$\alpha =$	$0.104 \pm .012$	$0.046 \pm .003$	$0.038 \pm .006$	$0.035 \pm .010$	$0.031 \pm .016$
12 %	$\epsilon_0 =$	248 ± 4	188 ± 2	150 ± 1		
	$\epsilon_\infty =$	7 ± 2	8 ± 6	5 ± 11		
	$\tau(\mu\text{s}) =$	23.6 ± 1.4	1.17 ± 0.10	$0.215 \pm .036$		
	$\alpha =$	$0.551 \pm .011$	$0.476 \pm .021$	$0.344 \pm .023$		
15 %	$\epsilon_0 =$	146 ± 1	137 ± 1	111 ± 1		
	$\epsilon_\infty =$	17.4 ± 1.4	31.3 ± 4.4	37 ± 3		
	$\tau(\mu\text{s}) =$	4.14 ± 0.12	$0.716 \pm .065$	$.267 \pm .014$		
	$\alpha =$	$0.432 \pm .011$	$0.292 \pm .029$	$0.042 \pm .016$		
16 %	$\epsilon_0 =$	487 ± 3	673 ± 2	906 ± 2	999 ± 3	
	$\epsilon_\infty =$	33.7 ± 2.0	48 ± 2	46 ± 3	0	
	$\tau(\mu\text{s}) =$	18.2 ± 0.4	2.57 ± 0.02	$0.871 \pm .005$	$0.381 \pm .003$	
	$\alpha =$	$0.228 \pm .010$	$0.129 \pm .005$	$0.085 \pm .004$	$0.043 \pm .004$	
20 %	$\epsilon_0 =$	3242 ± 16	3555 ± 17	3883 ± 25	3852 ± 19	4004 ± 11
	$\epsilon_\infty =$	19.9 ± 4.7	16 ± 14	0	1 ± 42	0
	$\tau(\mu\text{s}) =$	$83.9 \pm .9$	$8.70 \pm .12$	$2.50 \pm .03$	$0.924 \pm .019$	$0.461 \pm .009$
	$\alpha =$	$0.129 \pm .005$	$0.111 \pm .008$	$0.121 \pm .009$	$0.114 \pm .013$	$0.097 \pm .008$
40 %	$\epsilon_0 =$	931 ± 6	1061 ± 3	1136 ± 4	883 ± 9	
	$\epsilon_\infty =$	46 ± 6	48 ± 5	83 ± 2	49 ± 9	
	$\tau(\mu\text{s}) =$	$7.08 \pm .16$	$1.56 \pm .02$	0.49 ± 0.01	$0.21 \pm .02$	
	$\alpha =$	$0.176 \pm .012$	$0.159 \pm .006$	$0.099 \pm .012$	0	

TABLEAU 5.4

Valeurs ajustées de la permittivité à la fréquence “zéro” (ϵ_0) et à “l’infini” (ϵ_∞), du temps de relaxation (τ) et de l’exposant (α), selon l’équation (5.10).

		T = 88 K	T = 128 K	T = 168 K	T = 208 K	T = 248 K
1 %	$\epsilon_0 =$	282 ± 109	244 ± 99	345 ± 72	372 ± 50	372 ± 51
	$\epsilon_\infty =$	139 ± 109	227 ± 99	330 ± 72	356 ± 50	356 ± 51
	$\tau(\mu s) =$	6370 ± 1510	13.6 ± 1.8	$3.58 \pm .37$	$1.60 \pm .14$	$0.82 \pm .05$
	$\alpha =$	$0.477 \pm .012$	$0.340 \pm .039$	$0.243 \pm .047$	$0.238 \pm .045$	$0.149 \pm .044$
8 %	$\epsilon_0 =$	161 ± 121	106 ± 113	108 ± 72	109 ± 67	
	$\epsilon_\infty =$	145 ± 121	89 ± 113	87 ± 72	86 ± 67	
	$\tau(\mu s) =$	33.5 ± 6.3	$5.21 \pm .73$	$1.85 \pm .13$	$0.70 \pm .03$	
	$\alpha =$	$0.285 \pm .070$	$0.168 \pm .069$	$0.100 \pm .042$	$0.023 \pm .039$	
10 %	$\epsilon_0 =$	305 ± 117	330 ± 109	353 ± 109	376 ± 285	
	$\epsilon_\infty =$	230 ± 117	220 ± 109	197 ± 109	174 ± 285	
	$\tau(\mu s) =$	64.0 ± 2.8	$7.60 \pm .27$	2.17 ± 0.06	$0.08 \pm .02$	
	$\alpha =$	$0.053 \pm .026$	0	0	0	
12 %	$\epsilon_0 =$	306 ± 29	304 ± 37	253 ± 83		
	$\epsilon_\infty =$	294 ± 29	296 ± 37	247 ± 83		
	$\tau(\mu s) =$	$4.06 \pm .38$	$0.38 \pm .04$	$0.15 \pm .12$		
	$\alpha =$	$0.395 \pm .030$	$0.138 \pm .090$	0		
15 %	$\epsilon_0 =$	85 ± 108				
	$\epsilon_\infty =$	78 ± 108				
	$\tau(\mu s) =$	$0.94 \pm .11$				
	$\alpha =$	$0.311 \pm .061$				
16 %	$\epsilon_0 =$	235 ± 109	240 ± 102	250 ± 281	260 ± 109	
	$\epsilon_\infty =$	199 ± 109	193 ± 102	183 ± 281	173 ± 109	
	$\tau(\mu s) =$	14.3 ± 1.9	$7.84 \pm .39$	$0.68 \pm .04$	$0.31 \pm .02$	
	$\alpha =$	$0.285 \pm .038$	$0.118 \pm .024$	$0.005 \pm .046$	0	
20 %	$\epsilon_0 =$	1722 ± 326	1908 ± 1000	1924 ± 1110	1927 ± 855	1938 ± 1000
	$\epsilon_\infty =$	1428 ± 326	1592 ± 1000	1576 ± 1110	1573 ± 855	1562 ± 1000
	$\tau(\mu s) =$	77.7 ± 1.3	$7.86 \pm .29$	$2.24 \pm .09$	$0.84 \pm .03$	$0.41 \pm .02$
	$\alpha =$	$0.101 \pm .008$	$0.069 \pm .022$	$0.078 \pm .023$	$0.094 \pm .027$	$0.084 \pm .034$
40 %	$\epsilon_0 =$	∞	139 ± 28	112 ± 33		
	$\epsilon_\infty =$	0	61 ± 28	28 ± 33		
	$\tau(\mu s) =$	7750 ± 2520	$1.10 \pm .06$	0.36 ± 0.03		
	$\alpha =$	$0.214 \pm .019$	$0.107 \pm .042$	0		

5.2 Détermination de la permittivité complexe et de la conductivité dans la bande micro-onde

5.2.1 Comportement de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence

Le calcul de ϵ' se fait à partir de l'équation (4.10). Les graphiques 5.33 à 5.38 illustrent la variation de ϵ' en fonction de la fréquence ($50 \text{ MHz} < f < 5 \text{ GHz}$) pour tous les échantillons à six températures ($253 \text{ K} < T < 303 \text{ K}$).

5.2.2 Comportement de la conductivité en fonction de la fréquence

Le calcul de $\sigma_{AC}(\omega)$ suit la relation (2.11) où la conductivité DC, c'est-à-dire celle mesurée à 20 Hz (voir appendice A), est soustraite de la conductivité totale mesurée $\sigma_m(\omega)$ pour les fréquences $50 \text{ MHz} < f < 5 \text{ GHz}$. Le graphique 5.39 illustre la variation de $\sigma_{AC}(\omega)$ en fonction de la fréquence pour le PAN dopé à 1% selon la relation [10-12]

$$\sigma_{AC}(\omega) = C\omega^s \quad (5.11)$$

L'exposant s est déterminé à partir de la région linéaire de la courbe qui se situe environ entre 0.120 GHz et 0.995 GHz pour toutes les températures mesurées. Le tableau 5.5 présente les valeurs calculées de σ_{DC} et de $\sigma_m(\omega)$ qui représente la conductivité totale mesurée à $f = 0.120 \text{ GHz}$. On peut voir que le PAN 1% est le seul échantillon, avec le PAN 40%, où la différence entre σ_{DC} et

$\sigma_m(\omega)$ demeure appréciable à toutes les températures, tandis que pour les autres échantillons on a une différence relativement petite et même négative, le calcul de s devenant difficile voire même impossible. Le tableau 5.6 donne les valeurs de s du PAN 1% pour $253 \text{ K} < T < 293 \text{ K}$ et l'incertitude évaluée correspond à trois déviations standards.

5.2.2.1 Calcul de la fréquence des phonons

Comme nous venons de le voir, la dépendance en fréquence prédit par l'équation (2.24) peut s'écrire comme $\sigma(\omega) \propto \omega^S$ [1]. Un graphique de $\ln\sigma(\omega)$ versus $\ln\omega$ est donc approximativement linéaire avec la pente s qui est donné par

$$s = \frac{d[\ln\{\omega \ln^4(v_{\text{ph}} / \omega)\}]}{d(\ln \omega)} \quad (5.12)$$

c'est-à-dire

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(v_{\text{ph}} / \omega)} \quad (5.13)$$

donc

$$v_{\text{ph}} = 2\pi f \left[\exp\left(\frac{4}{1-s}\right) \right] \quad (5.14)$$

Du tableau 5.6, si nous prenons $s \approx 0.6$ et si nous choisissons comme fréquence intermédiaire $f = 0.5 \text{ GHz}$, on peut obtenir aisément une estimation de $v_{\text{PH}} \approx (6.92 \pm 0.76) \times 10^{13} \text{ Hz}$. De manière théorique, la fréquence de Debye des

phonons est souvent déduite de la température de Debye (Θ_D) qui dépend du nombre de cellules unités par unité de volume N/V , et varie selon le cube de la vitesse du son dans le solide [14,15]. Nous considérons ici que la fréquence des phonons demeure relativement constante d'un échantillon à l'autre car la vitesse du son ne devrait pas changer substantiellement avec le dopage.

TABLEAU 5.5

Valeurs calculées (en mS/cm) de la conductivité DC (σ_{DC}) ($\pm 10^{-4}$) et valeurs de la conductivité totale mesurée ($\sigma_m(\omega)$) ($\pm 10^{-2}$) à 0.120 GHz.

		253 K	263 K	273 K	283 K	293 K
1 %	σ_{dc}	0.1686	0.2001	0.2341	0.2711	0.3139
	$\sigma_m(\omega)$	0.56	0.59	0.61	0.68	0.71
8 %	σ_{dc}	0.8308	0.9972	1.1583	1.3368	1.5455
	$\sigma_m(\omega)$	0.79	0.80	0.85	0.90	0.88
10 %	σ_{dc}	1.3939	1.6402	1.8935	2.1928	2.5014
	$\sigma_m(\omega)$	1.84	1.97	2.07	2.19	2.26
12 %	σ_{dc}	2.8501	3.3355	3.8301	4.3898	4.9594
	$\sigma_m(\omega)$	2.00	2.11	2.24	2.31	2.39
15 %	σ_{dc}	5.3310	6.1455	6.8902	7.9185	8.9008
	$\sigma_m(\omega)$	2.39	2.56	2.87	3.38	3.93
16 %	σ_{dc}	3.5366	4.0969	4.6828	5.3116	5.9381
	$\sigma_m(\omega)$	1.46	1.83	2.60	3.38	3.68
20 %	σ_{dc}	8.9435	10.3358	11.8513	13.2956	14.8915
	$\sigma_m(\omega)$	5.01	7.62	11.80	15.10	20.40
40 %	σ_{dc}	1.4891	1.6583	1.8101	2.0400	2.3527
	$\sigma_m(\omega)$	2.40	2.49	2.67	2.98	4.00

TABLEAU 5.6

Valeurs calculées de l'exposant s à partir de l'équation (5.11).

		253 K	263 K	273 K	283 K	293 K
1 %	s	0.568	0.581	0.596	0.587	0.596
	incertitude	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004
	ln C	-8.44	-8.56	-8.69	-8.58	-8.67
	incertitude	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

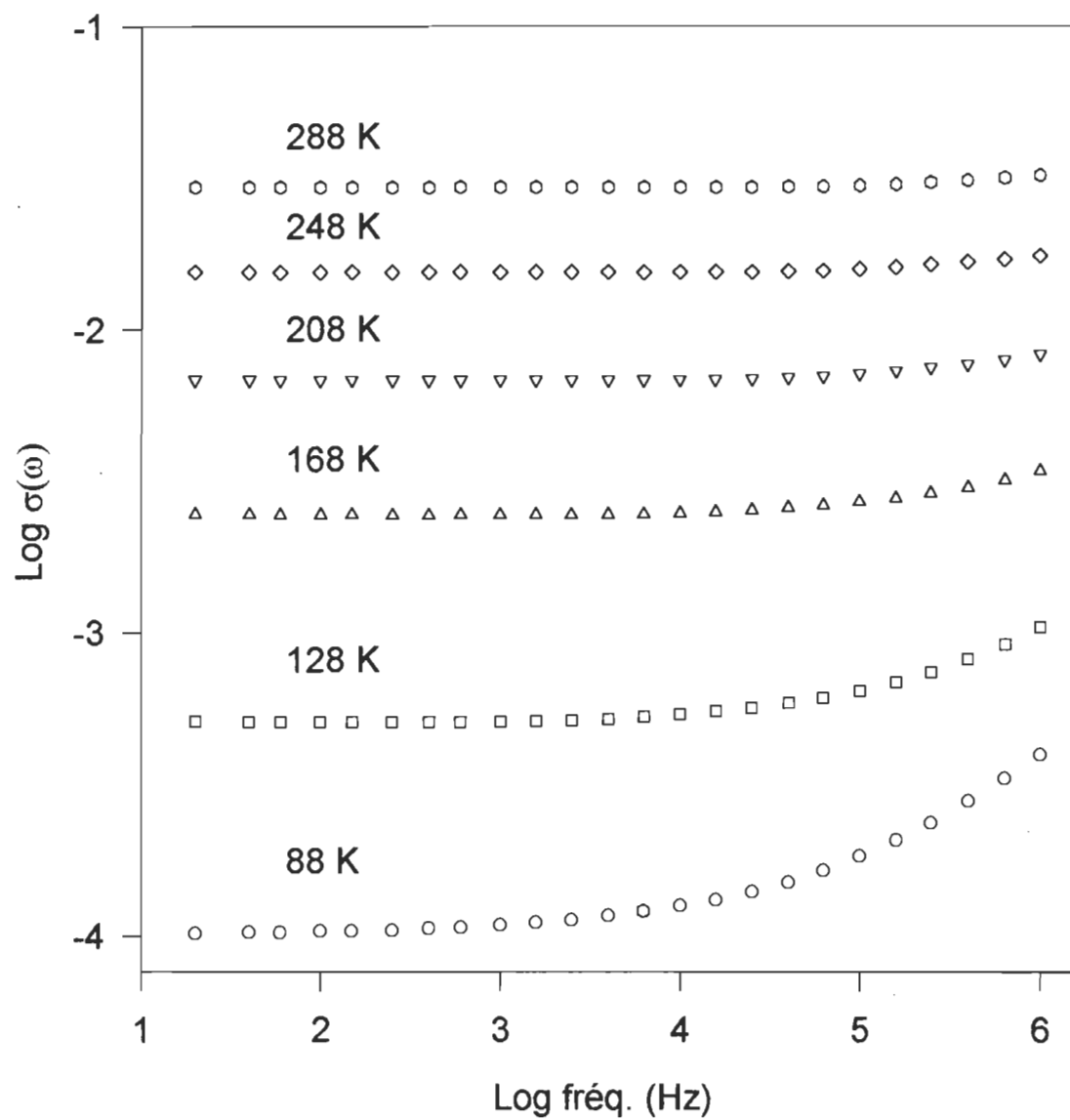


FIGURE 5.1: Conductivité AC pour le PAN 1%.

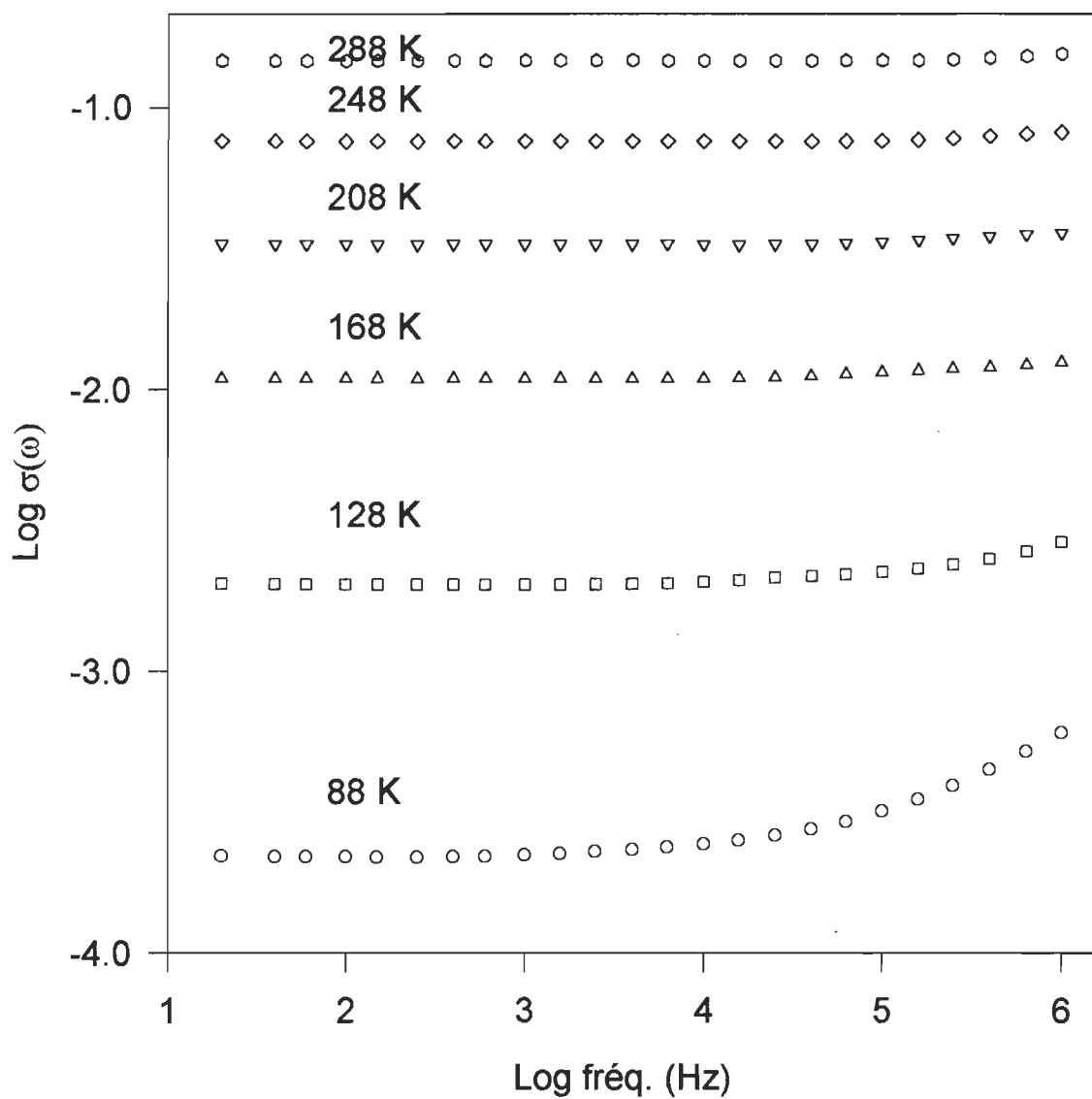


FIGURE 5.2: Conductivité AC pour le PAN 8%.

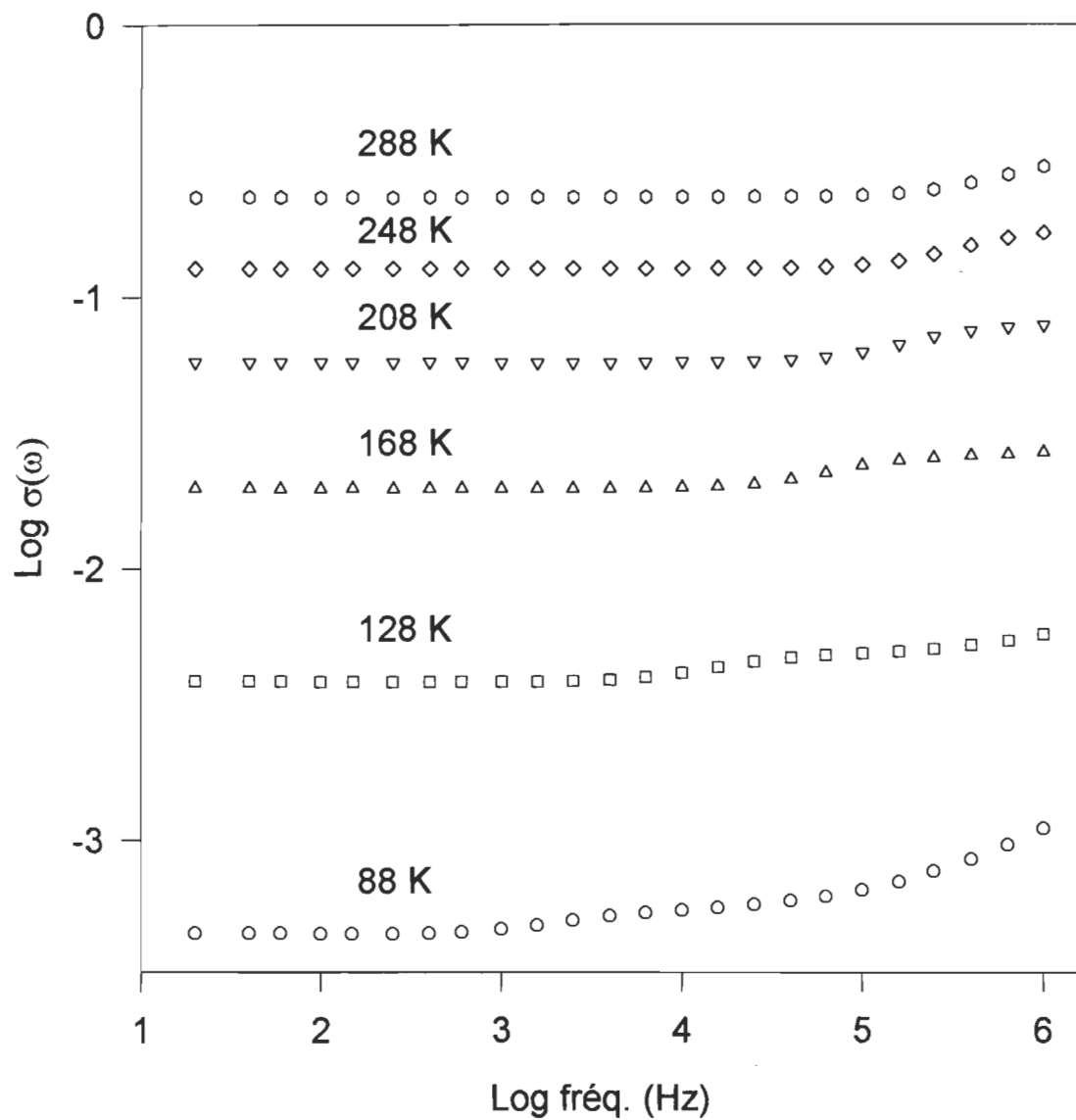


FIGURE 5.3: Conductivité AC pour le PAN 10%.

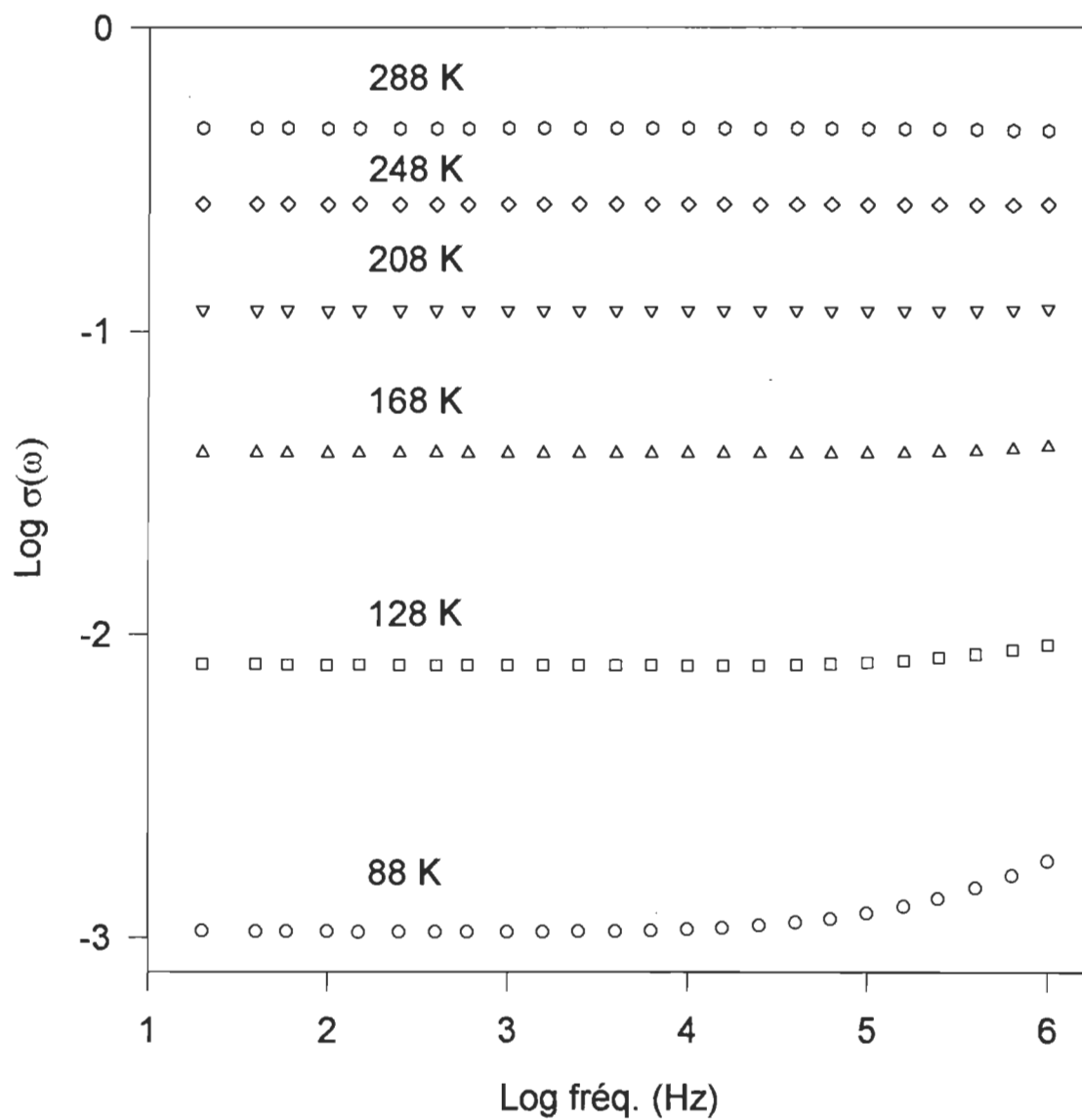


FIGURE 5.4: Conductivit\u00e9 AC pour le PAN 12%.

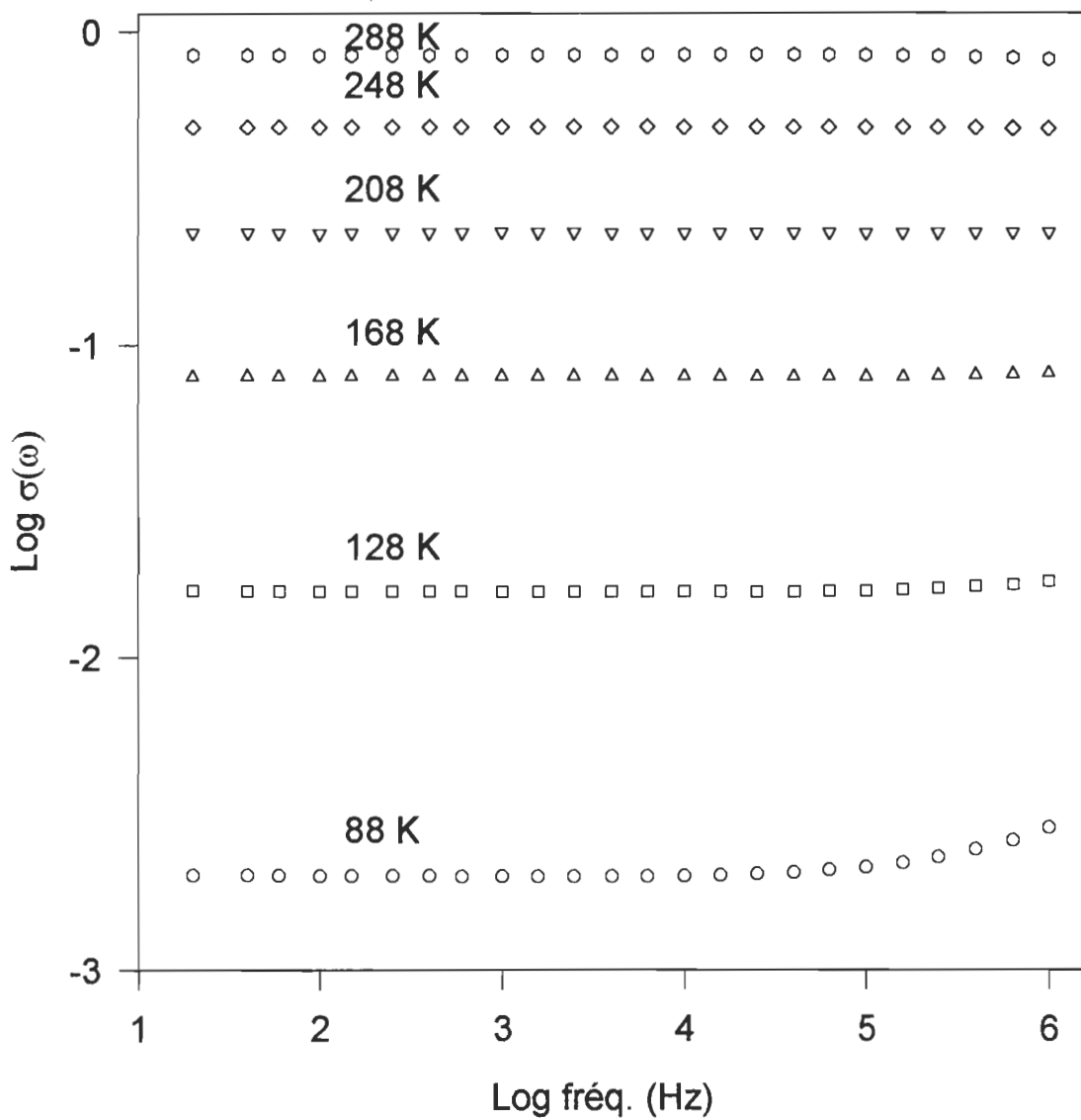


FIGURE 5.5: Conductivit\u00e9 AC pour le PAN 15%.

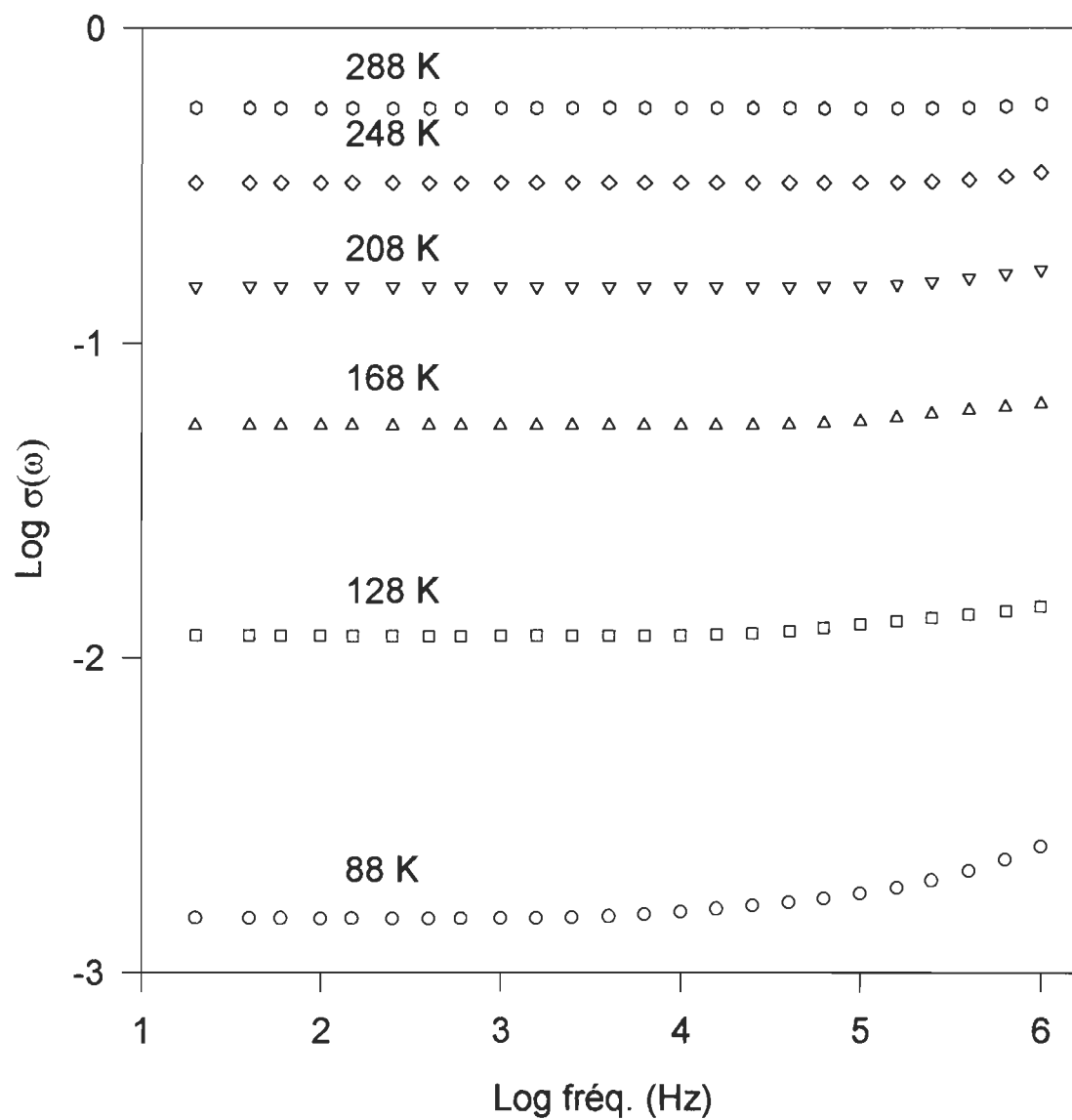


FIGURE 5.6: Conductivité AC pour le PAN 16%.

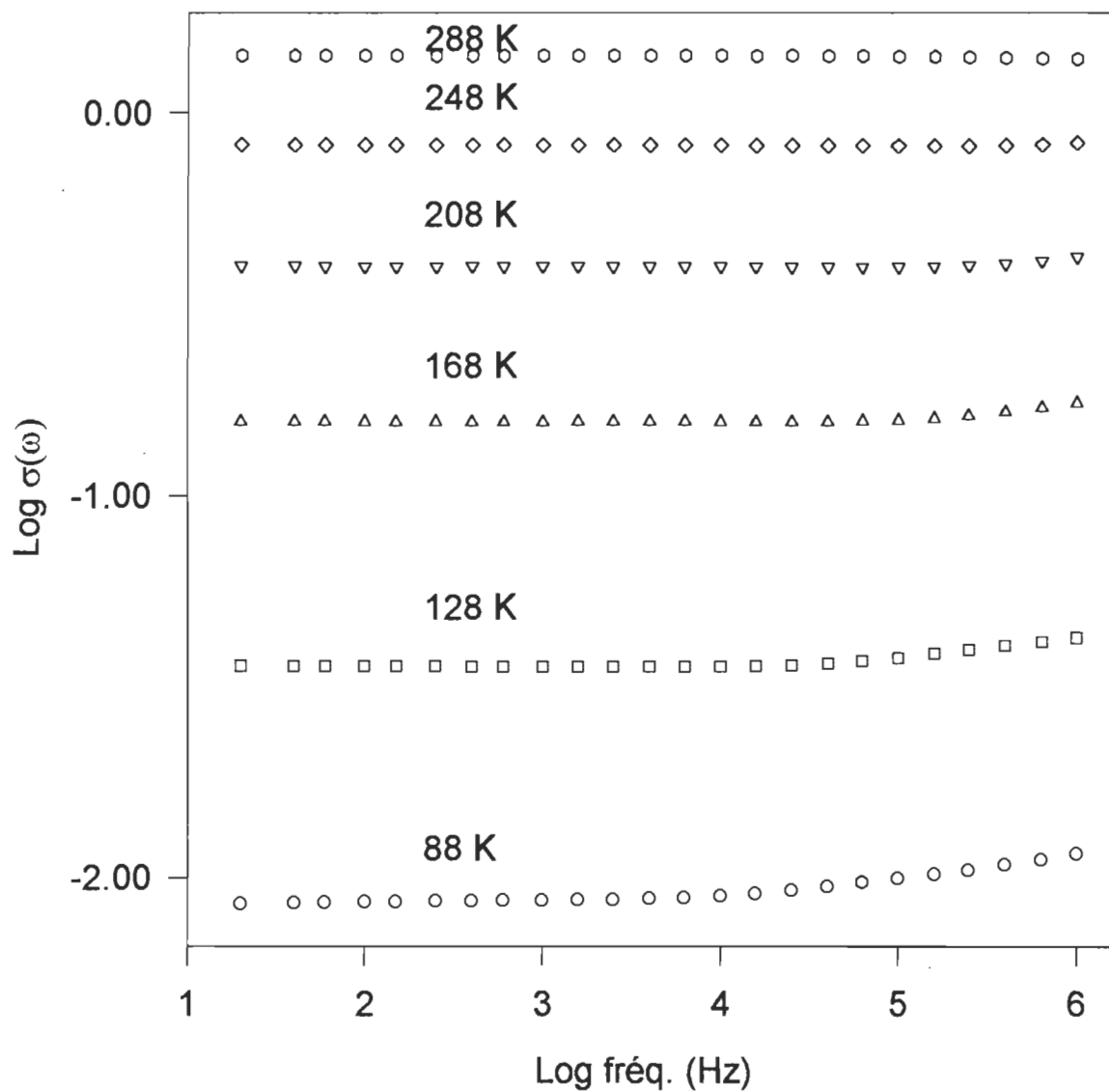


FIGURE 5.7: Conductivité AC pour le PAN 20%.

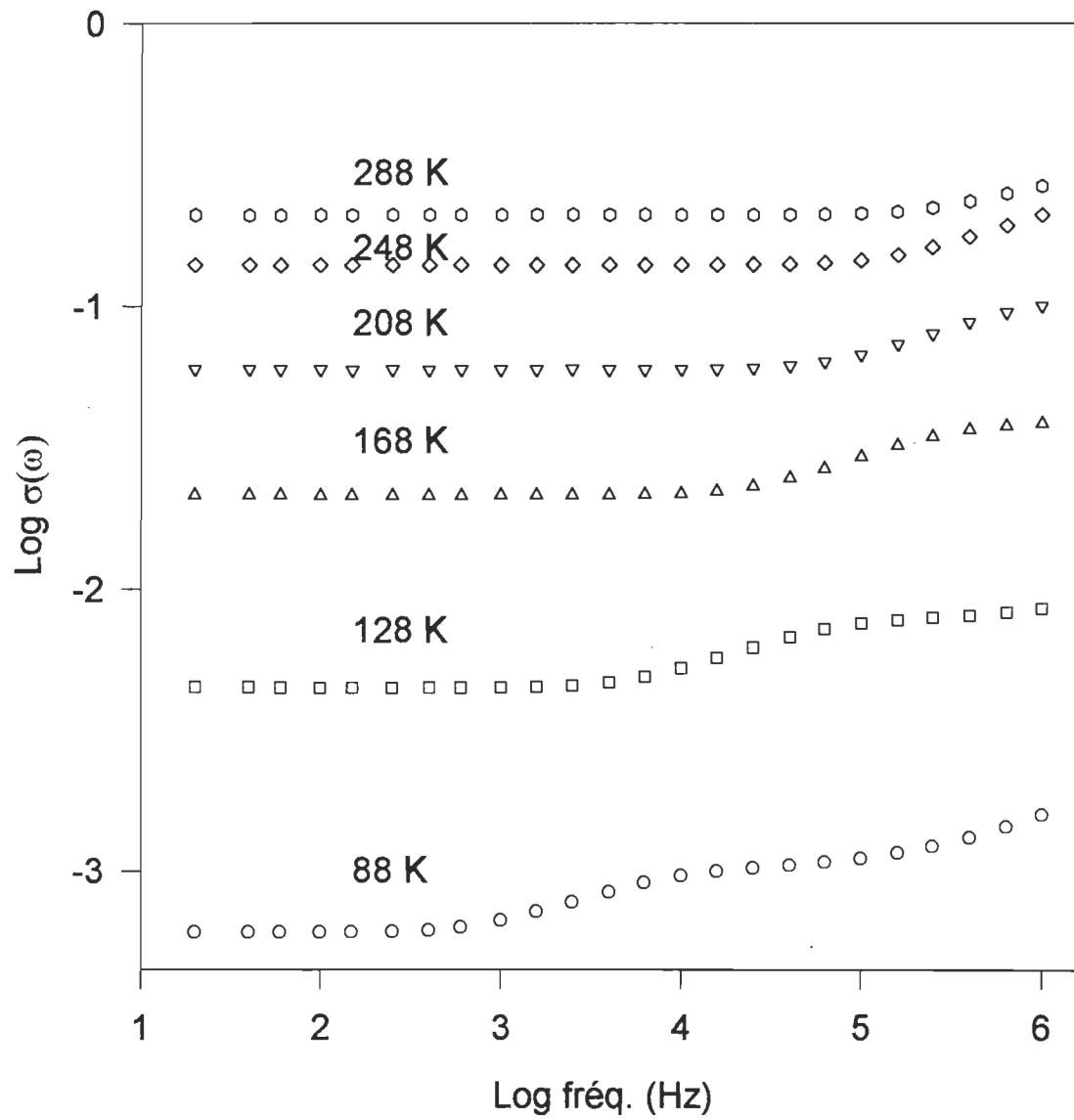


FIGURE 5.8: Conductivité AC pour le PAN 40%.

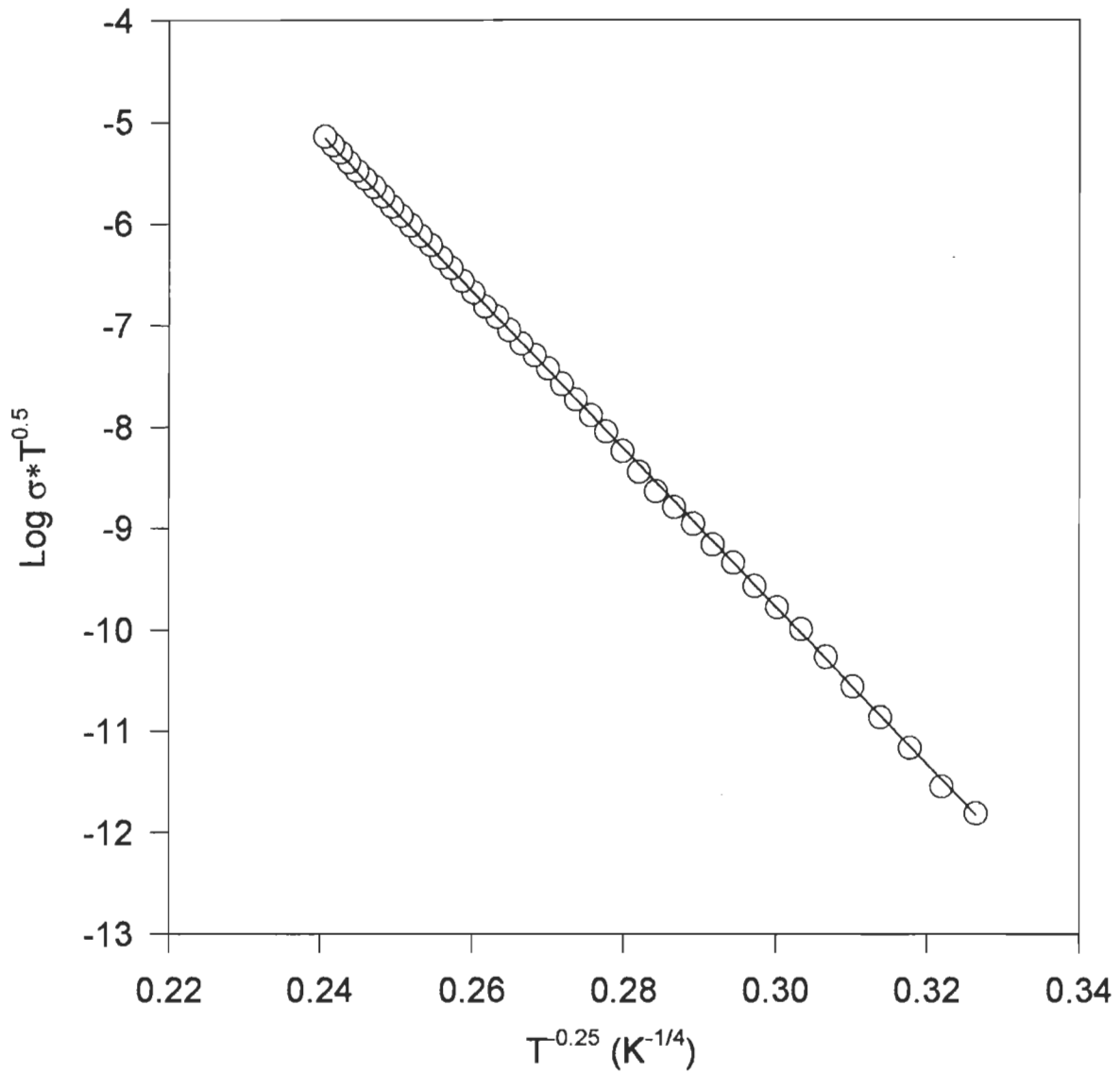


FIGURE 5.9: Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour le PAN 1%.

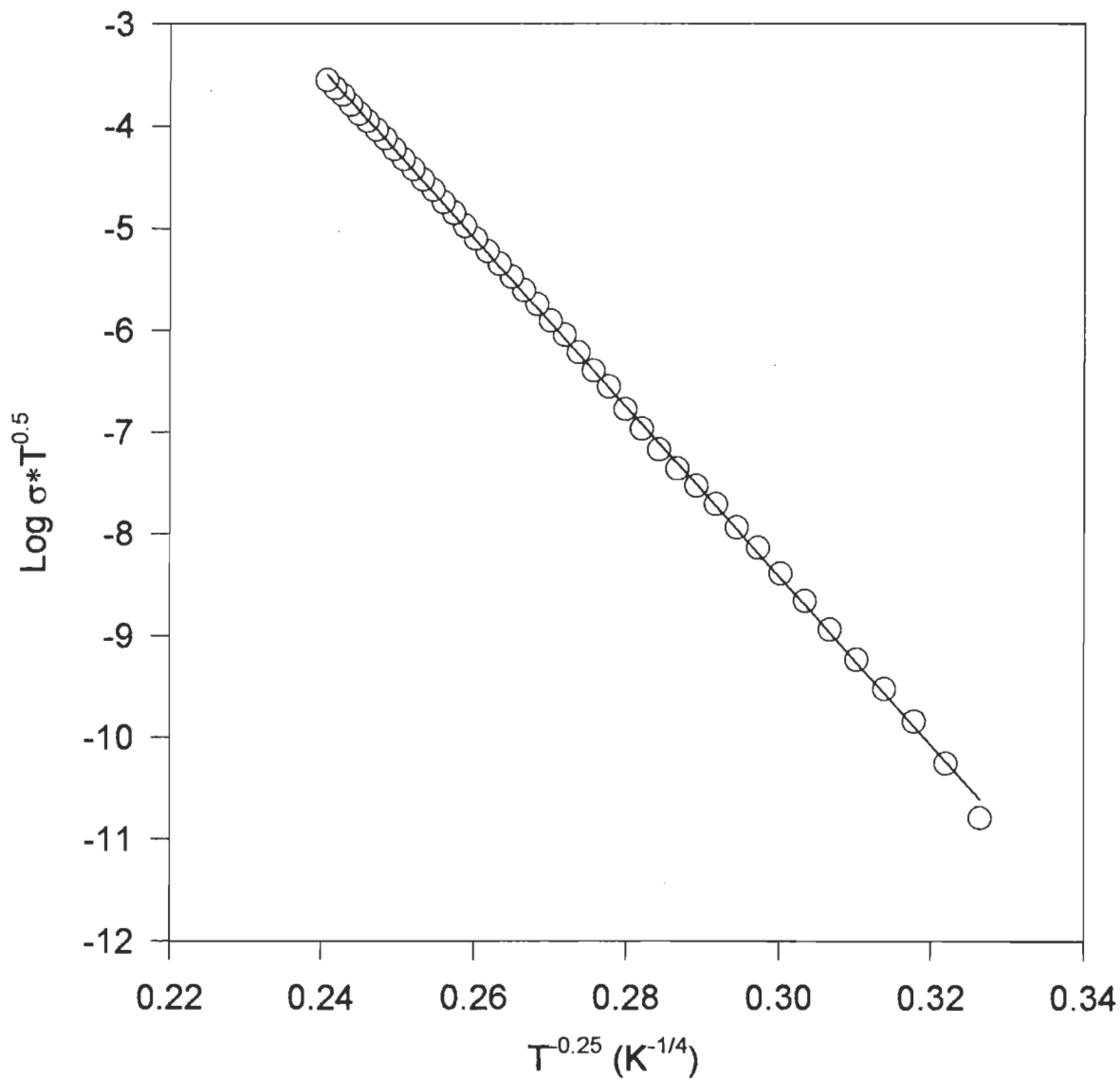


FIGURE 5.10: Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour le PAN 8%.

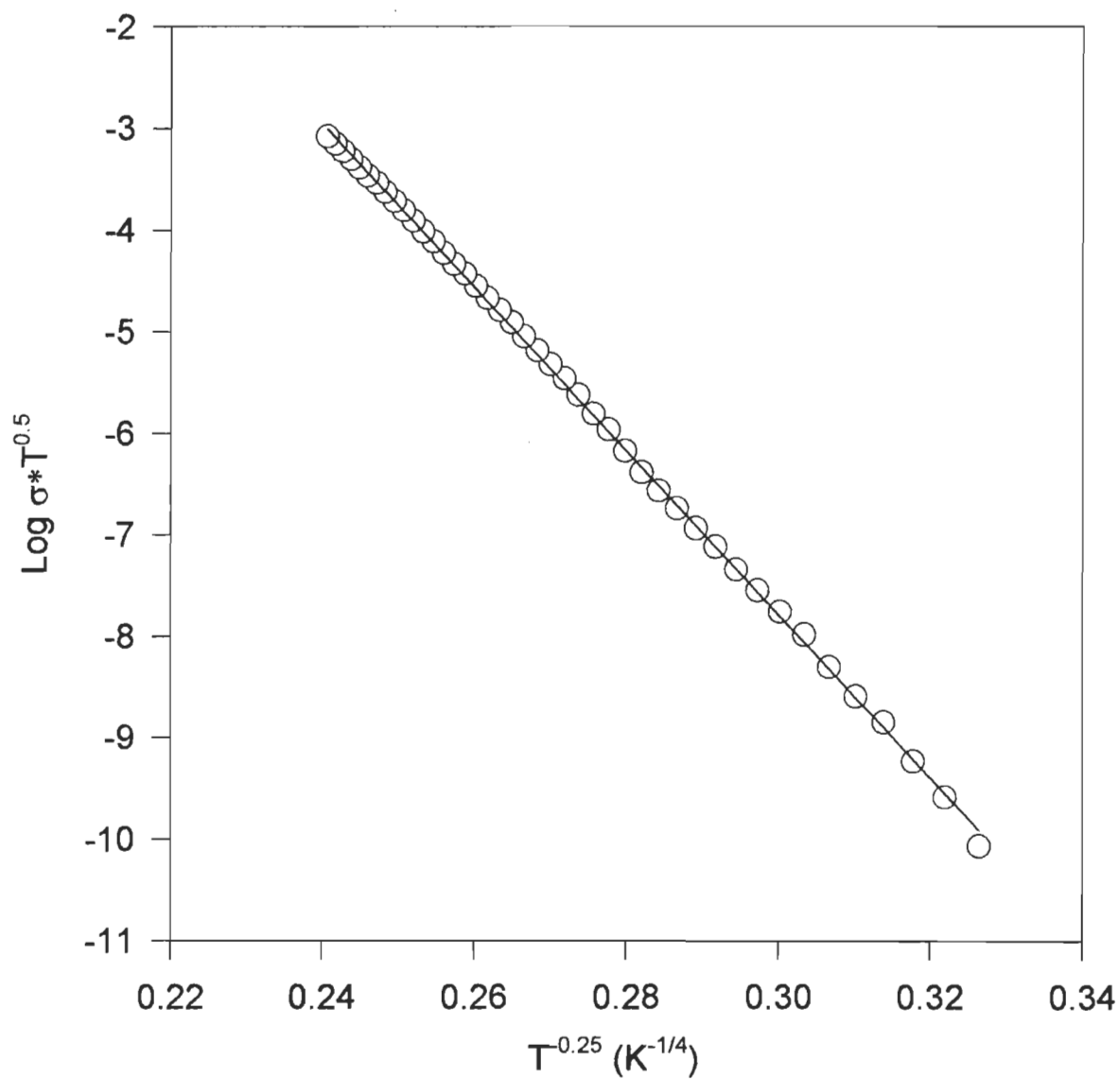


FIGURE 5.11: Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour le PAN 10%.

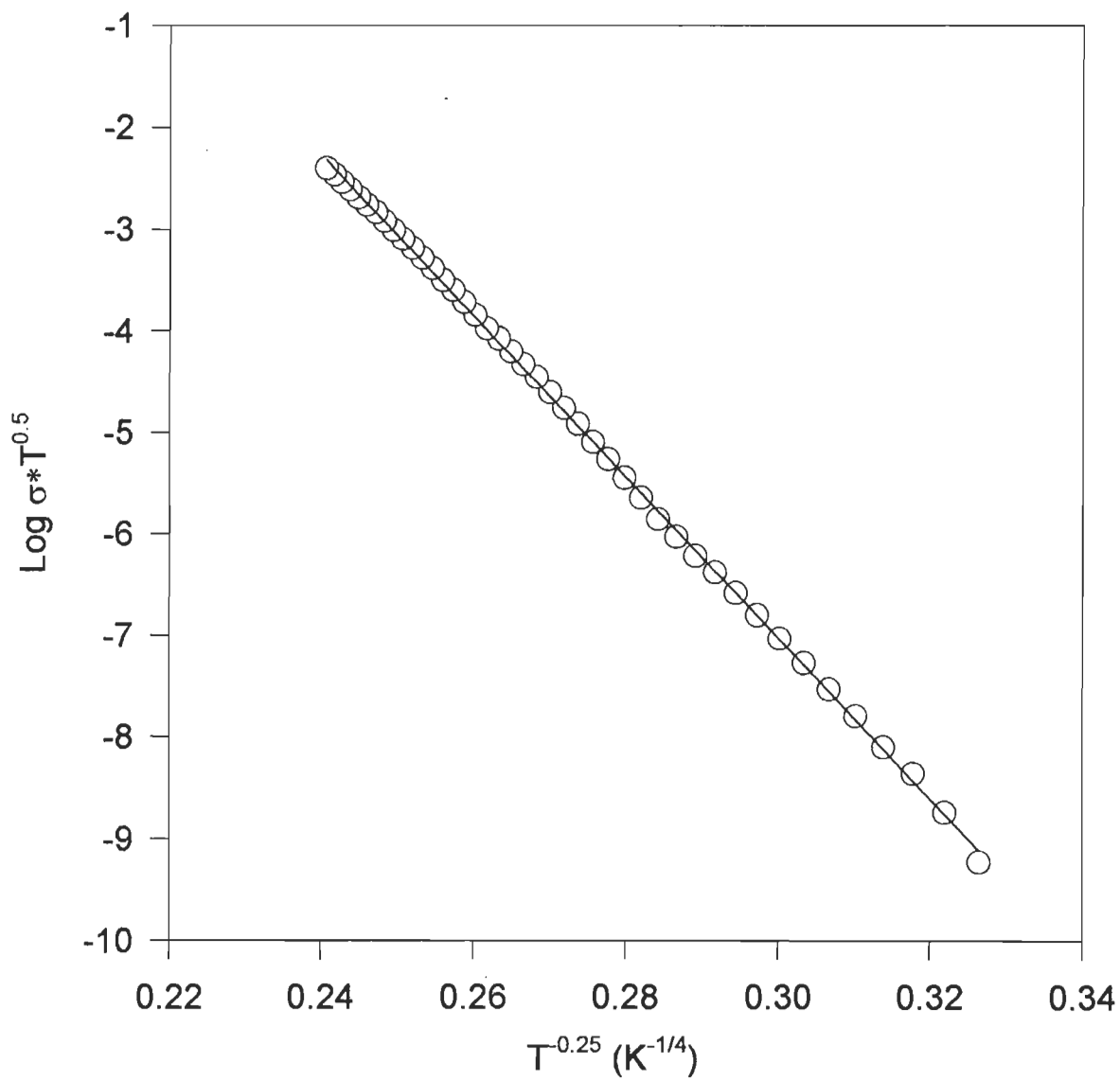


FIGURE 5.12: Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour le PAN 12%.

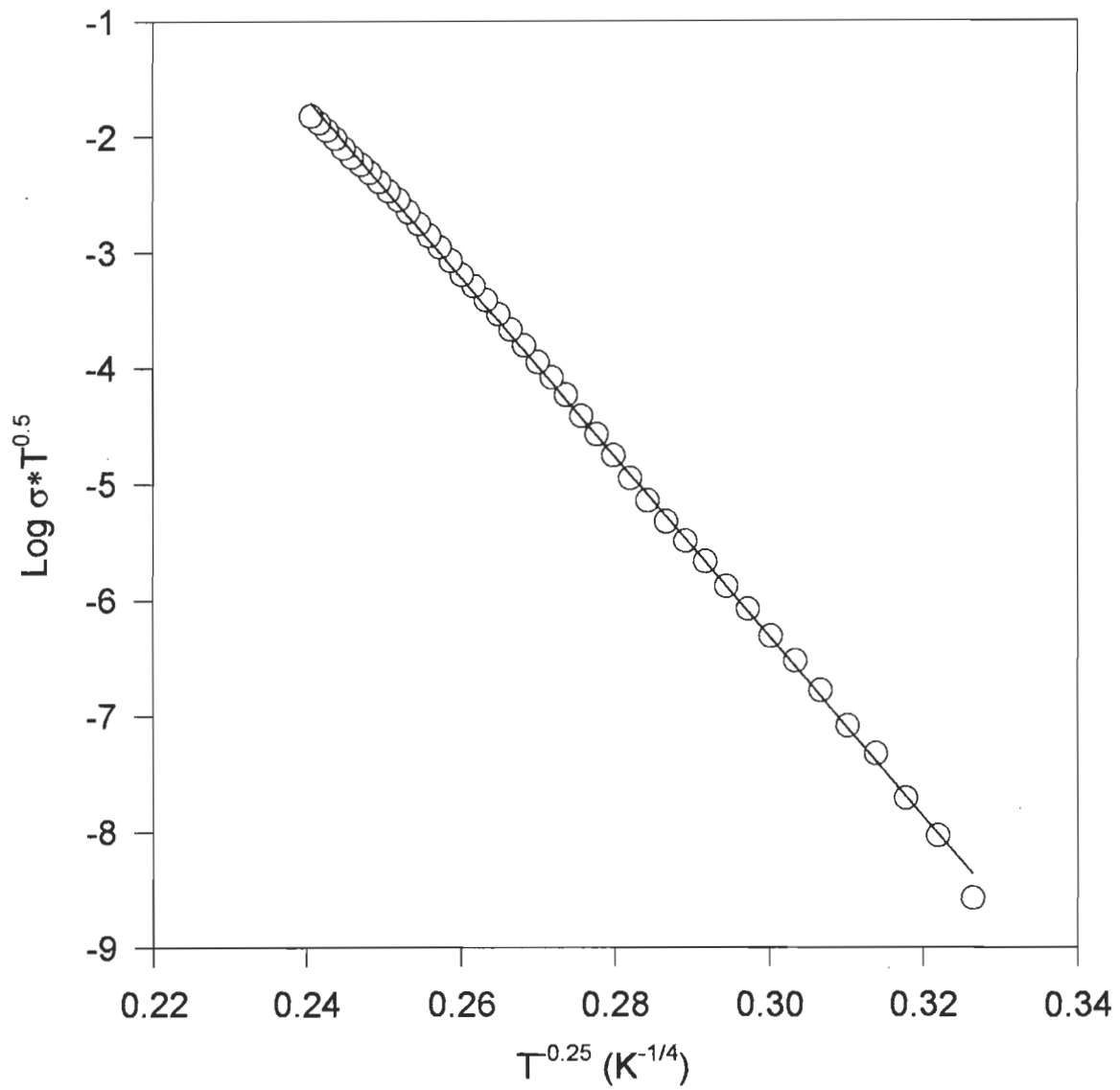


FIGURE 5.13: Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour le PAN 15%.

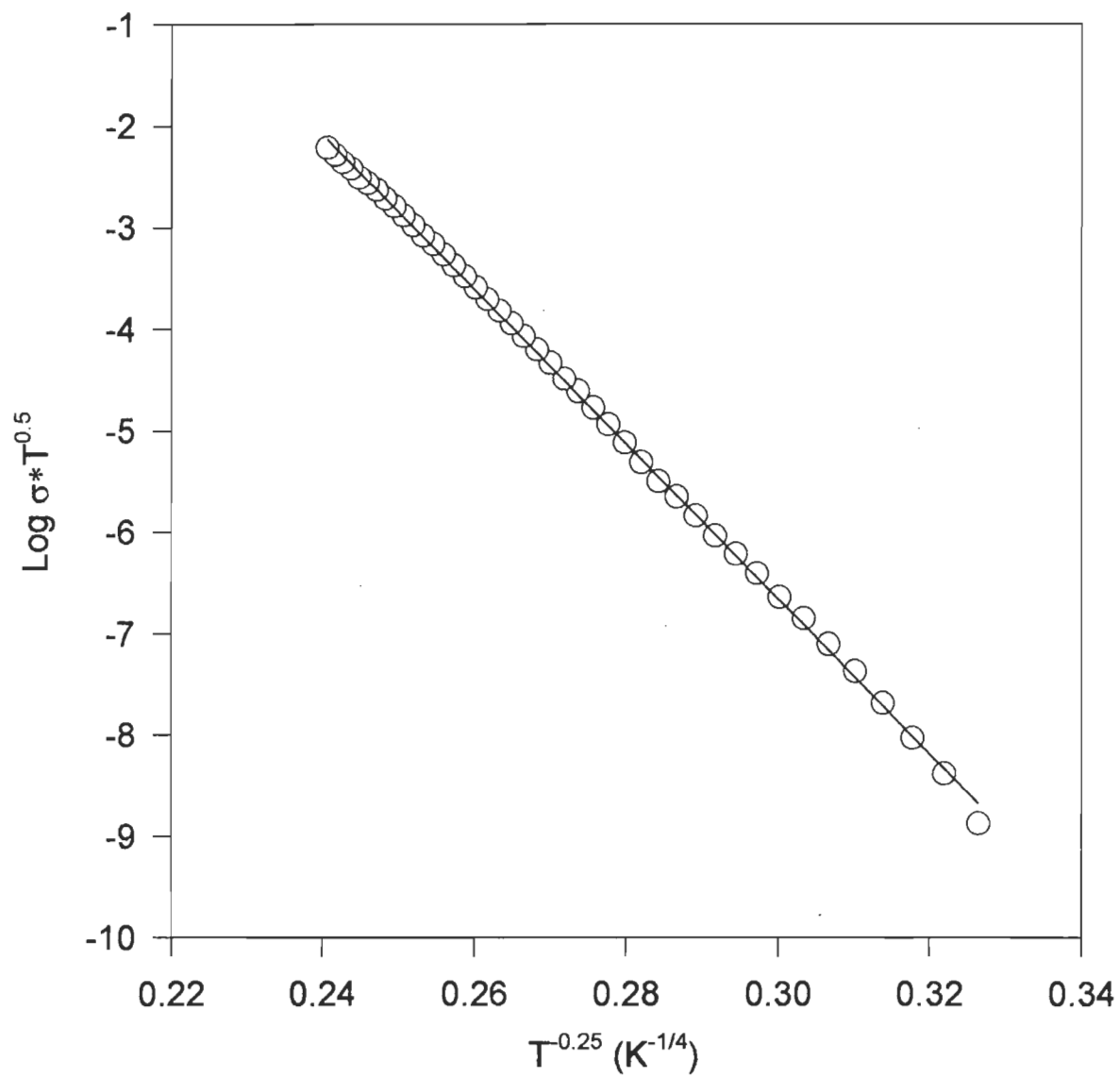


FIGURE 5.14: Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour le PAN 16%.

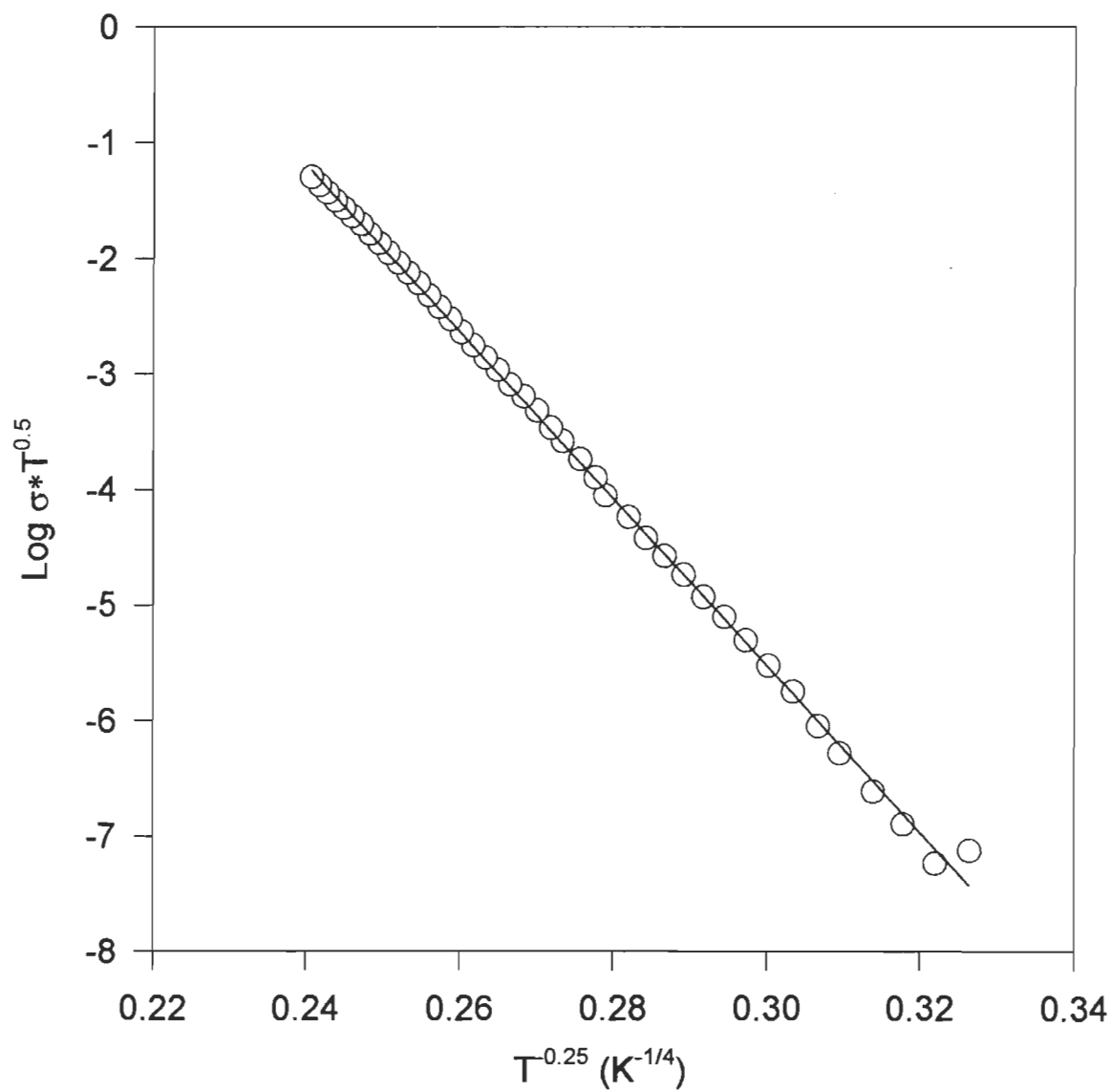


FIGURE 5.15: Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour le PAN 20%.

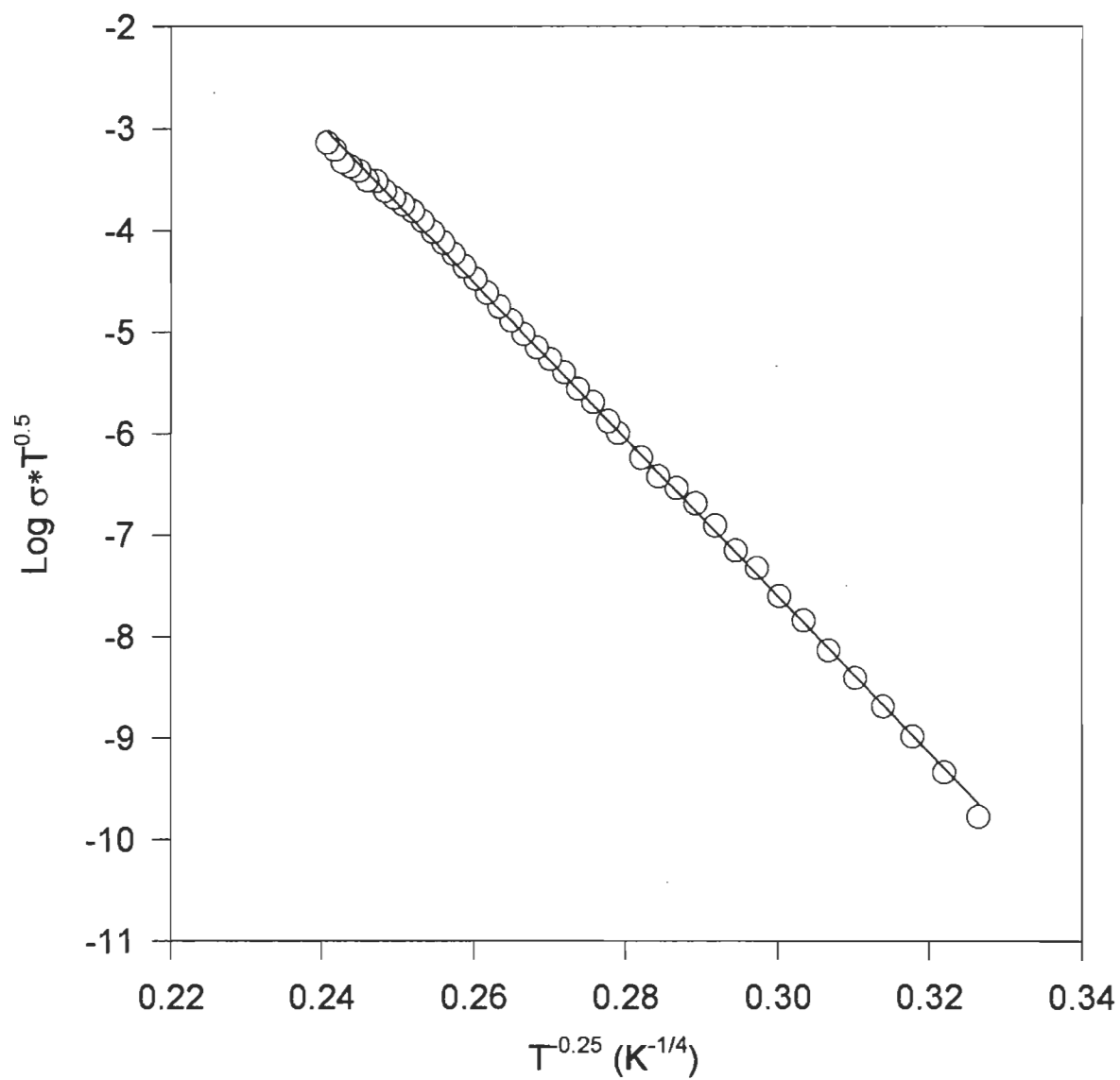


FIGURE 5.16: Courbe de σ_{DC} en fonction de la température pour le PAN 40%.

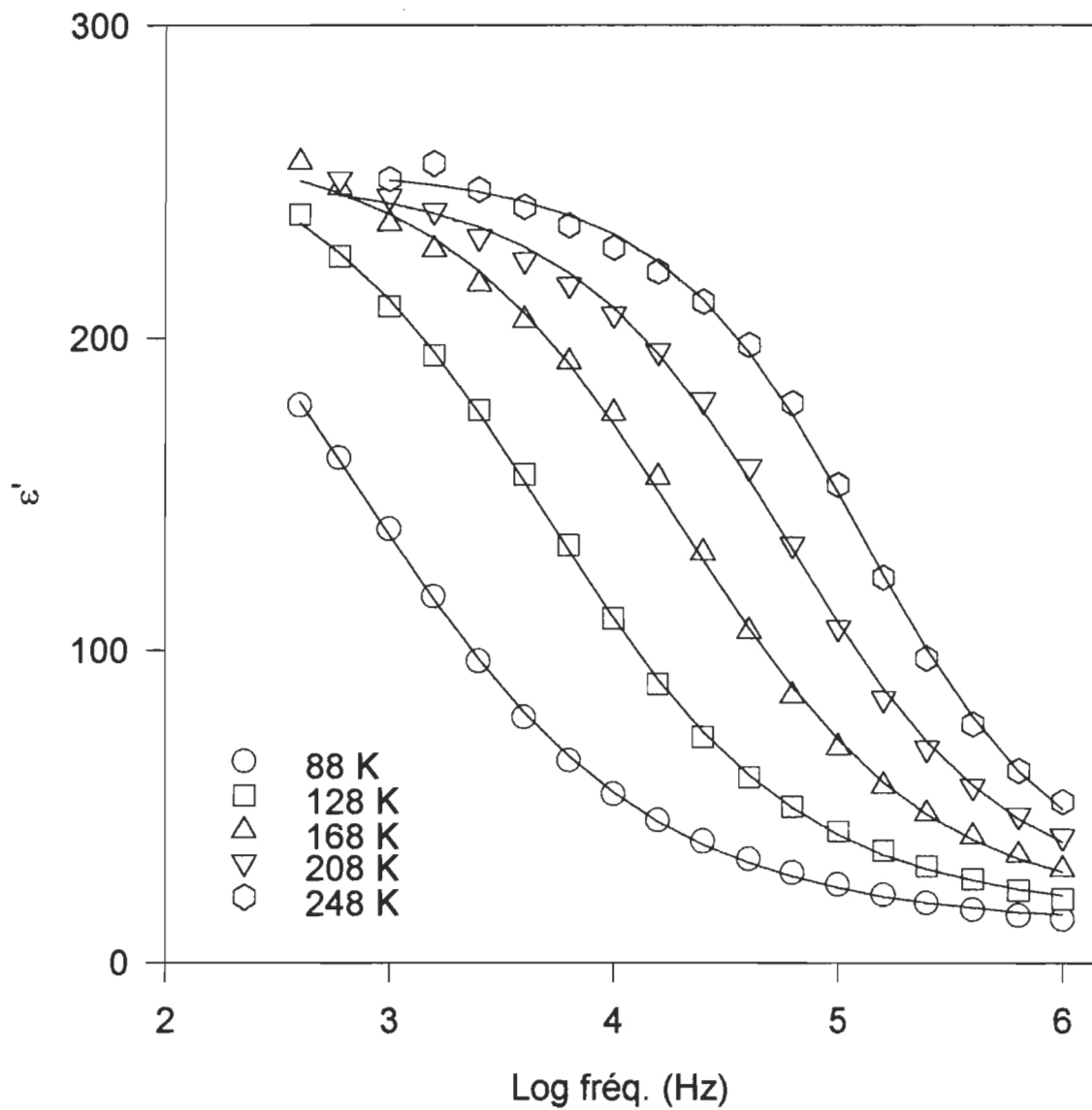


FIGURE 5.17: Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 1%.

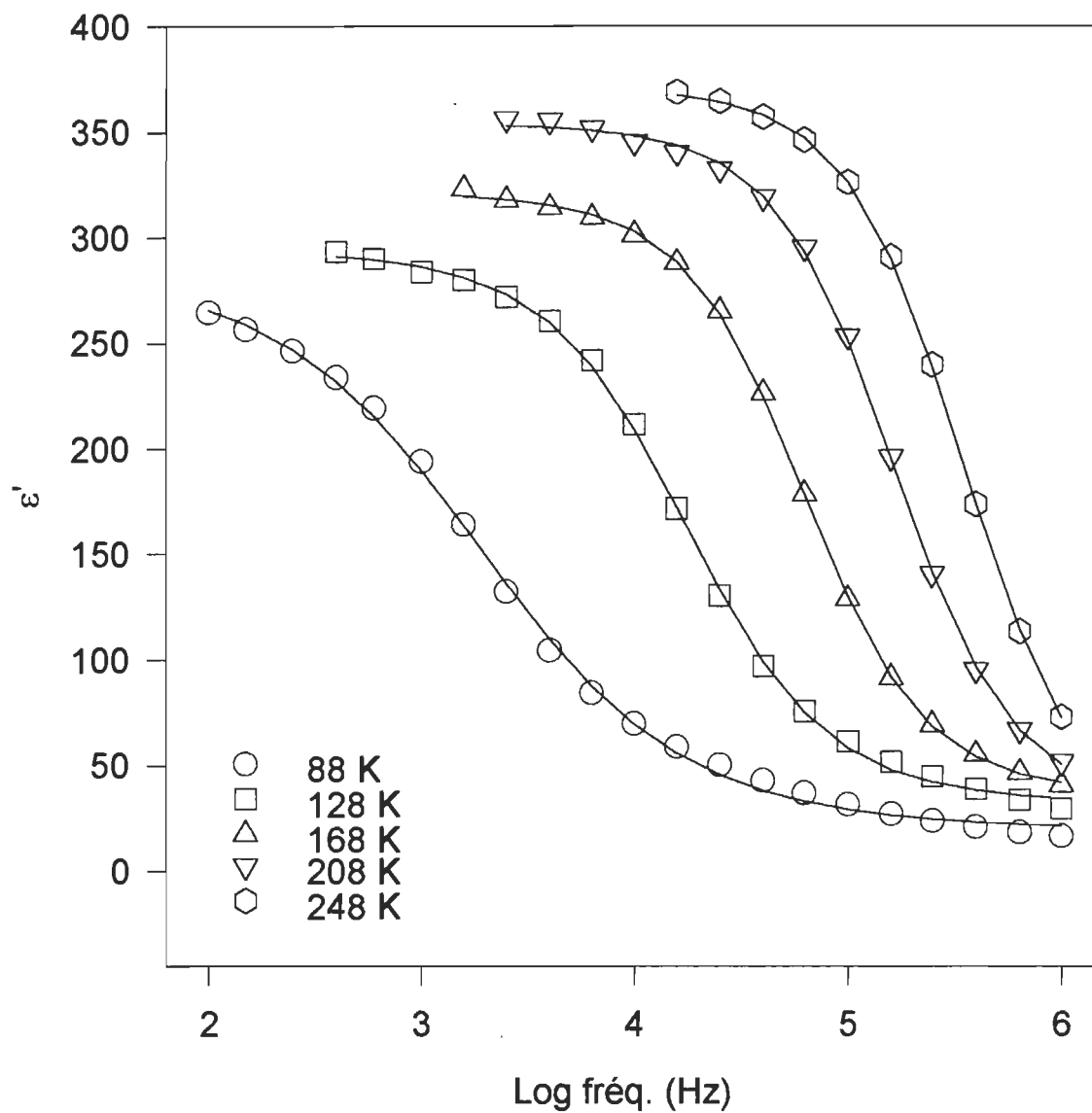


FIGURE 5.18: Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 8%.

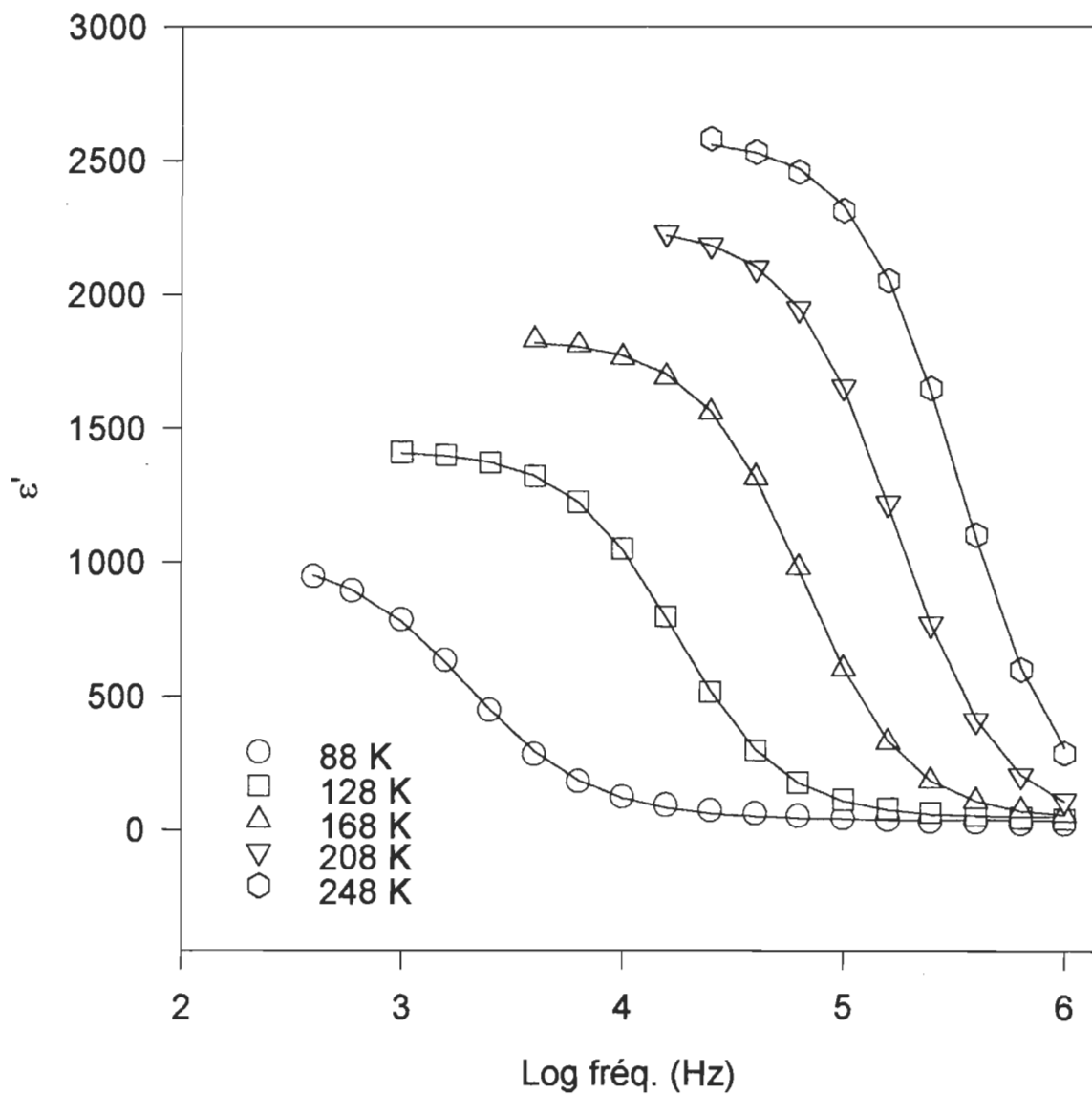


FIGURE 5.19: Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 10%.

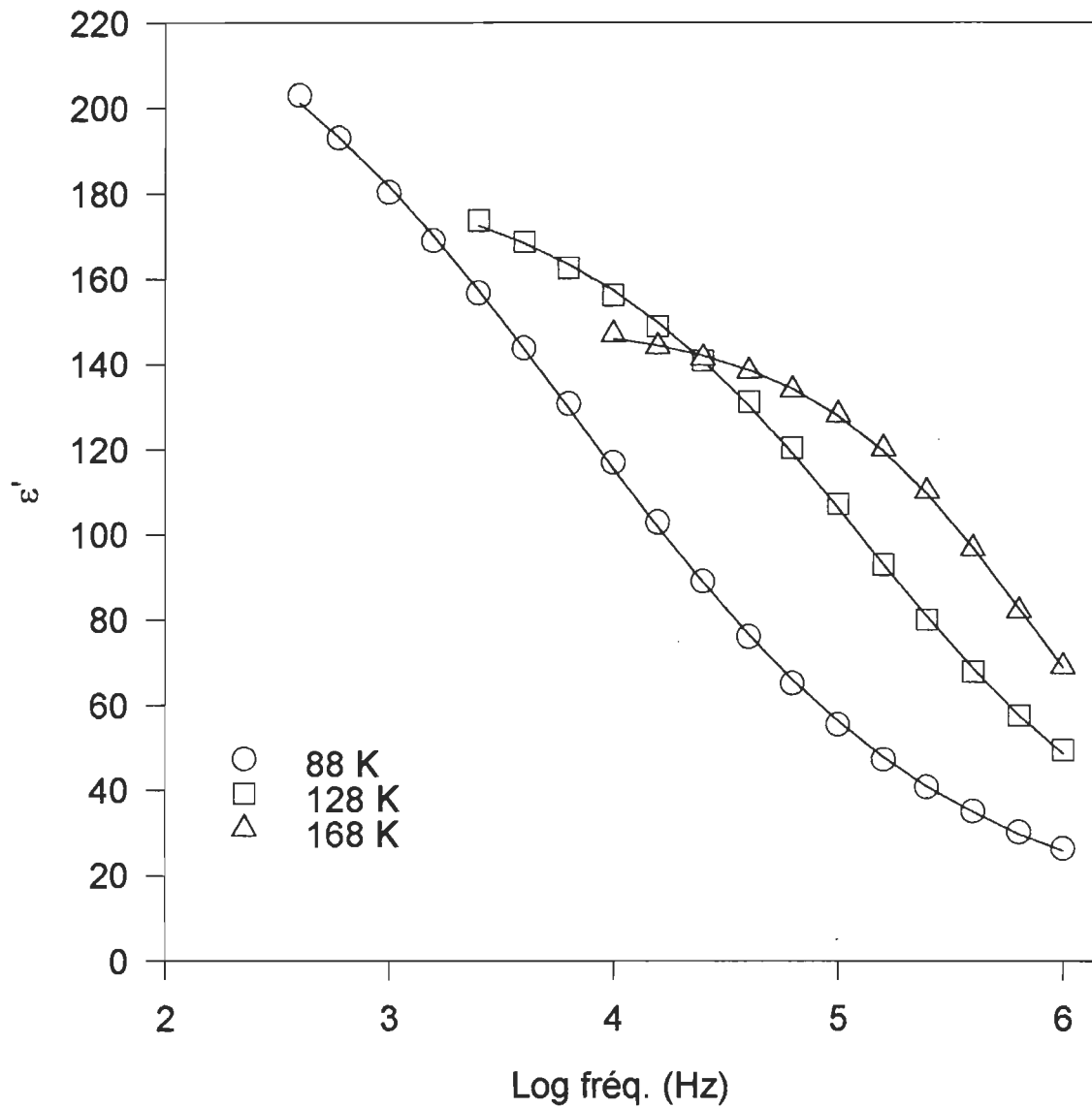


FIGURE 5.20: Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 12%.

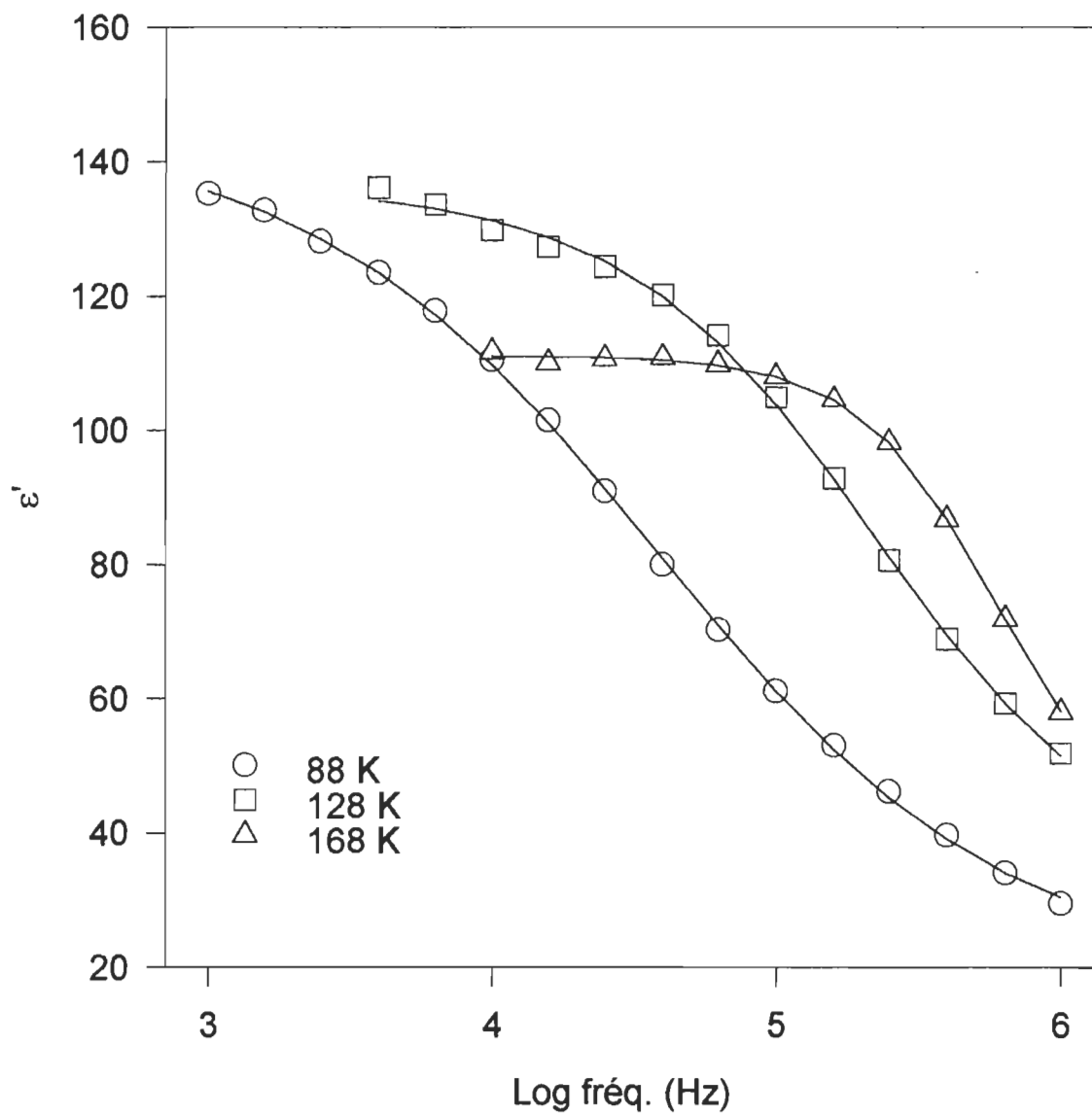


FIGURE 5.21: Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 15%.

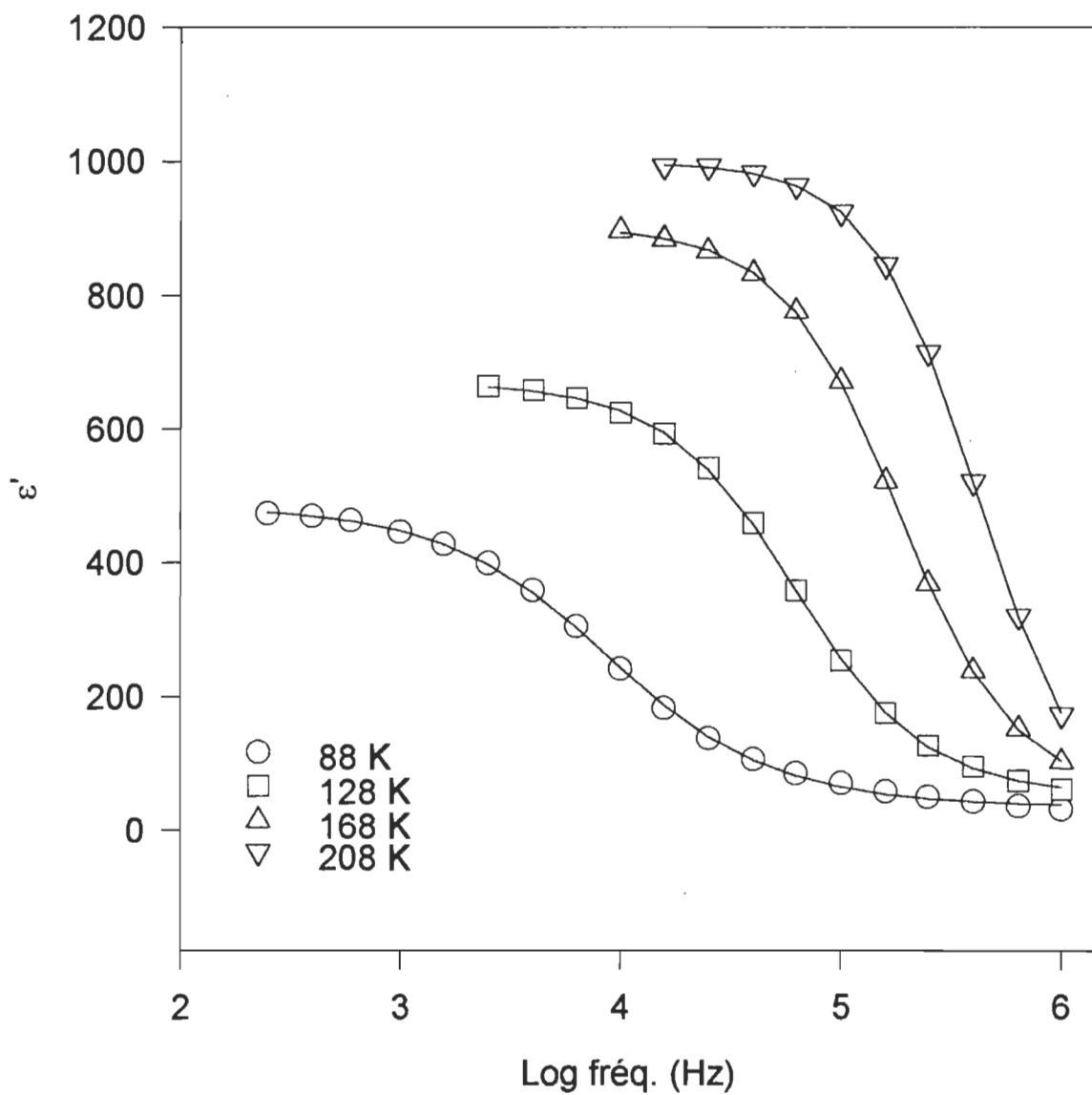


FIGURE 5.22: Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 16%.

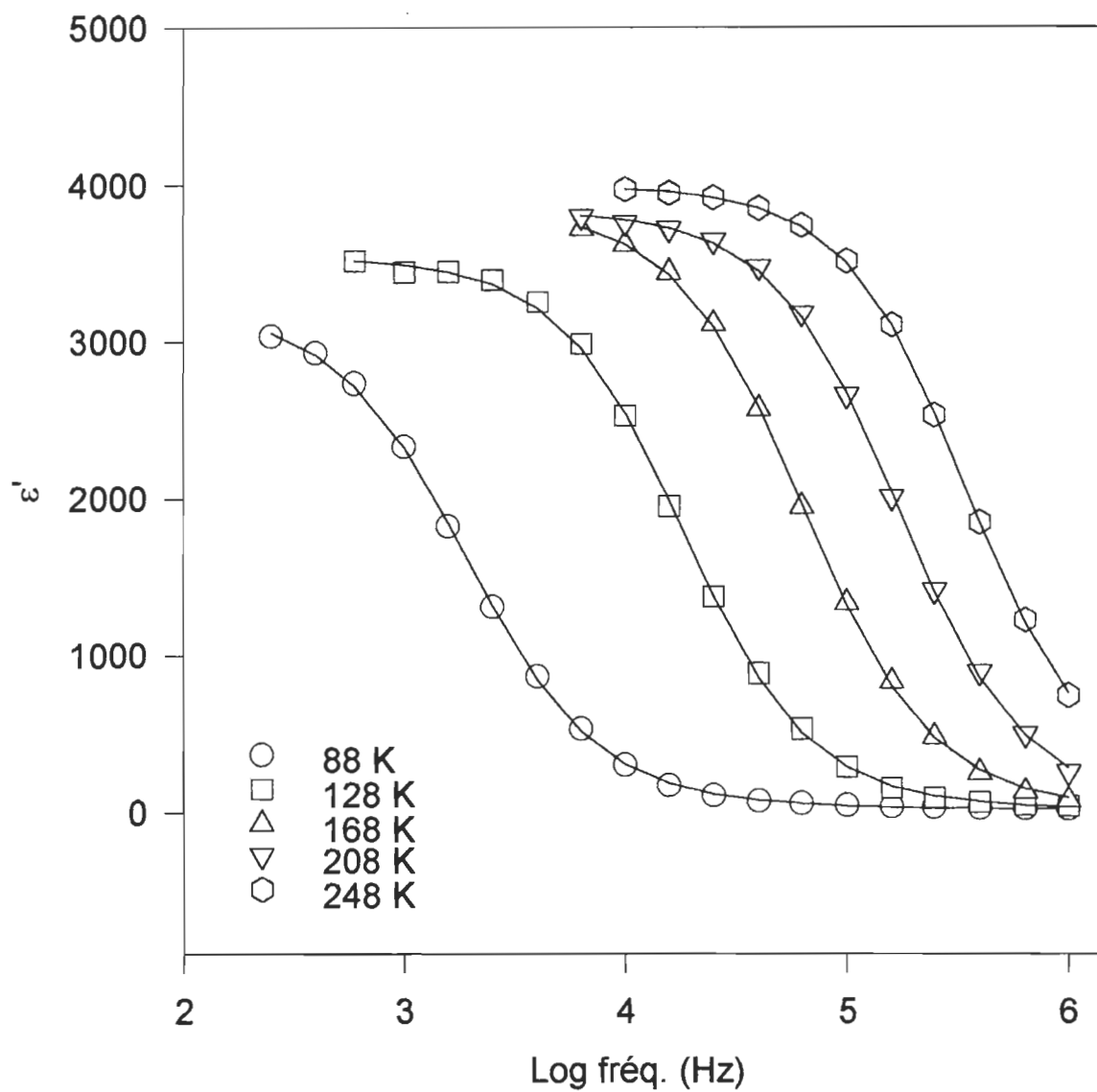


FIGURE 5.23: Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 20%.

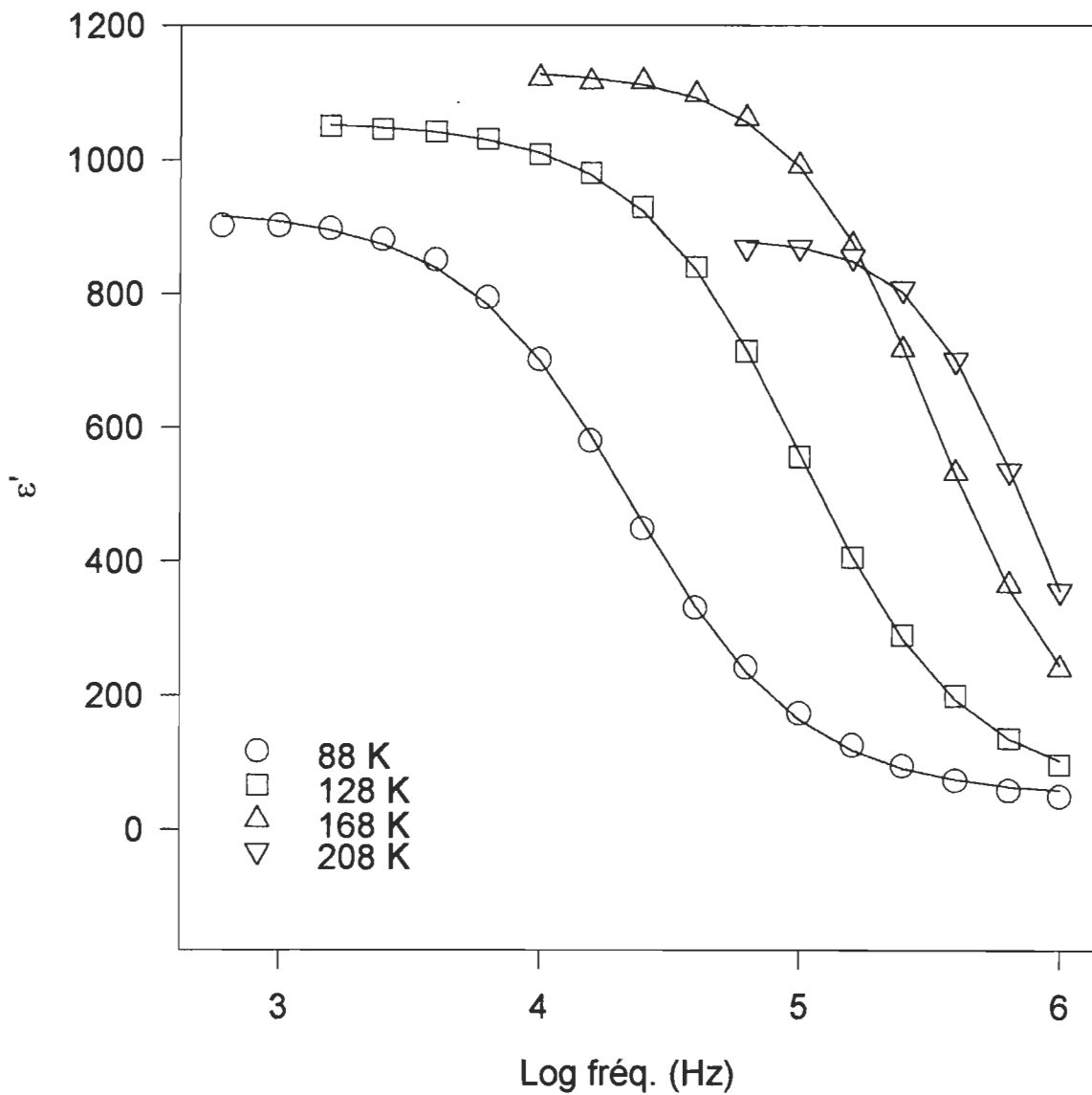


FIGURE 5.24: Courbes de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 40%.

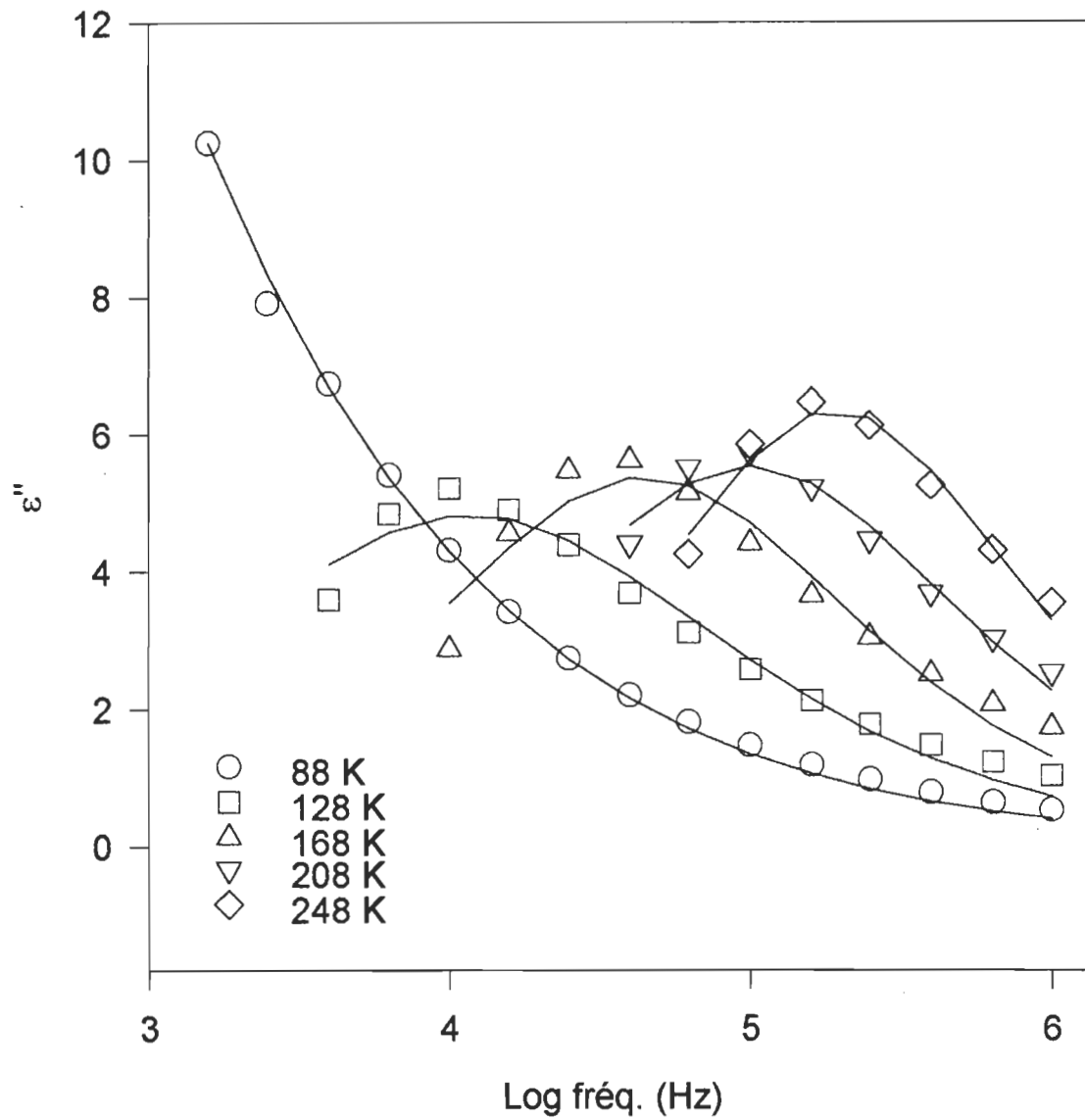


FIGURE 5.25: Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 1%.

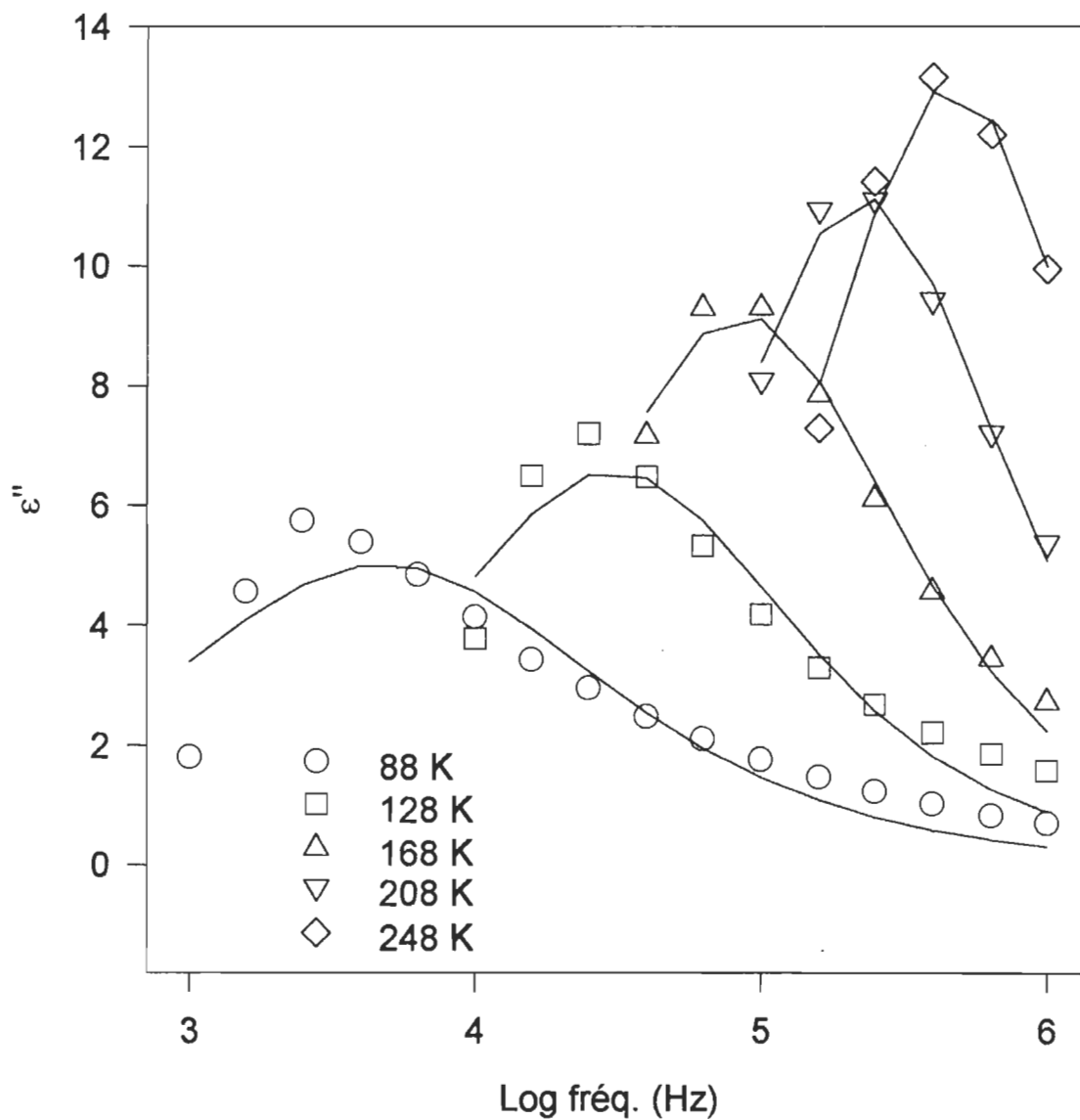


FIGURE 5.26: Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 8%.

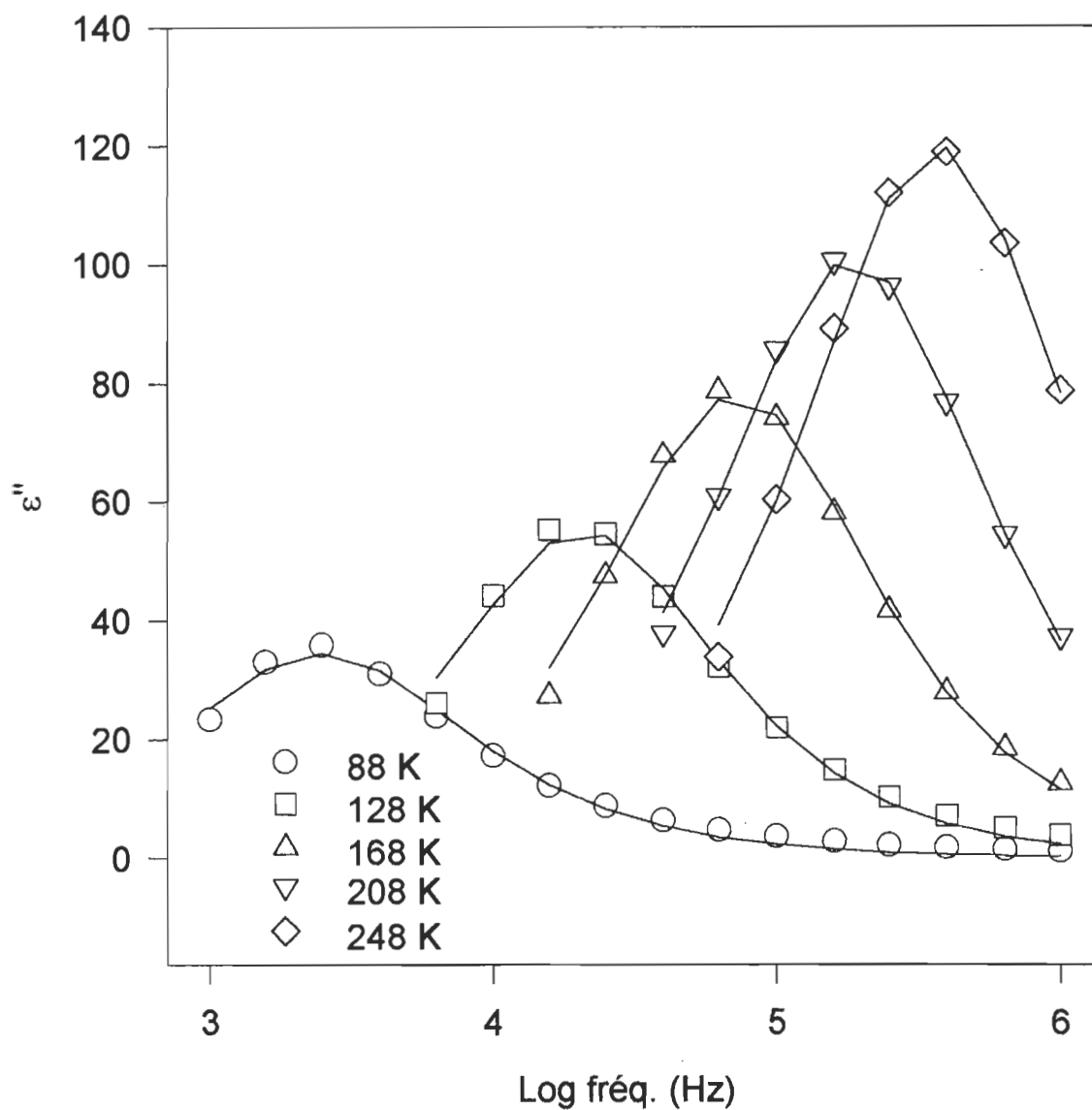


FIGURE 5.27: Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 10%.

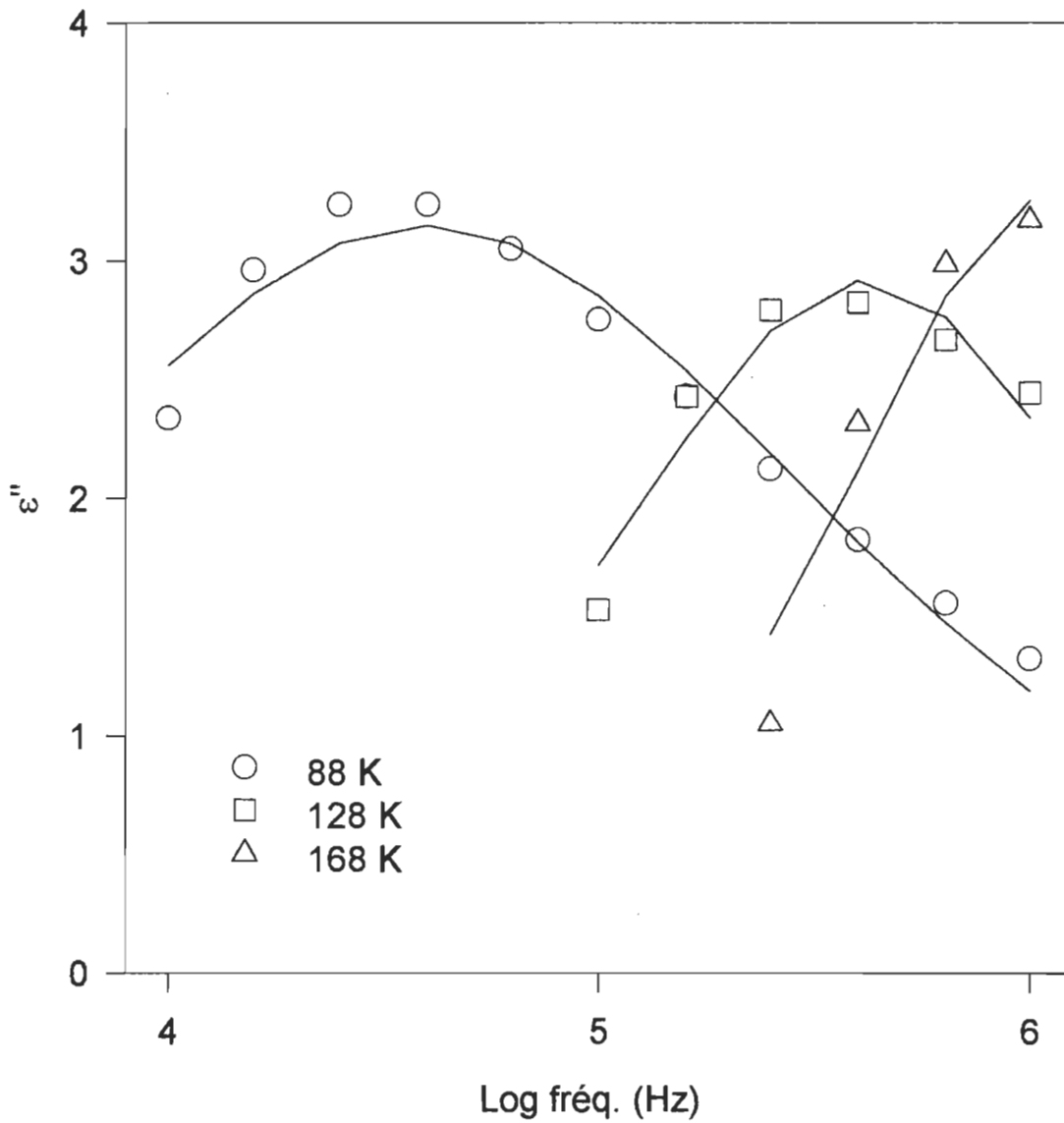


FIGURE 5.28: Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 12%.

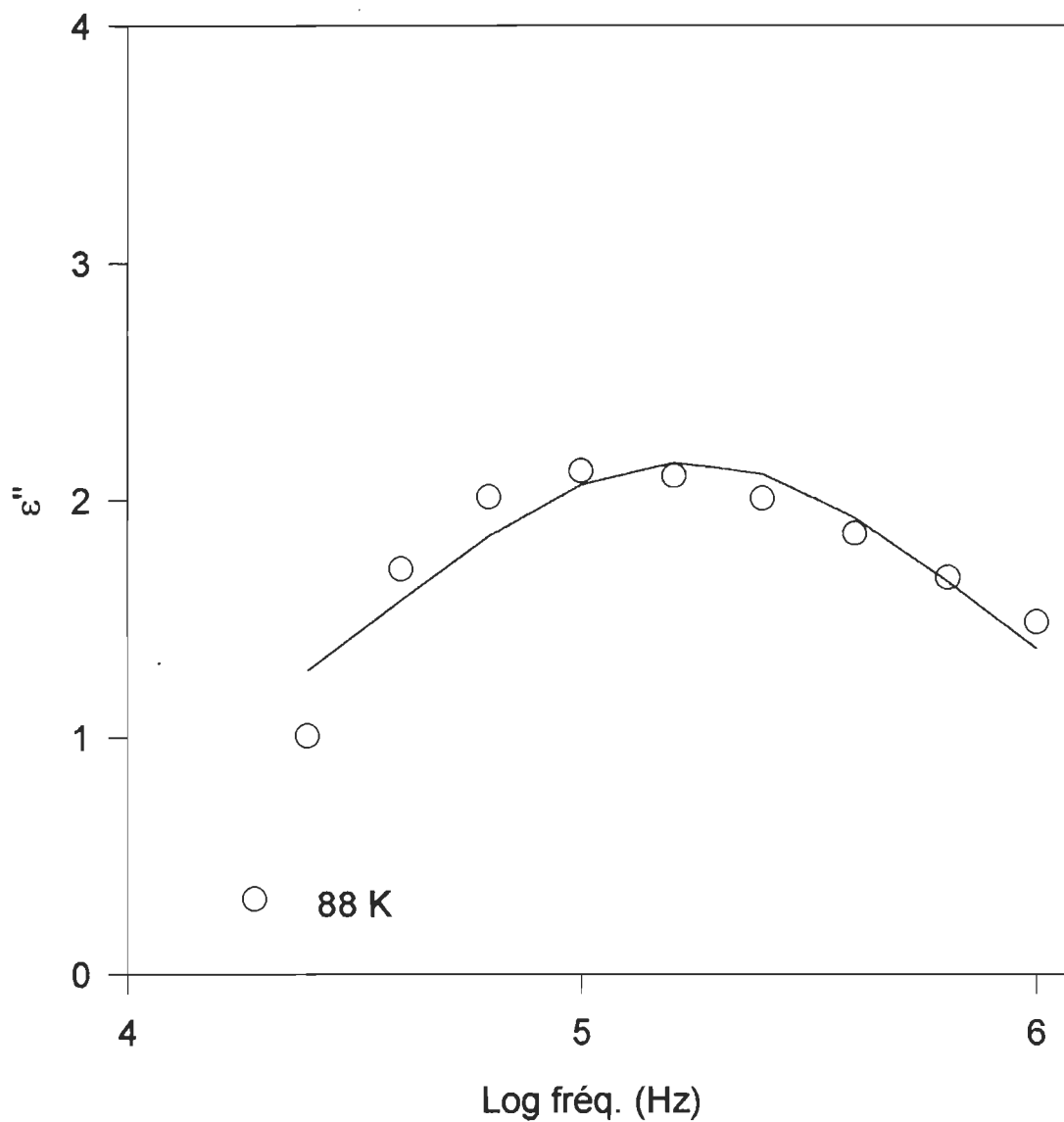


FIGURE 5.29: Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 15%.

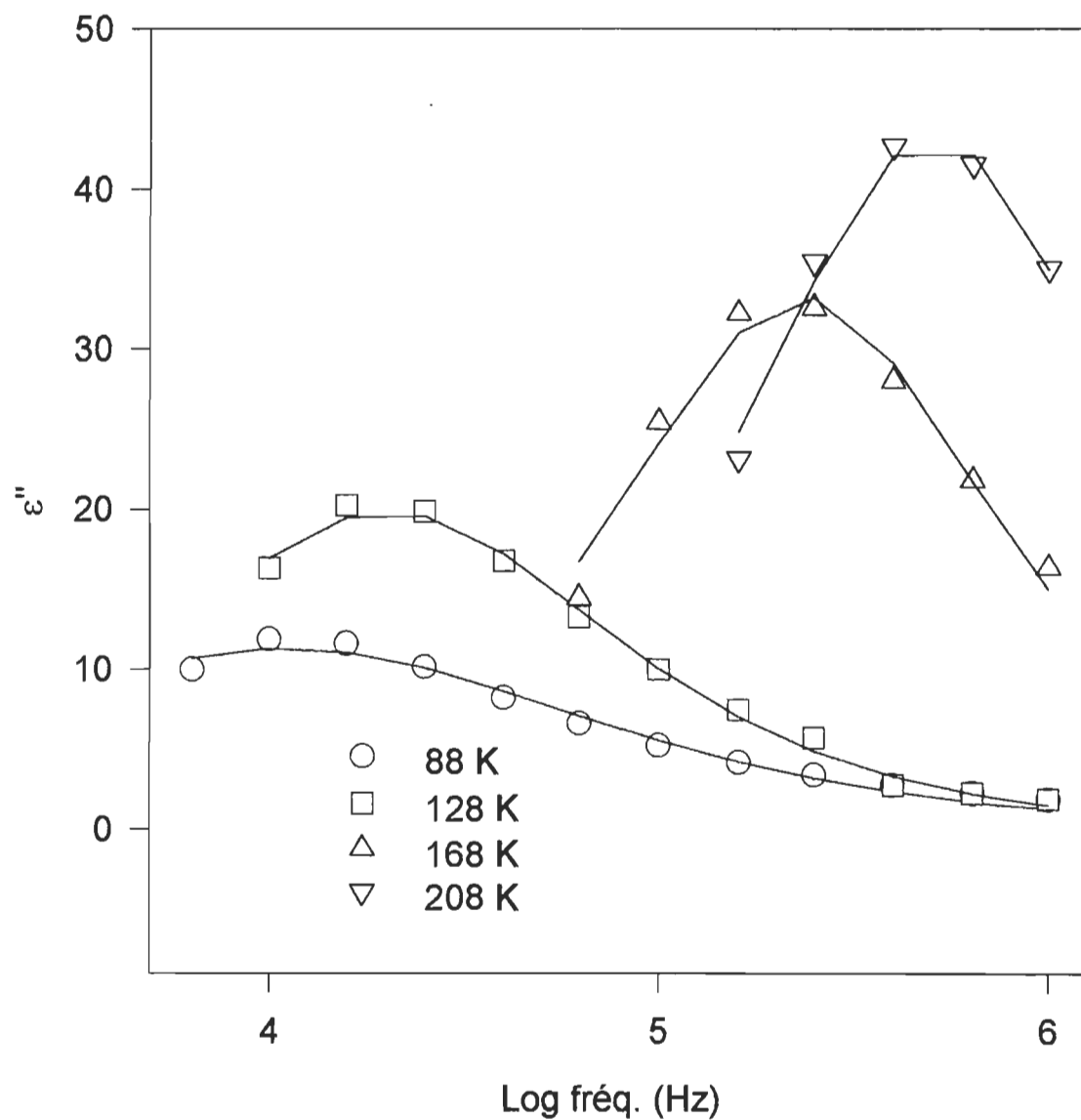


FIGURE 5.30: Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 16%.

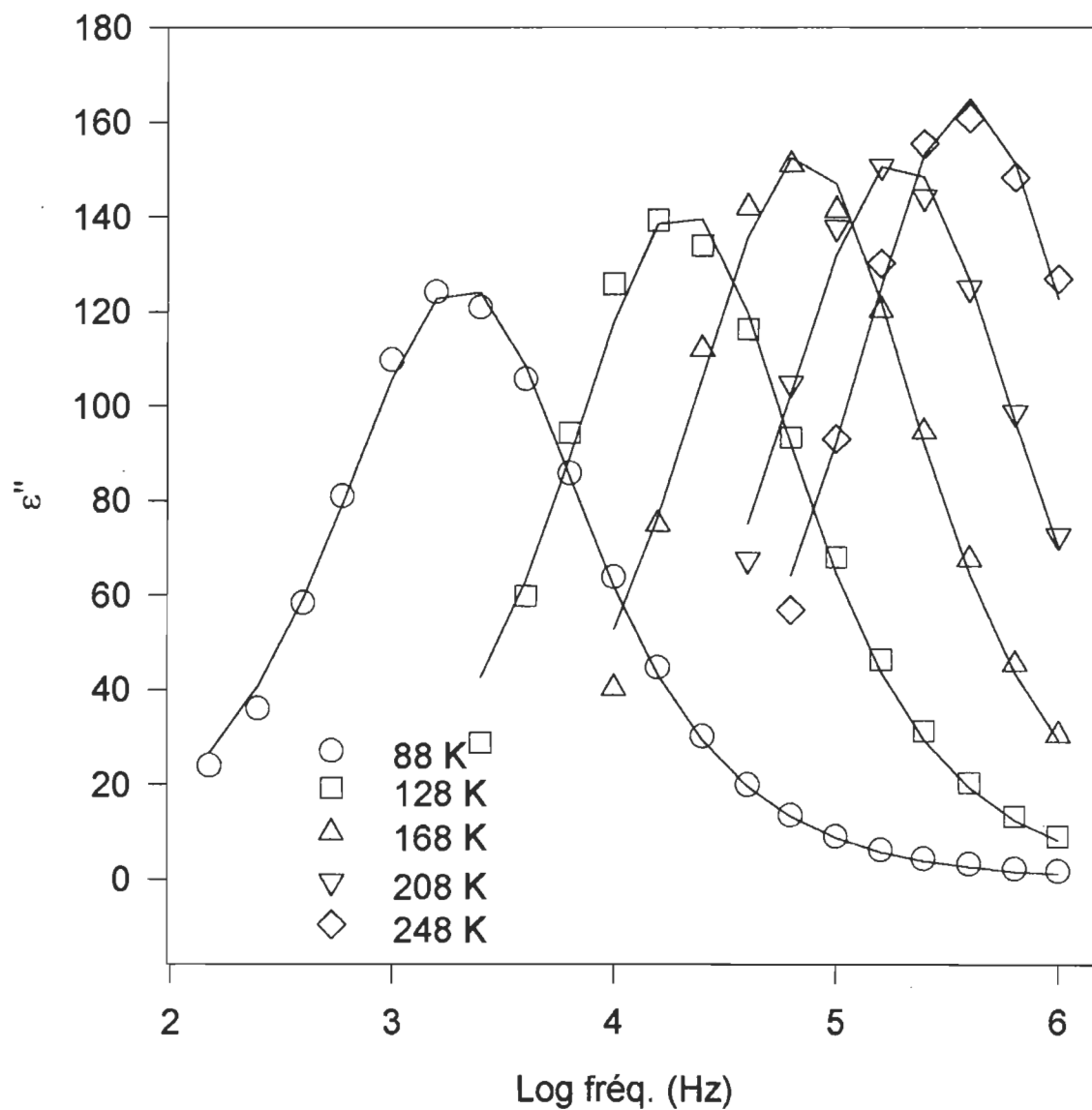


FIGURE 5.31: Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 20%.

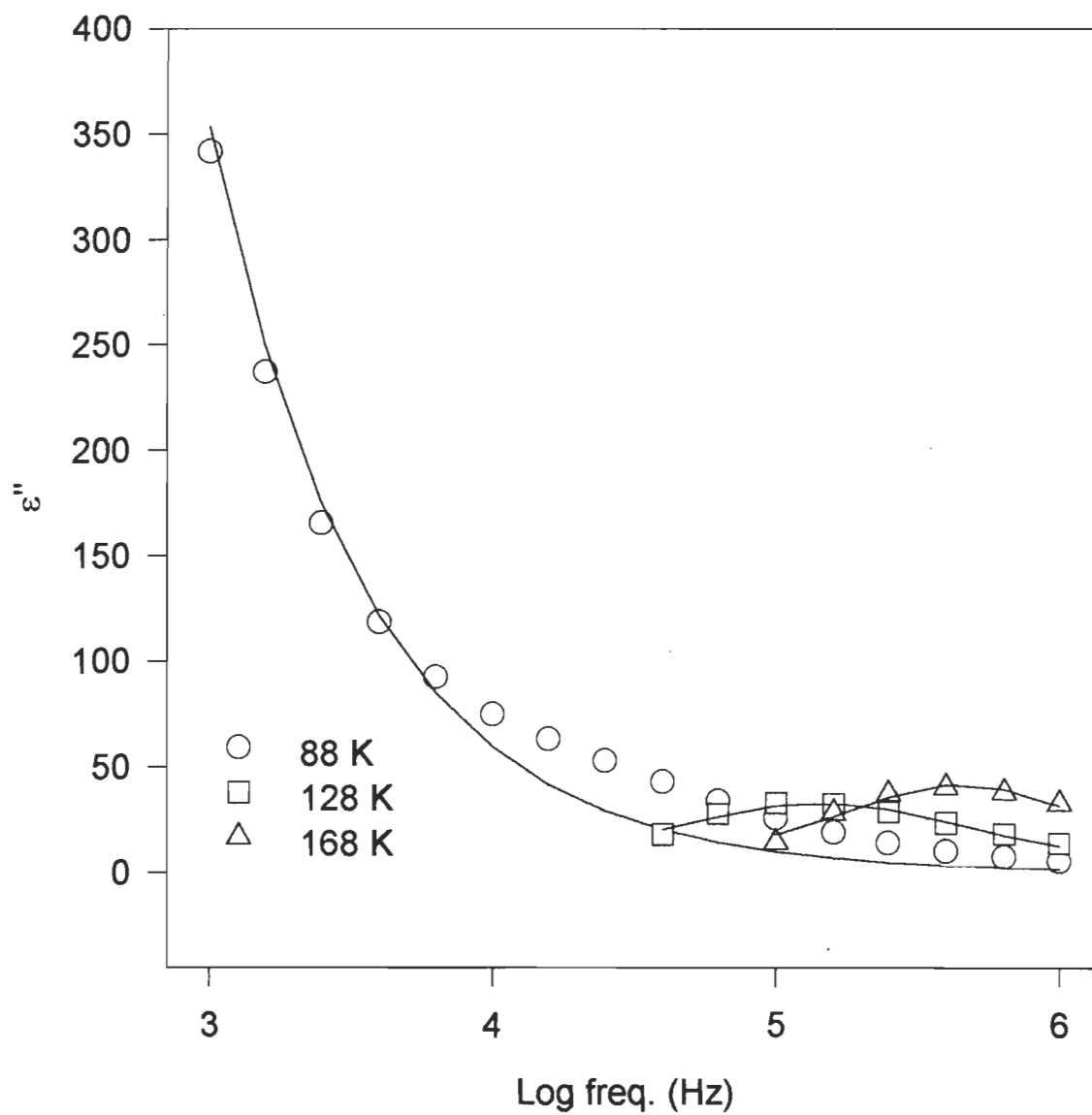


FIGURE 5.32: Courbes de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le PAN 40%.

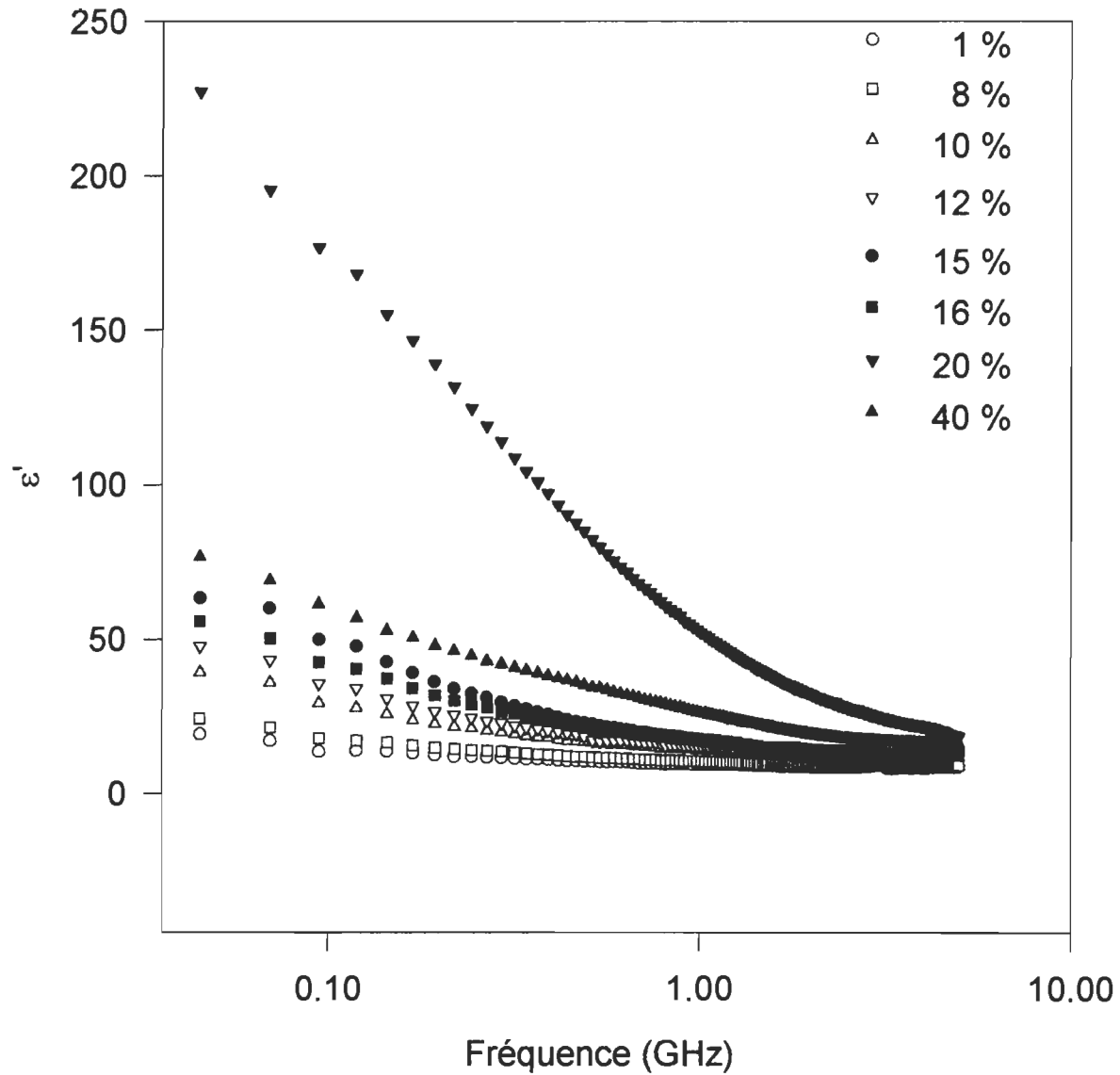


FIGURE 5.33: Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 253 K.

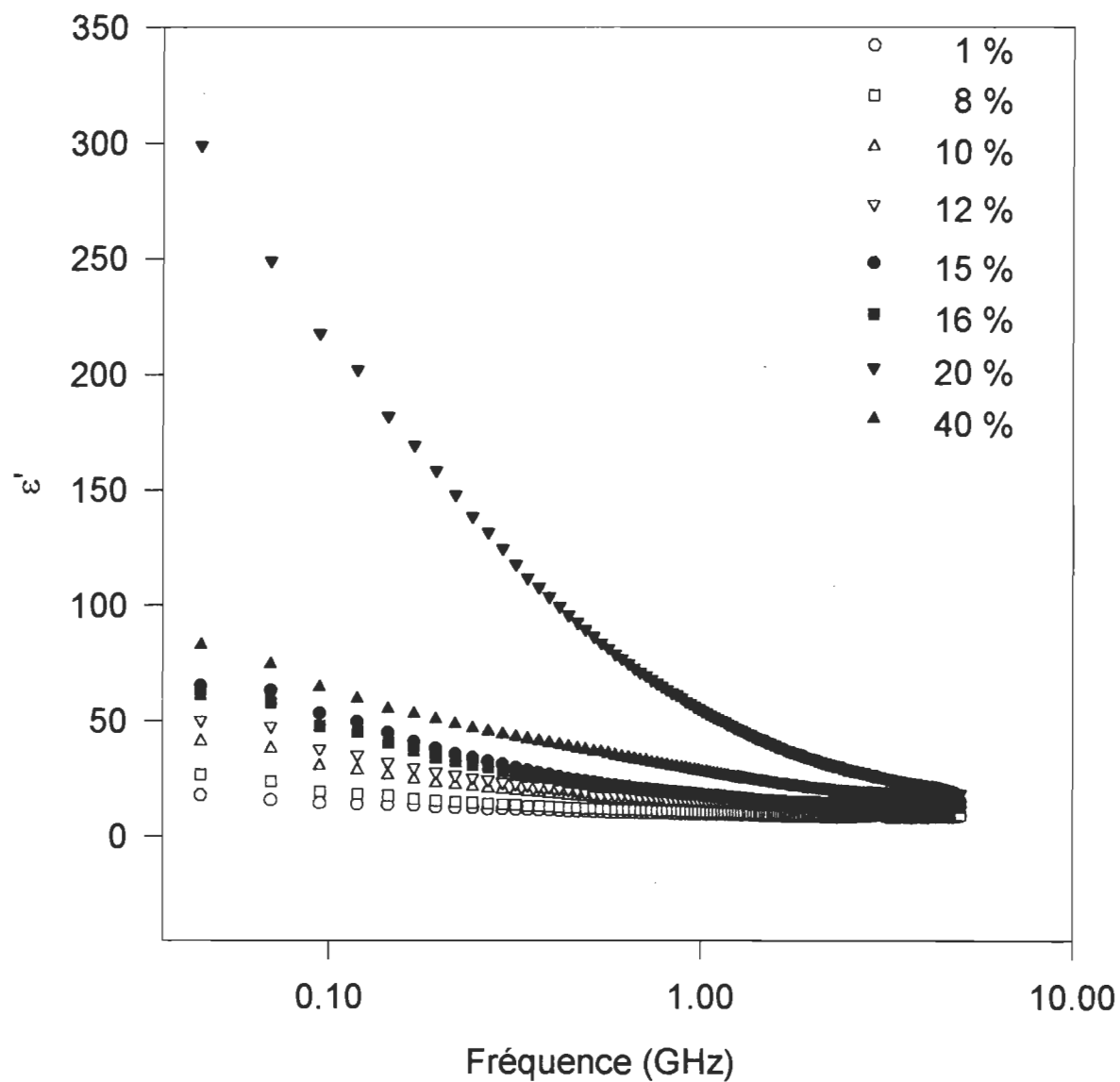


FIGURE 5.34: Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 263 K.

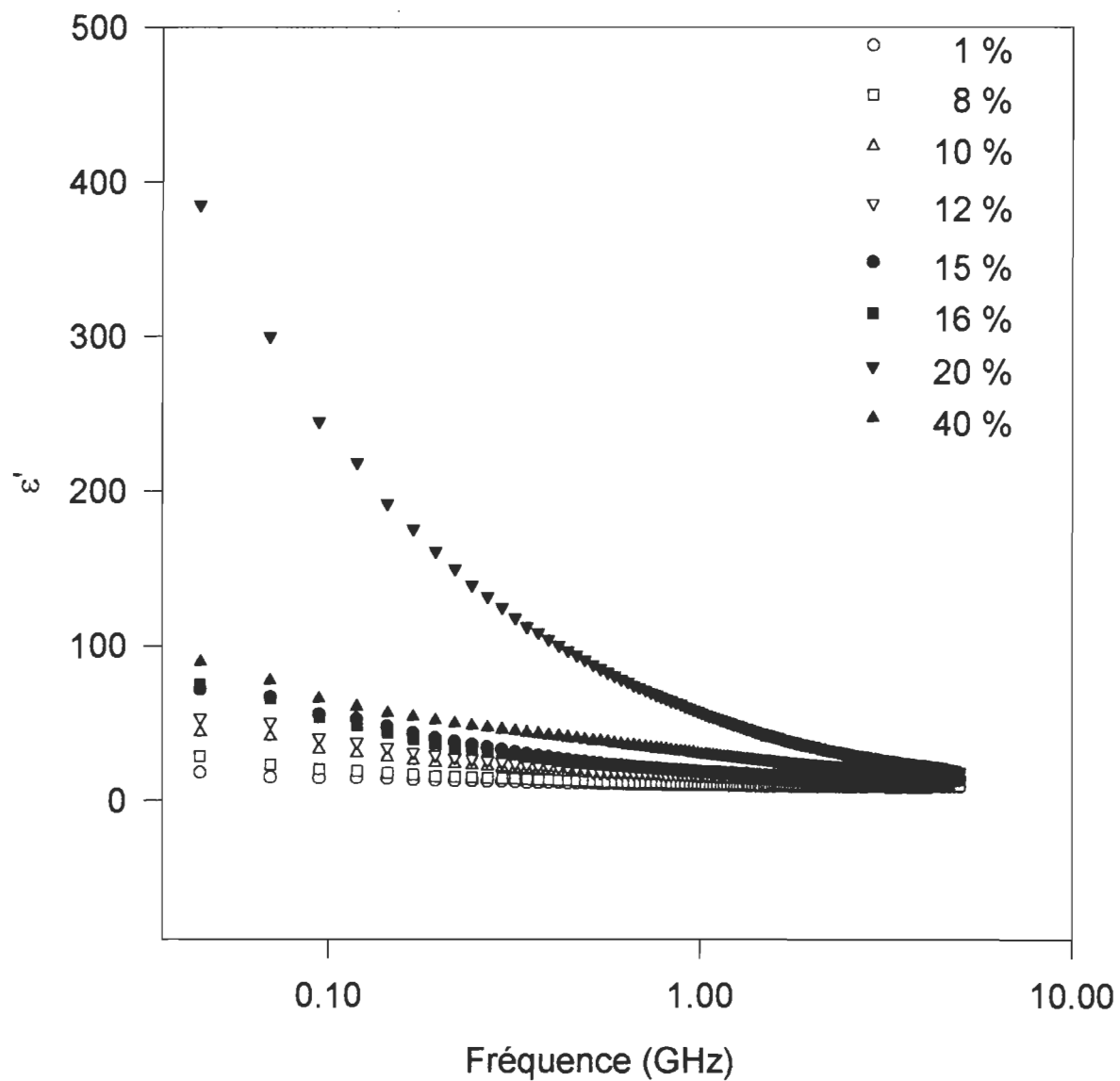


FIGURE 5.35: Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 273 K.

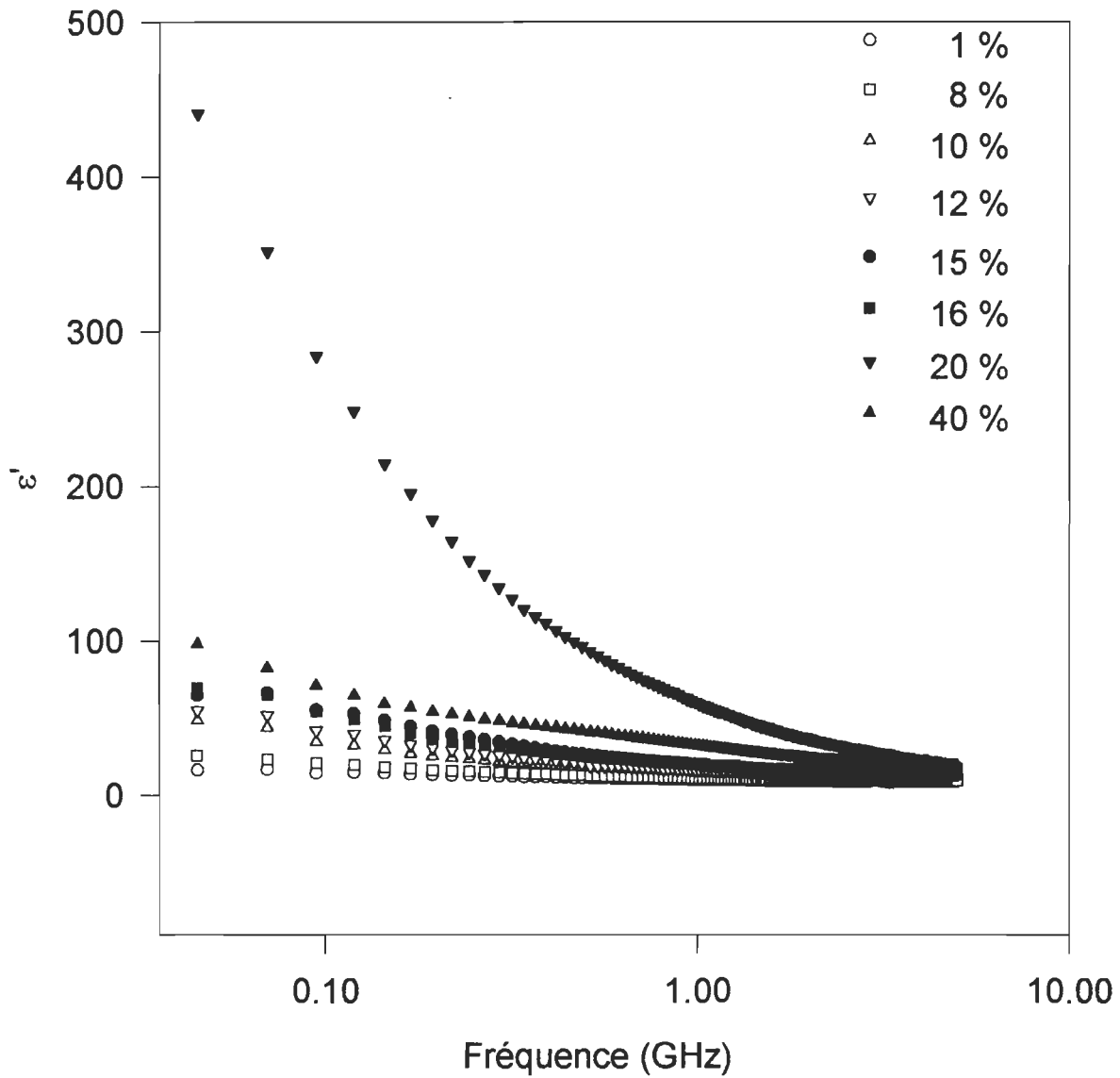


FIGURE 5.36: Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 283 K.

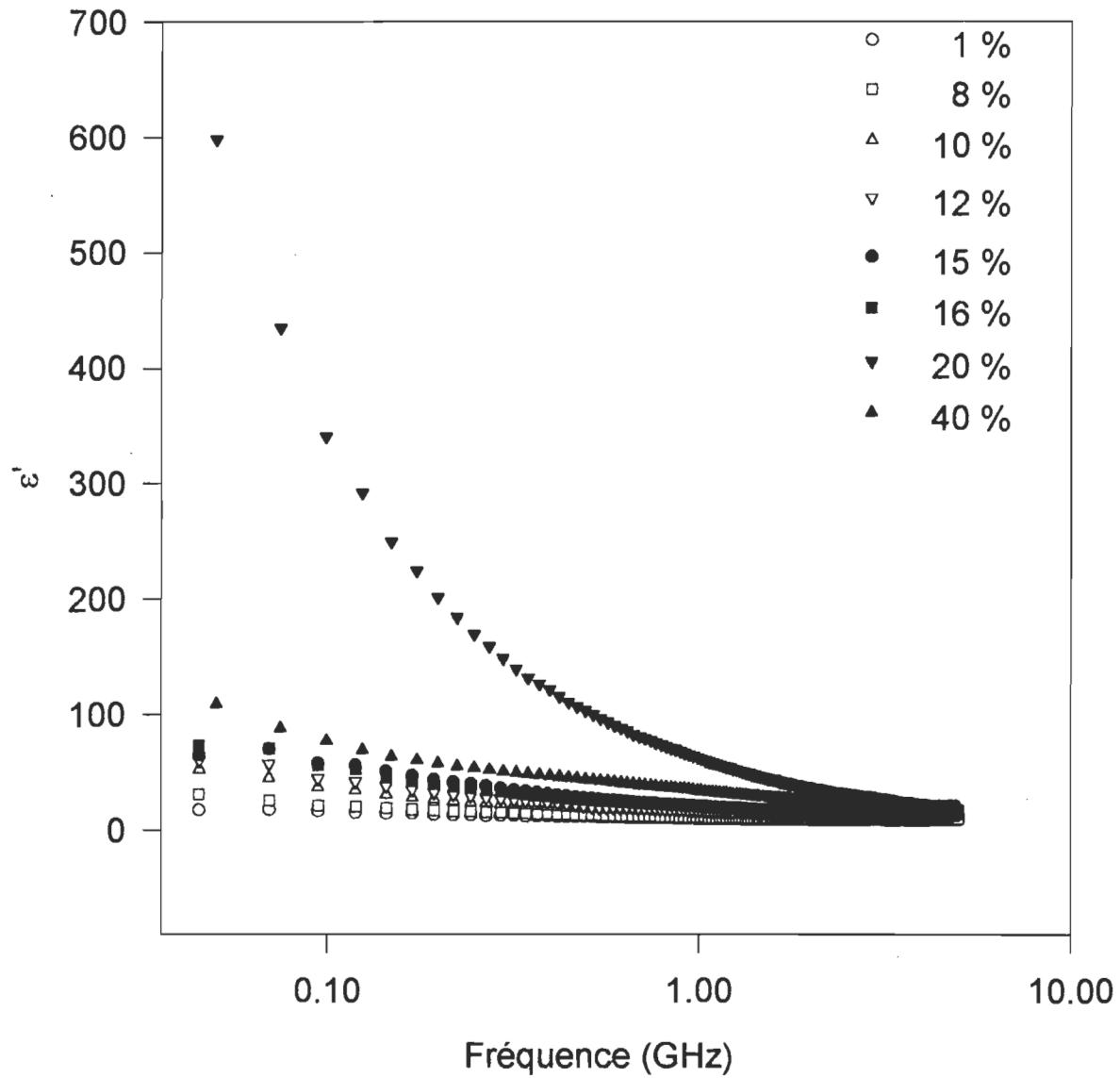


FIGURE 5.37: Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 293 K.

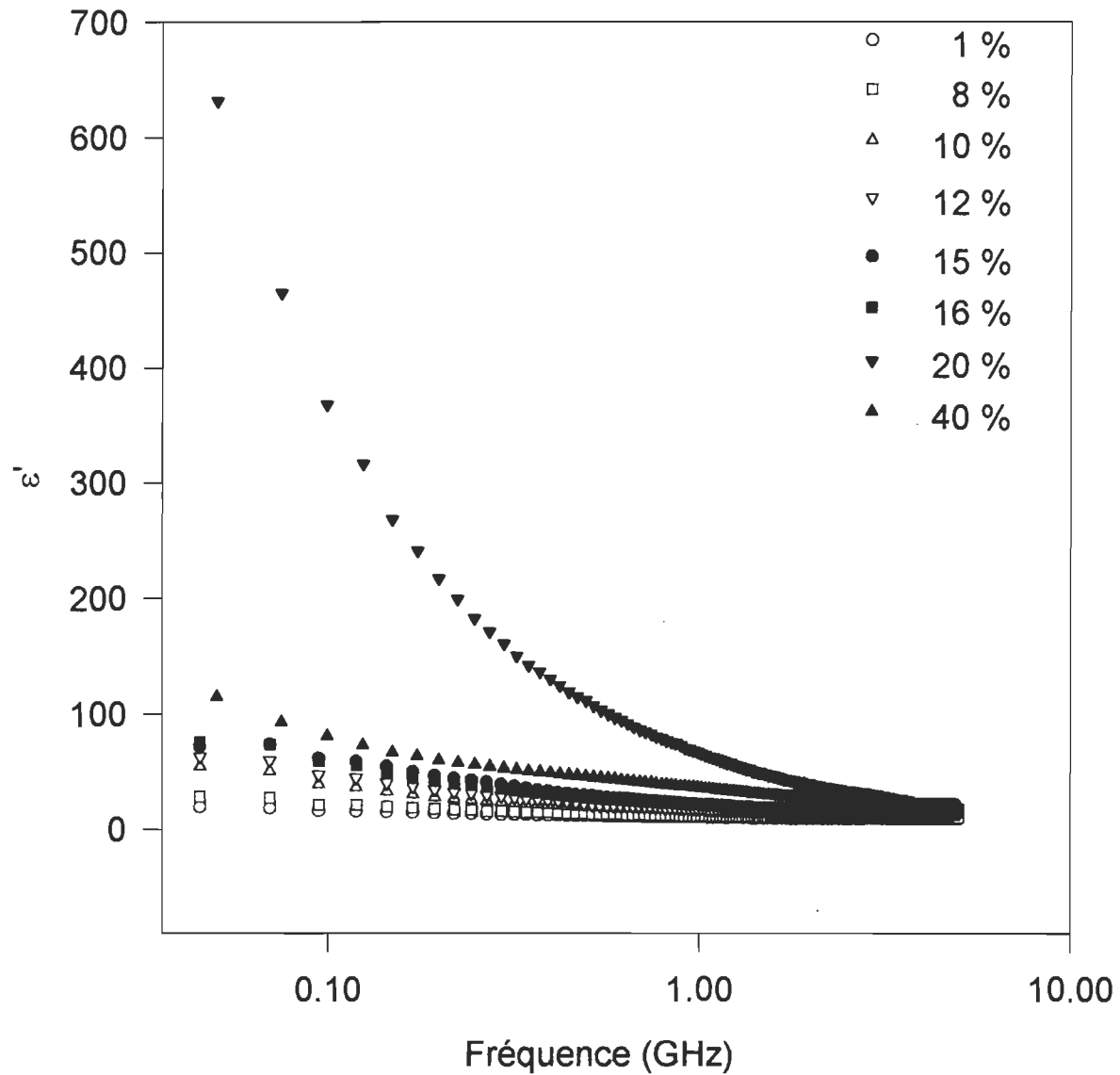


FIGURE 5.38: Comportement de la partie réelle de la permittivité micro-onde en fonction de la fréquence à 303 K.

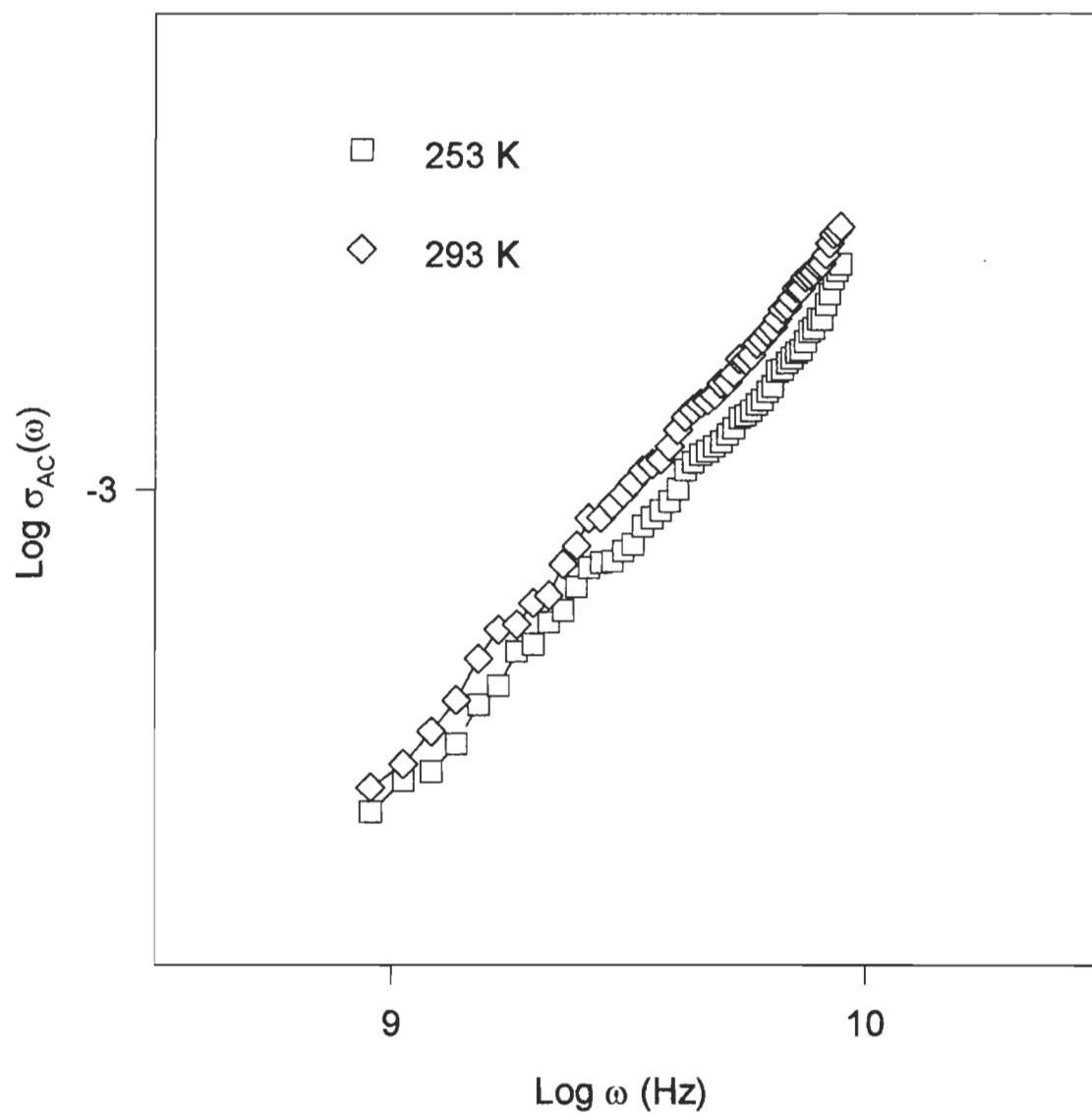


FIGURE 5.39: Variation en fonction de la fréquence de $\sigma_{AC}(\omega)$ pour le PAN 1%.

Liste des ouvrages cités dans le chapitre V

- 1.- N. F. Mott et E. A. Davis, 'Electronic Processes in Non-Crystalline Materials', Sec. Ed., Clarendon Press, Oxford (1979).
- 2.- D. K. Paul et S. S. Mitra, Phys. Rev. Lett., **31**, 1000(1973).
- 3.- F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, Phys. Rev. B, **39**, 3570(1989).
- 4.- R. M. Hill, Philosophical Magazine, **24**, 1307(1971).
- 5.- C. H. Seager et G. E. Pike, Phys. Rev. B, **10**, 1435(1974).
- 6.- M. H. Brodsky et R. J. Gambino, Journal of Non-Crystalline Solids, **8-10**, 739(1972).
- 7.- A. Lewis, Phys. Rev. Lett., **29**, 1555(1972).
- 8.- A. Lewis, Phys. Rev. Lett., **30**, 1238(1973).
- 9.- N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price et M. Davies, 'Dielectric Properties and Molecular Behavior', Van Nostrand Reinhold Compagny, London (1969).
- 10.- J. Kuo, E. Fox, D. Mitchell et T. Tuerke, 'Transform and Curve Fitting', Jandel Scientific (1992).
- 11.- A. R. Long, Advances in Physics, **31**, 553(1982).
- 12.- E. A. Davis et N. F. Mott, Phil. Mag., **22**, 903(1970).

- 13.- M. Pollak et T. H. Geballe, Phys. Rev., **133**, 1742(1961).
- 14.- C. Kittel, 'Introduction to Solid State Physics', 4^{ieme} Edition, John Wiley & Sons, New-York (1971).
- 15.- W. A. Harrison, 'Solid State Theory', Dover Publications, New-York (1979).

CHAPITRE VI

DISCUSSION

La discussion se divise essentiellement en deux parties. D'abord nous présentons l'analyse des résultats expérimentaux de la conductivité DC et AC en utilisant le modèle de Mott pour un mécanisme de conduction tridimensionnelle. Nous discutons ensuite des résultats de la permittivité diélectrique complexe suivant la relation de Cole-Cole dans le domaine des fréquences concernées.

6.1 Mécanisme de conduction

Le calcul de la conductivité dans le domaine des fréquences audio $20 \text{ Hz} < f < 1 \text{ MHz}$ est réalisé avec l'équation (4.3). Afin de s'assurer que la conductivité mesurée à la fréquence la plus basse (20 Hz) ne comporte aucune composante AC, nous avons fait un balayage en fréquence pour tous les échantillons sur une plage de températures variant entre 88 K et 288 K. Les figures 5.1 à 5.8 illustrent que $\sigma(\omega)$ dépend de plus en plus de la fréquence avec une baisse en température. On constate cependant que $\sigma(\omega)$ demeure indépendant de la fréquence lorsque $f < 1 \text{ kHz}$ et ce pour tous les échantillons quelque soit la température. Il est donc très raisonnable de supposer que la conductivité mesurée à 20 Hz correspond à la conductivité DC.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, un mécanisme de conduction que l'on peut rencontrer chez les matériaux non-cristallins est celui d'une conduction électronique par sauts de charges activés thermiquement, près de l'énergie de Fermi, d'un état localisé à un autre. Un tel type de conduction dépend de la température selon la relation de Mott [1-4]

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/(d+1)} \right] \quad (6.1)$$

où d est la dimension du système. Cette équation est représentée par les figures 5.9 à 5.16 pour $d = 3$. La ligne en trait plein démontre l'ajustage de la courbe. Il est difficile à priori de fixer la valeur de d , cependant le tableau 5.2 montre que les valeurs calculées du facteur de délocalisation de la fonction d'onde et de la densité d'états à l'énergie de Fermi sont raisonnables par rapport à celles calculées pour d'autres matériaux amorphes [5-9], ce qui justifie notre choix et qui confirme la validité de la relation de Mott pour le polyaniline.

Remarquons que la conductivité augmente avec le dopage pour atteindre un maximum pour le PAN 20%, $\sigma_{DC}(T = 293 \text{ K}) = 14.8915 \pm 0.0001 \text{ mS/cm}$, pour ensuite retomber à $\sigma_{DC}(T = 293 \text{ K}) = 2.3527 \pm 0.0001 \text{ mS/cm}$ pour le PAN 40% (tableau 5.5). Il faut remarquer que ces fluctuations dans la conductivité des échantillons dopés demeurent minimales par rapport à la conductivité du PAN pur pour lequel $\sigma_{DC}(295 \text{ K}) \approx 10^{-6} \text{ mS/cm}$ [10,11]. Ces variations peuvent s'expliquer par des différences de compactage de la poudre d'un échantillon à l'autre dans le processus de préparation, ou par de légères variances du taux de pH de l'acide dopant.

On remarque au tableau 5.2 que la densité d'états à l'énergie de Fermi atteint un maximum pour le PAN 15% car $N(E_F) \propto \sigma_0^3$ où σ_0 est maximale à 15%

(tableau 5.1). De plus, le facteur de délocalisation de la fonction d'onde électronique pour le PAN 15% est maximum, $\alpha = (0.042 \pm 0.006) \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$, et la distance de saut, $R = (193.3 \pm 21.2) \times 10^{-10} \text{ cm}$ est minimale, ce qui peut signifier que la distance inter-chaîne à ce dopage est minimale de sorte que la fonction d'onde électronique puisse s'étendre sur quelques chaînes afin de favoriser une conductivité optimale.

6.1.1 Conductivité DC-AC

En examinant le tableau 5.5, on remarque que la conductivité DC s'approche rapidement, en fonction du dopage, de la conductivité totale mesurée $\sigma_m(\omega = 0.120 \text{ GHz})$ dans la région micro-onde. Pour les dopages supérieures à 1%, $\sigma_m(\omega)$ devient même inférieur à σ_{DC} . Il ne faut cependant pas oublier que σ_{DC} et $\sigma_m(\omega)$ ont été mesurées selon deux techniques différentes, soient avec une cellule à trois terminaux et une sonde coaxiale respectivement, et même si la différence entre σ_{DC} et $\sigma_m(\omega)$ semble grande, surtout pour le PAN 15%, on n'a qu'à observer la figure 6.1 où on rapporte $\sigma_m(\omega = 0.120 \text{ GHz})$ contre σ_{DC} à $T = 293 \text{ K}$. On remarque que la différence entre $\sigma_m(\omega)$ et σ_{DC} pour les dopages élevés devient petite par rapport à la différence observée pour le polyaniline pur [10,11].

Nous avons calculé la valeur de l'exposant s dans la section 5.2.2 pour le PAN 1%. Une meilleure estimation de cet exposant peut être faite à partir du PAN pur étant donné que $\sigma_m(\omega) - \sigma_{DC} \gg 0$ (voir graphique 6.1), cependant il a été

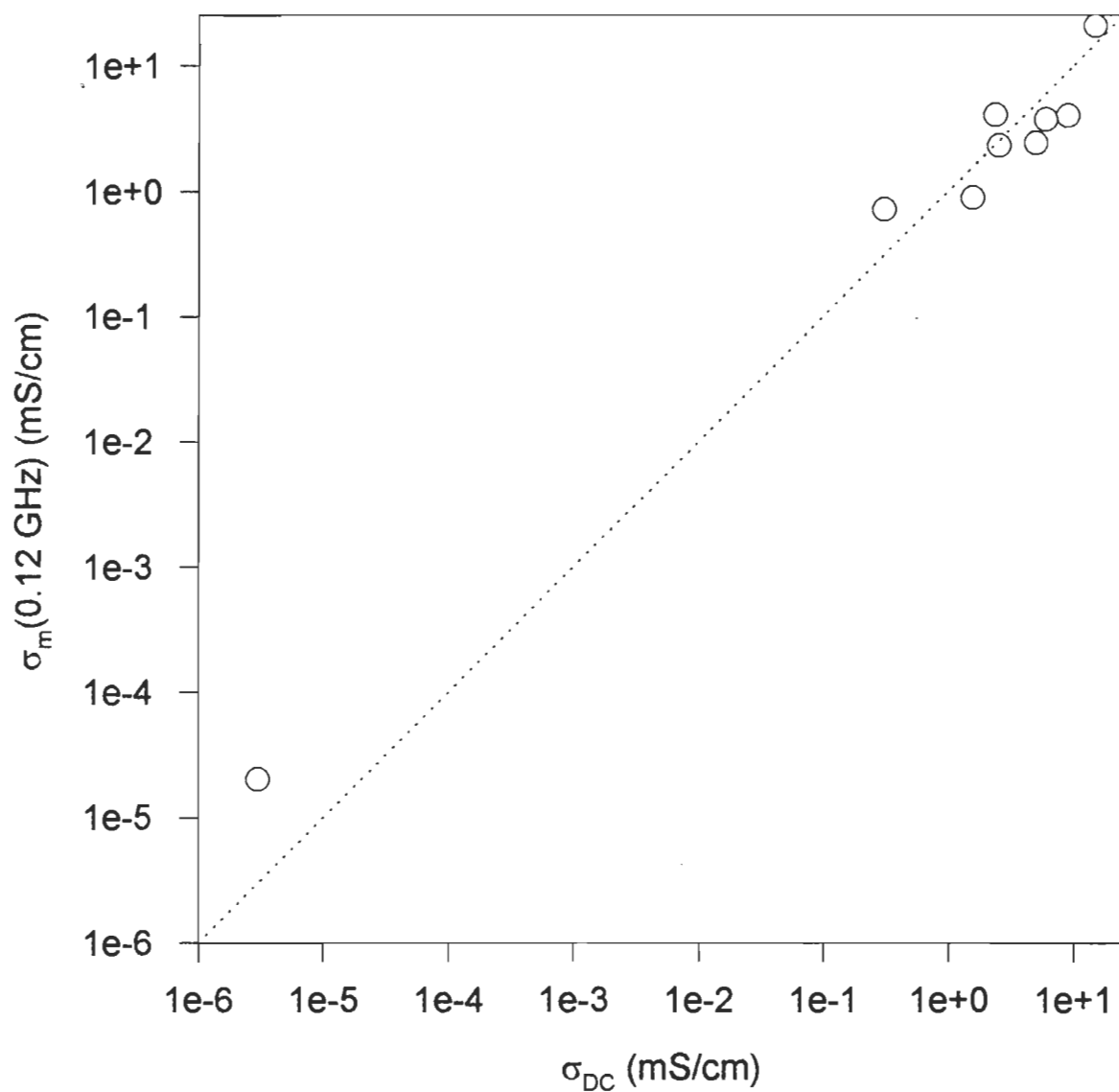


FIGURE 6.1: $\text{Log } \sigma(f = 0.12 \text{ GHz})$ en fonction de $\text{log } \sigma_{DC}$ à $T = 293 \text{ K}$ pour le PAN de 0% à 40%. Le PAN 0% est tiré de Javadi et al. [11].

très difficile de mesurer avec une précision satisfaisante la conductivité de cet échantillon car il est peu conducteur, $\sigma_{DC}(295 \text{ K}) \approx 10^{-6} \text{ mS/cm}$ [10,11]. Mentionnons qu'il est difficile d'estimer la valeur de s à partir de la dépendance en fréquence de la conductivité grâce aux graphiques 5.1 à 5.8, surtout pour les dopages élevés où nous avons très peu de points expérimentaux. C'est pourquoi l'exposant s a été déterminé dans la région micro-onde où la dépendance en fréquence de la conductivité est plus évidente, voir la figure 5.39.

6.2 Permittivité diélectrique

6.2.1 Analyse de la partie réelle de ϵ dans la région des radio-fréquences

Les figures 5.17 à 5.24 représentent le comportement de ϵ' en fonction de la fréquence pour $88 \text{ K} < T < 248 \text{ K}$. La ligne en trait plein donne l'ajustement de l'équation (5.9) sur le modèle de Cole-Cole [12] pour une distribution des temps de relaxation. On voit que l'on obtient moins de précision sur ϵ' mesuré aux basses fréquences avec une hausse en température puisque que la conductance augmente exponentiellement avec la température.

En examinant le tableau 5.3, on remarque aisément que pour tous les échantillons, l'exposant α diminue lorsque la température augmente. On peut conclure facilement que le PAN tend à suivre le modèle de Debye, c'est-à-dire un seul temps de relaxation, avec une hausse en température. Il est à remarquer aussi que le temps de relaxation τ diminue (par activation thermique) pour tous les échantillons lorsque la température est augmentée. De plus, notons que la valeur de

τ est relativement élevée, ce qui peut signifier que la chaîne principale du polymère joue un rôle actif dans le mécanisme de relaxation.

Les espaces vides dans le tableau 5.3 indiquent le manque de précision dans l'évaluation de ϵ_0 , ϵ_∞ , τ et α parce que la conductivité, déterminée à partir de la partie imaginaire de l'admittance, est trop grande par rapport aux mesures de la capacitance, surtout dans les conditions où la température est élevée.

6.2.2 Analyse de la partie imaginaire de ϵ

Les figures 5.25 à 5.32 donnent l'allure du comportement de ϵ'' en fonction de la fréquence pour $88 \text{ K} < T < 248 \text{ K}$ et la ligne en trait plein représente à nouveau le lissage de l'équation (5.10). Le calcul des pertes diélectriques est fait grâce à la différence entre la conductivité totale mesurée et la conductivité DC, selon la relation

$$\epsilon'' = \frac{\sigma_m(\omega) - \sigma_{DC}}{\omega \epsilon_0} \quad (6.2)$$

A nouveau, nous omettons pour fin d'analyse certains points aux basses fréquences lorsque $\sigma_m(\omega) - \sigma_{DC}$ approche zéro, parce que l'incertitude devient importante. En analysant les données du tableau 5.4, on constate néanmoins qu'il demeure difficile d'obtenir une bonne précision sur les valeurs calculées de ϵ_0 et de ϵ_∞ . Cette incertitude se répercute en quelque sorte sur l'estimation du temps de relaxation et de l'exposant α , où on observe que le recoupement entre les valeurs de τ et de α calculées à partir de ϵ' et les mêmes valeurs calculées à partir de ϵ'' , est

plus ou moins bon, parce que le calcul des pertes diélectriques (ϵ'') tient compte de l'incertitude de deux termes dans l'équation (6.2). Le calcul de τ et de α effectué à partir de ϵ' est en effet plus fiable. On peut cependant tirer les mêmes conclusions que dans la section précédente, c'est-à-dire que le polyaniline tend à suivre le modèle de Cole-Cole lorsque la température diminue. Le lissage des courbes pour les graphiques 5.17 à 5.32 est réalisé avec le logiciel Sigma Plot de Jandel Scientific et les incertitudes calculées sur ϵ_0 , ϵ_∞ , τ et α sont déterminées à partir de la méthode de Marquardt-Levenberg, selon la procédure des moindres carrées non-linéaires [13].

6.2.3 Permittivité micro-onde

La partie imaginaire de la permittivité complexe a été calculée à partir de l'éq. (3.2), et les courbes représentant le comportement de ϵ' en fonction de la fréquence sont données dans les figures 5.33 à 5.38 pour tous les échantillons lorsque $253 \text{ K} < T < 303 \text{ K}$. D'abord, comme on doit s'y attendre, on remarque que la permittivité augmente avec la température pour l'ensemble des PAN, et elle atteint un maximum pour le PAN 20%. Il n'est pas facile d'établir une comparaison entre les valeurs mesurées de ϵ' à 45 MHz, (pour $T = 253 \text{ K}$ par exemple) et la valeur mesurée de ϵ_∞ à partir du tableau 5.3, puisque la mesure de ϵ_∞ pour $T > 248 \text{ K}$ devient impossible à cause que la conductivité $\sigma(\omega)$ est élevée à haute température. Il reste que le comportement de ϵ' avec le dopage suit la même tendance que la conductivité totale mesurée $\sigma_m(\omega)$ (voir le tableau 5.5) où $\sigma_m(\omega)$ et σ_{DC} augmentent avec le dopage et atteignent un maximum pour le PAN 20%.

Soulignons qu'il aurait été utile de combiner les valeurs mesurées de ϵ' de la région micro-onde avec celles de la région audio pour compléter, en quelque sorte, l'analyse du modèle de Cole-Cole, et ce pour des températures suffisamment basses ($T < 200$ K environ). Deux obstacles majeurs empêchent une telle réalisation; d'abord le minimum que peut atteindre le bain à température contrôlée se situe autour de 250 K, et ensuite l'utilisation restreinte de la sonde coaxiale aux basses températures, où T doit être supérieure à 230 K environ.

Liste des ouvrages cités dans le chapitre VI

- 1.- N. F. Mott et E. A. Davis, 'Electronic Processes in Non-Crystalline Material', Sec. Ed., Clarendon Press, Oxford (1979).
- 2.- J. Kurkijärvi, Phys. Rev. B, **8**, 922(1973).
- 3.- E. P. Nakhmedov, V. N. Prigodin et A. N. Samukhin, Sov. Phys. Solid States, **31**, 368(1989).
- 4.- I. G. Austin et N. F. Mott, Advances in Physics, **18**, 41(1969).
- 5.- R. Singh, R. P. Tandon et S. Chandra, J. Appl. Phys., **70**, 243(1991).
- 6.- R. Singh, R. P. Tandon, V. S. Panwar et S. Chandra, J. Appl. Phys., **69**, 2504(1991).
- 7.- A. J. Epstein, H. Rommelmann, R. Bigelow, H. W. Gibson, D. M. Hoffmann et D. B. Tanner, Phys. Rev. Lett., **50**, 1866(1983).
- 8.- D. K. Paul et S. S. Mitra, Phys. Rev. Lett., **31**, 1000(1973).
- 9.- K. Nair et S. S. Mitra, Journal of Non-Crystalline Solids, **24**, 1(1977).
- 10.- F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, Phys. Rev. B, **39**, 3570(1989).
- 11.- H. H. S. Javadi, K. R. Cromack, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, Phys. Rev. B, **39**, 3579(1989).

- 12.- N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price et M. Davies, 'Dielectric Properties and Molecular Behavior', Van Nostrand Reinhold Company, London (1969).
- 13.- J. Kuo, E. Fox, D. Mitchell et T. Tuerke, 'Transform and Curve Fitting', Jandel Scientific (1992).

CONCLUSION

Nous avons comparé les résultats expérimentaux de la conductivité du PAN dopé au H_3PO_4 au modèle de Mott, qui décrit un mécanisme de sauts des charges électroniques activés thermiquement, d'un état localisé à un autre, aussi appelé "Variable-range hopping" (VRH). On obtient un excellent lissage des courbes, selon l'équation de Mott (voir équation 2.2), pour tous les échantillons si nous supposons que la conduction est tridimensionnelle ($d = 3$). Les valeurs calculées de la densité d'états au niveau de Fermi sont consistantes pour un matériau amorphe comme le polyaniline. On observe aussi pour chaque échantillon que la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_f)$ augmente en fonction du dopage, accompagné d'une hausse de la conductivité. De plus, la condition du modèle de Mott pour le mécanisme "VRH" est respectée à tous les dopages où le produit αR est proche de l'unité, voir le tableau 5.2. L'expression de Mott pour la conduction par saut en régime alternatif (bande micro-onde) donne une estimation raisonnable de la valeur de l'exposant $s \approx 0.6$, pour le PAN 1%, selon les équations (5.11) et (5.13), et de la fréquence des phonons $\nu_{PH} = (6.92 \pm 0.76) \times 10^{13}$ Hz, similaire à celles obtenues pour d'autres solides amorphes, comme le silicium ou le germanium. De plus, l'utilisation de cette valeur de s pour le calcul de $N(E_f)$ et de α confirme sa validité, étant donné la cohérence des valeurs calculées de $N(E_f)$ et de α . Mentionnons que nous n'avons pas d'interprétation physique décisive sur le maximum observé pour la conductivité DC et AC du PAN 20%, à toutes les

fluctuation soit simplement due à de légères différences dans le pH de l'acide dopant ou à des variations de la densité d'un échantillon à l'autre.

Nous avons démontré aussi que la dépendance en fréquence de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité complexe ne suit pas le modèle de Debye pour un seul temps de relaxation, mais qu'elles observent plutôt la relation de Cole-Cole pour une distribution des temps de relaxation, selon les graphiques 5.17 à 5.32. Cependant, la diminution de l'exposant α avec la température confirme que le PAN tend à suivre le modèle de Debye lorsque $T \rightarrow 298$ K. La valeur relativement élevée du temps de relaxation τ , tableaux 5.3 et 5.4, donnerait une indication que la chaîne principale (backbone) du PAN participe en quelque sorte au mécanisme de relaxation. Les valeurs calculées de τ , α , ϵ_0 et ϵ_∞ à partir de la relation (5.9) sont plus fiables que celles calculées avec l'équation (5.10), car la précision sur la valeur mesurée de ϵ_0 est meilleure aux basses fréquences et aux basses températures. Les valeurs mesurées de ϵ' dans la région micro-onde ne peuvent pas servir à l'analyse du modèle de Cole-Cole car l'estimation de ϵ' dans la région audio demeure imprécise aux températures élevées. Il reste que ϵ' augmente en fonction de la température et du dopage (graphiques 5.33 à 5.38), pour atteindre à nouveau un maximum pour le PAN 20%.

APPENDICE A

TABLEAU A.1

Mesures de la conductivité à 20 Hz (mS/cm)

Temp. (K)	PAN 1%	PAN 8%	PAN 10%	PAN 12%
88	0.0010	0.0022	0.0045	0.0105
93	0.0010	0.0036	0.0071	0.0166
98	0.0014	0.0054	0.0099	0.0238
103	0.0019	0.0072	0.0142	0.0299
108	0.0025	0.0094	0.0178	0.0397
113	0.0033	0.0123	0.0234	0.0506
118	0.0042	0.0160	0.0315	0.0639
123	0.0051	0.0204	0.0386	0.0798
128	0.0062	0.0258	0.0467	0.0985
133	0.0076	0.0309	0.0561	0.1200
138	0.0089	0.0380	0.0690	0.1446
143	0.0108	0.0447	0.0813	0.1675
148	0.0124	0.0521	0.0972	0.1979
153	0.0143	0.0619	0.1138	0.2317
158	0.0171	0.0747	0.1342	0.2815
163	0.0206	0.0890	0.1628	0.3368
168	0.0246	0.1097	0.1979	0.3977
173	0.0285	0.1263	0.2285	0.4643
178	0.0329	0.1489	0.2704	0.5476
183	0.0378	0.1742	0.3130	0.6312
188	0.0434	0.1979	0.3557	0.7270
193	0.0489	0.2292	0.4030	0.8341
198	0.0541	0.2593	0.4550	0.9361
203	0.0610	0.2926	0.5182	1.0452
208	0.0686	0.3290	0.5780	1.1781
213	0.0754	0.3681	0.6413	1.2828
218	0.0855	0.4098	0.7160	1.4486
223	0.0947	0.4619	0.7953	1.6242
228	0.1060	0.5174	0.8695	1.8078
233	0.1161	0.5688	0.9558	1.9782
238	0.1303	0.6349	1.0625	2.2013
243	0.1415	0.6956	1.1604	2.4104
248	0.1553	0.7600	1.2755	2.6265
253	0.1686	0.8308	1.3939	2.8501
258	0.1828	0.9057	1.5156	3.0778
263	0.2001	0.9972	1.6402	3.3355
268	0.2182	1.0770	1.7828	3.5929
273	0.2341	1.1583	1.8935	3.8333
278	0.2505	1.2397	2.0344	4.0809
283	0.2711	1.3368	2.1928	4.3898
288	0.2954	1.4623	2.3377	4.6645
293	0.3139	1.5455	2.5014	4.9594
298	0.3392	1.6572	2.6579	5.2456

TABLEAU A.1 (suite)

Mesures de la conductivité à 20 Hz (mS/cm)

Temp. (K)	PAN 15%	PAN 16%	PAN 20%	PAN 40%
88	0.0201	0.0149	0.0854	0.0061
93	0.0336	0.0237	0.0744	0.0091
98	0.0453	0.0329	0.1020	0.0127
103	0.0647	0.0453	0.1321	0.0166
108	0.0805	0.0606	0.1785	0.0214
113	0.1067	0.0772	0.2219	0.0275
118	0.1348	0.0974	0.2929	0.0360
123	0.1635	0.1179	0.3580	0.0448
128	0.2029	0.1455	0.4373	0.0579
133	0.2421	0.1728	0.5261	0.0677
138	0.2942	0.2037	0.6139	0.0850
143	0.3447	0.2438	0.7310	0.1034
148	0.4003	0.2883	0.8465	0.1184
153	0.4720	0.3305	0.9710	0.1305
158	0.5628	0.3917	1.1445	0.1543
163	0.6761	0.4663	1.3525	0.1926
168	0.7948	0.5493	1.5605	0.2146
173	0.9205	0.6398	1.8098	0.2549
178	1.0869	0.7426	2.0799	0.2874
183	1.2488	0.8266	2.3105	0.3337
188	1.4046	0.9567	2.6385	0.3747
193	1.6007	1.0734	2.9543	0.4140
198	1.8143	1.2121	3.2293	0.4674
203	2.0456	1.3581	3.6134	0.5259
208	2.2912	1.5178	3.9780	0.5989
213	2.5496	1.6800	4.3623	0.6773
218	2.7848	1.8695	4.8463	0.7677
223	3.1131	2.0723	5.3551	0.8604
228	3.4587	2.2793	5.8851	0.9589
233	3.7735	2.5077	6.4346	1.0623
238	4.1542	2.7506	7.0851	1.1667
243	4.5497	2.9572	7.6996	1.2854
248	4.9898	3.2427	8.2641	1.4003
253	5.3310	3.5366	8.9435	1.4891
258	5.7230	3.8275	9.6347	1.5705
263	6.1455	4.0969	10.3358	1.6583
268	6.5257	4.4116	11.1609	1.8087
273	6.8902	4.6828	11.8513	1.8101
278	7.3631	4.8846	12.5473	1.9702
283	7.9185	5.3116	13.2956	2.0400
288	8.4401	5.5850	14.1314	2.1012
293	8.9008	5.9381	14.8915	2.3527
298	9.3632	6.3257	15.8208	2.5094

APPENDICE B

Mesures de la partie réelle de ϵ (pF)

TABLEAU B.1

PAN 1%

Fréq. (Hz) $\pm 0.01\%$	88 K	128 K	168 K	208 K	248 K	298 K
1000000	13.87	20.35	29.90	40.53	51.62	65.25
640000	15.22	23.11	34.52	47.33	61.63	82.42
400000	16.99	26.64	40.43	56.43	76.41	108.81
250000	19.16	30.90	47.75	68.65	97.46	142.55
160000	21.68	35.78	56.59	84.65	123.36	175.50
100000	24.89	42.04	68.80	107.21	153.06	204.37
62500	28.77	49.85	85.43	133.93	179.26	224.89
40000	33.20	59.28	106.01	158.73	197.85	238.42
25000	38.84	72.30	131.18	180.20	211.60	248.63
15790	45.61	89.16	155.41	195.84	221.16	256.84
10000	54.01	110.15	175.88	207.53	228.74	264.87
6315	64.78	133.72	192.40	217.06	236.07	276.51
4000	78.57	156.40	205.68	224.89	241.97	284.56
2500	96.62	176.94	217.22	232.42	247.54	291.29
1579	117.41	194.46	228.40	240.83	256.00	305.52
1000	138.96	210.05	236.73	245.34	250.94	309.13
600	161.82	226.18	248.21	251.08	259.05	302.95
400	178.58	239.44	256.40	263.11	266.92	305.68
250	197.15	254.15	266.51	276.51	283.54	316.67
150	217.31	271.93	284.84	310.37	331.27	285.86
100	234.15	288.13	307.54	363.54	404.68	300.57
60	255.78	324.96	398.91	588.79	526.67	21.63
40	276.80	362.80	487.58	786.75	1557.08	-154.28
20	345.32	507.53	1161.06	2385.09	4467.00	2781.04

* Le lissage des courbes des figures 5.17 à 5.24 est déterminé à partir des mesures de ϵ dont l'erreur ne dépasse pas 10 %. Les mauvaises données sont éliminées lors de l'ajustage.

PAN 8%

Fréq. (Hz) ± 0.01 %	88 K	128 K	168 K	208 K	248 K	298 K
1000000	16.50	29.56	40.66	51.65	73.05	97.79
640000	18.34	33.75	46.53	66.97	113.59	164.14
400000	20.74	38.84	55.21	95.39	173.75	231.55
250000	23.72	44.78	69.22	140.76	239.74	279.63
160000	27.16	51.63	91.55	196.02	291.04	305.48
100000	31.55	61.21	128.74	253.15	326.13	320.06
62500	36.81	75.59	178.47	295.21	346.16	329.65
40000	42.74	96.89	226.44	318.97	357.04	337.85
25000	50.13	130.27	265.09	332.53	364.38	345.69
15790	58.86	171.52	288.20	340.11	368.84	350.36
10000	69.76	211.50	301.38	345.23	374.14	365.86
6315	84.39	241.78	309.42	351.72	392.48	434.15
4000	104.51	260.57	314.24	355.49	401.62	474.27
2500	132.29	271.94	317.99	356.46	407.10	511.22
1579	164.18	279.92	323.25	361.72	437.71	570.29
1000	194.05	283.84	319.58	357.04	414.72	567.64
600	219.49	290.12	325.16	352.75	411.16	546.08
400	233.81	293.46	328.51	346.90	412.41	564.35
250	246.23	299.17	338.80	346.29	394.02	374.92
150	256.50	311.62	384.95	332.63	304.35	-110.91
100	264.38	330.73	426.70	388.02	309.58	-926.16
60	282.61	426.43	580.11	648.43	694.10	-1379.55
40	290.86	500.57	1187.63	315.81	472.43	-4957.26
20	353.28	1173.08	3234.14	3872.00	9113.77	3312.39

PAN 10%

Fréq. (Hz) ± 0.01 %	88 K	128 K	168 K	208 K	248 K	298 K
1000000	22.47	40.53	58.17	111.39	287.97	668.75
640000	25.34	46.39	74.92	205.96	601.17	1238.05
400000	29.02	54.06	110.00	409.82	1101.15	1816.03
250000	33.47	64.80	184.99	770.15	1649.15	2225.99
160000	38.52	81.12	329.86	1220.57	2053.09	2454.46
100000	44.88	112.90	603.28	1655.66	2313.17	2591.32
62500	52.57	177.37	980.18	1946.03	2456.94	2677.43
40000	61.65	297.61	1316.92	2097.58	2531.82	2736.31
25000	74.45	516.65	1559.45	2183.97	2581.12	2786.97
15790	93.21	797.32	1691.95	2229.44	2612.41	2824.44
10000	124.49	1050.33	1764.70	2261.61	2647.12	2888.65
6315	181.72	1223.26	1810.58	2295.52	2710.89	3085.03
4000	284.04	1320.55	1830.43	2311.01	2747.68	3192.91
2500	448.20	1373.23	1828.93	2317.27	2771.69	3311.05
1578	634.70	1400.13	1822.12	2332.68	2804.81	3465.21
1000	787.55	1410.27	1797.87	2305.46	2790.20	3409.32
600	895.56	1433.17	1862.82	2352.20	2844.34	3487.75
400	947.39	1399.53	1761.22	2298.88	2724.96	3296.14
250	980.29	1329.85	1536.75	2189.03	2544.24	2731.42
150	989.09	1197.77	1206.22	2077.00	2171.33	1138.95
100	987.18	1090.35	929.77	2044.09	1792.69	-1878.20
60	990.18	925.48	549.60	1265.50	1981.81	-4301.62
40	944.99	455.97	18.21	685.68	-1515.48	-21924.8
20	805.30	-573.26	-65.74	6406.84	6573.01	-34383.3

PAN 12%

Fréq. (Hz) ± 0.01 %	88 K	128 K	168 K	208 K	248 K	298 K
1000000	26.42	49.40	69.03	57.44	-94.06	-685.05
640000	30.19	57.51	82.08	68.83	-100.27	-749.20
400000	34.99	67.78	96.71	76.62	-113.66	-829.93
250000	40.74	79.99	110.14	79.53	-135.06	-930.99
160000	47.24	92.95	120.15	78.67	-162.34	-1047.49
100000	55.40	107.09	128.05	76.18	-192.82	-1173.02
62500	65.15	120.30	133.92	73.92	-218.13	-1275.66
40000	76.01	131.09	138.29	71.68	-239.64	-1359.30
25000	89.03	140.69	141.40	68.03	-265.52	-1453.52
15790	102.85	148.73	144.06	61.53	-306.24	-1609.15
10000	116.84	156.04	146.89	63.17	-310.69	-1612.43
6315	130.60	162.60	154.71	100.19	-152.08	-995.12
4000	143.68	168.65	157.58	114.23	-75.66	-693.13
2500	156.58	173.65	159.67	119.68	-55.05	-573.14
1579	168.99	181.10	171.20	142.50	-1.45	-496.51
1000	180.28	180.97	162.00	112.39	-135.52	-799.05
600	192.97	188.21	160.62	74.77	-224.65	-1461.46
400	203.00	197.65	157.52	66.54	-694.92	-2908.86
250	214.86	212.99	162.27	-128.79	-1868.42	-6991.13
150	229.62	250.24	147.73	-507.26	-4823.85	-19959.0
100	243.95	309.31	199.37	-1268.22	-9915.49	-41355.5
60	281.30	476.32	653.49	-382.62	-16541.9	-83132.3
40	328.05	1023.71	438.81	-5521.02	-46609.6	-208197
20	612.18	2837.06	4784.14	-1461.75	-96537.6	-501159

PAN 15%

Fréq. (Hz) ± 0.01 %	88 K	128 K	168 K	208 K	248 K	298 K
1000000	29.47	51.88	58.02	-20.77	-456.80	-1854.29
640000	34.07	59.29	71.90	-14.62	-495.54	-2048.74
400000	39.71	68.88	86.73	-15.36	-548.41	-2278.83
250000	46.16	80.64	98.23	-23.58	-618.59	-2552.27
160000	53.03	92.87	104.54	-37.79	-700.55	-2857.90
100000	61.13	104.86	108.00	-54.15	-790.90	-3190.29
62500	70.25	114.14	109.82	-67.53	-867.81	-3462.58
40000	79.95	120.09	110.82	-78.32	-925.39	-3670.91
25000	90.95	124.34	110.64	-90.29	-988.30	-3871.92
15790	101.47	127.27	110.07	-109.99	-1083.41	-4230.99
10000	110.50	129.77	111.72	-110.36	-1103.77	-4306.01
6315	117.80	133.62	127.19	-13.20	-698.18	-2883.38
4000	123.52	136.10	133.15	29.74	-519.47	-2154.46
2500	128.18	138.82	135.81	41.34	-448.03	-1980.50
1579	132.72	146.35	158.77	106.16	-384.28	-1830.88
1000	135.29	140.68	139.79	7.64	-631.10	-2661.67
600	139.49	151.75	122.26	-82.97	-1079.62	-4155.07
400	143.83	168.01	137.95	-292.13	-2214.11	-8125.10
250	148.97	188.50	122.42	-724.26	-5085.54	-23794
150	160.32	266.77	59.73	-1994.71	-12551.5	-46894
100	178.36	358.71	70.43	-4023.52	-25394.7	-93512
60	246.08	885.03	1594.83	-4361.72	-44873.4	-216307
40	327.85	2069.55	-4.98	-17924.4	-119202	-461279
20	872.70	6052.99	8401.79	-23776.9	-251907	-1091393

PAN 16%

Fréq. (Hz) ± 0.01 %	88 K	128 K	168 K	208 K	248 K	298 K
1000000	31.16	60.93	102.08	173.02	122.07	-586.39
640000	36.00	73.87	151.89	320.63	325.63	-462.54
400000	42.14	94.19	238.35	520.57	502.39	-427.38
250000	49.59	126.53	369.40	714.40	600.73	-487.43
160000	58.24	175.27	522.50	845.46	628.30	-611.18
100000	69.74	253.74	671.68	923.72	623.10	-764.85
62500	85.21	358.32	775.82	963.90	609.10	-884.51
40000	105.86	459.19	832.46	982.19	594.83	-970.12
25000	137.52	541.34	865.96	992.07	577.39	-1046.26
15790	182.29	592.01	883.77	992.30	548.60	-1168.67
10000	240.75	623.66	896.68	1001.55	552.68	-1152.55
6315	304.80	645.60	915.15	1059.87	768.64	-331.87
4000	359.05	657.75	921.93	1090.42	861.87	87.52
2500	399.26	664.10	923.42	1092.45	896.84	309.81
1579	427.65	669.47	936.29	1142.04	984.07	504.56
1000	446.67	664.39	917.47	1070.65	769.50	103.46
600	463.75	689.12	929.30	1057.23	674.28	-314.31
400	470.31	682.23	929.45	949.17	41.92	-2155.80
250	474.05	659.98	908.65	783.21	-1272.93	-7341.60
150	472.14	655.67	872.12	138.25	-4870.00	-21906
100	472.02	657.34	907.85	-901.75	-10700.5	-47640
60	512.63	831.55	1767.80	-2.40	-27835.8	-95929
40	497.74	1415.54	1160.46	-6038.65	-55939.4	-250835
20	768.53	3999.18	9097.65	503.27	-113457	-571830

PAN 20%

Fréq. (Hz) ± 0.01 %	88 K	128 K	168 K	208 K	248 K	298 K
1000000	22.48	40.19	78.46	258.34	745.16	863.09
640000	25.59	48.50	132.59	498.78	1228.53	1328.63
400000	29.51	63.78	252.06	892.14	1848.60	1843.95
250000	34.23	94.75	482.10	1415.60	2533.28	2258.98
160000	39.66	156.10	833.03	2009.01	3107.85	2504.32
100000	47.02	287.81	1334.44	2659.66	3515.53	2644.28
62500	57.71	531.28	1948.85	3179.86	3743.18	2720.36
40000	74.56	884.96	2569.59	3475.32	3851.85	2762.50
25000	108.12	1375.44	3111.39	3640.98	3916.76	2799.55
15790	174.56	1948.31	3440.22	3716.85	3947.24	2802.44
10000	303.51	2527.40	3617.74	3757.60	3970.24	2831.19
6315	530.15	2982.23	3719.27	3797.13	4045.90	3004.96
4000	863.56	3252.03	3752.22	3805.61	4086.35	3109.21
2500	1309.57	3393.24	3728.37	3789.13	4098.98	3212.49
1579	1826.95	3446.92	3668.53	3744.07	4113.03	3354.40
1000	2330.94	3442.07	3575.70	3706.60	4002.27	3204.76
600	2736.07	3513.46	3732.19	3769.35	4154.71	3251.55
400	2930.20	3380.68	3412.59	3604.45	3909.65	3226.21
250	3037.19	3086.88	2725.97	3266.77	3438.73	1602.46
150	3020.08	2527.87	1568.95	2718.00	2576.29	552.43
100	2927.88	1861.27	241.33	2021.89	997.14	-2291.88
60	2973.11	1897.85	-182.64	-41.99	-787.96	-4077.71
40	2675.94	-231.08	-3957.73	-4191.21	-7560.41	-25505.4
20	1456.87	-7360.91	-16446.2	-5047.56	-8573.47	-53990.2

PAN 40%

Fréq. (Hz) ± 0.01 %	88 K	128 K	168 K	208 K	248 K	298 K
1000000	48.59	96.11	239.91	356.50	-76.70	-2227.09
640000	58.39	135.83	364.56	536.15	8.96	-2424.72
400000	73.05	198.73	531.89	700.07	29.09	-2714.61
250000	94.79	289.49	716.10	807.25	-17.54	-3098.40
160000	125.77	405.68	872.02	854.60	-111.61	-3555.89
100000	173.49	556.02	990.29	868.97	-229.60	-4057.76
62500	241.71	713.41	1061.12	868.36	-333.12	-4491.71
40000	330.20	838.52	1096.59	859.70	-417.80	-4832.72
25000	449.33	929.07	1115.57	851.62	-497.28	-5163.13
15790	580.10	979.70	1115.25	777.56	-837.88	-6423.24
10000	701.02	1008.08	1121.60	755.62	-994.13	-7018.09
6315	793.81	1031.14	1170.93	1000.21	-14.29	-3652.76
4000	850.87	1042.35	1190.23	1132.62	468.27	-1841.00
2500	881.95	1045.86	1196.78	1153.79	584.37	-1441.13
1579	898.47	1050.47	1223.81	1254.93	670.09	-1335.45
1000	902.23	1024.27	1169.21	1021.02	63.75	-2975.80
600	902.29	1053.49	1102.23	801.48	-937.43	-6924.00
400	890.89	1075.38	995.17	222.68	-3741.43	-16147
250	868.39	998.96	671.73	-1337.51	-10394	-42518
150	842.79	986.12	-65.50	-5788.91	-29252	-110184
100	867.54	977.00	-1132.13	-13192.0	-61483	-231382
60	677.13	1406.55	-1796.74	-30851.0	-147305	-493801
40	896.70	2839.78	-9246.64	-67154.5	-309764	-1161260
20	2935.84	7418.68	-15938.2	-155940	-770502	-3027325

APPENDICE C

1- Calcul d'incertitude sur la fréquence des phonons (ν_{PH})

La valeur de l'exposant s pour le PAN 1 % est $s(T = 273 \text{ K}) = 0.596 \pm 0.005$ (tableau 5.6).

L'expression reliant la fréquence des phonons à s est (éq. 5.14)

$$\nu_{PH} = (2\pi f) \exp\left[\frac{4}{1-s}\right] \text{ sec}^{-1}.$$

En prenant la dérivée, on obtient

$$\Delta\nu_{PH} = (2\pi f) \exp\left[\frac{4}{1-s}\right] \left(\frac{4\Delta s}{(1-s)^2}\right).$$

Le calcul pour $f = 5 \times 10^8 \text{ Hz}$ donne $\Delta\nu_{PH} = \pm 0.76 \times 10^{13} \text{ Hz}$.

2- Exemple de calcul d'erreur sur α pour le PAN 1%

D'après l'éq. (5.7) on sait que $\alpha = \left(\frac{21.22 \times 10^{13}}{\nu_{PH}}\right) (\sigma_0 \sqrt{T}) \sqrt{T_0} \text{ cm}^{-1}$.

Calculons d'abord $\Delta\sqrt{T_0}$:

$$\Delta\sqrt{T_0} = \frac{\Delta T_0}{2\sqrt{T_0}}$$

En substituant $T_0 = (3.64 \pm 0.06) \times 10^7 \text{ K}$, on obtient

$$\Delta\sqrt{T_0} = \pm 49.7 \text{ K}^{0.5}.$$

Calculons maintenant $\Delta\alpha$:

$$\Delta\alpha = \alpha \sqrt{\left(\frac{\Delta v_{\text{PH}}}{v_{\text{PH}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\sigma_0 \sqrt{T}}{\sigma_0 \sqrt{T}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\sqrt{T_0}}{\sqrt{T_0}}\right)^2}$$

En substituant les valeurs du tableau 5.1 et la valeur de v_{PH} on obtient $\Delta\alpha = \pm 0.0002 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$.

3- Exemple de calcul d'incertitude sur $N(E_f)$ pour le PAN 1%

D'après l'éq. (5.3) on sait que $N(E_f) = \frac{\lambda\alpha^3}{kT_0} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$.

Calculons d'abord $\Delta\alpha^3$:

$$\alpha = (0.0014 \pm 0.0002) \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ et}$$

$$\Delta\alpha^3 = 3\alpha^2 \Delta\alpha,$$

on obtient alors $\Delta\alpha^3 = \pm 1.18 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Or

$$\Delta N(E_f) = N(E_f) \sqrt{\left(\frac{\Delta\alpha^3}{\alpha^3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_0}{T_0}\right)^2},$$

en remplaçant avec $T_0 = (3.64 \pm 0.06) \times 10^7 \text{ K}$, on trouve $\Delta N(E_f) = \pm 0.68 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$.

4- Exemple de calcul d'incertitude sur R pour le PAN 1%

D'après la relation (2.7), $R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha kTN(E_f)} \right]^{1/4}$ cm.

Posons $R^4 = X$, alors

$$\Delta X = R^4 \sqrt{\left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N(E_f)}{N(E_f)}\right)^2}.$$

En prenant α , T et $N(E_f)$ calculées plus haut, on trouve que $\Delta X = \pm 5.67 \times 10^{-26}$ cm⁴.

Puisque $\Delta X = \Delta R^4 = 4R^3 \Delta R$,

$$\Delta R = \Delta X / 4R^3 = \pm 674 \times 10^{-10} \text{ cm, avec } R = 5948 \times 10^{-10} \text{ cm.}$$

5- Exemple de calcul d'incertitude sur W pour le PAN 1%

De l'éq. (2.3) on a $W = \left(\frac{3}{4\pi R^3 N(E_f)} \right)$ eV.

Or $\Delta R^3 = 3R^2 \Delta R = \pm 7.15 \times 10^{-20}$ cm³,

et puisque

$$\Delta W = W \sqrt{\left(\frac{\Delta R^3}{R^3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N(E_f)}{N(E_f)}\right)^2},$$

on obtient $\Delta W = \pm 0.039$ eV.

6- Exemple de calcul d'incertitude sur αR pour le PAN 1%

Puisque

$$\Delta\alpha R = \alpha R \sqrt{\left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2},$$

on trouve que $\Delta\alpha R = \pm 1.51$, en prenant les valeurs utilisées plus haut.