UNIVERSITÉ DE TOURS

Énergie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers (ED 552, EMSTU)

Laboratoires : GREMAN UMR 7347 CNRS – PCM2E EA 6299

THÈSE

présentée par :

M. LÉPINOY Morgan

soutenue le : 27 avril 2020

pour obtenir le grade de : docteur de l'université de Tours

dans la discipline : sciences des matériaux

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS THERMOÉLECTRIQUES DE POLYMÈRES CONJUGUÉS CONDUCTEURS À BASE D'UNITÉS THIOPHÈNES

Une étude du PEDOT-Tos : un métal de Dirac granulaire

Thèse dirigée par :

M. LIMELETTE Patrice	Maître de conférences HDR, université de Tours
M. SCHMALTZ Bruno	Maître de conférences HDR, université de Tours

Rapporteurs du manuscrit :

Mme HÉBERT Sylvie	Directrice de recherche, laboratoire CRISMAT de Caen
M. CARELLA Alexandre	Directeur de recherche, CEA de Grenoble

Observatrice invitée :

Mme LAFFEZ Isabelle	Professeure, université de Tours

Constitution du jury présidé par M. BRINKMANN Martin :

M. LIMELETTE Patrice	Maître de conférences HDR, université de Tours
M. SCHMALTZ Bruno	Maître de conférences HDR, université de Tours
M. TRAN VAN François	Professeur, université de Tours
M. BRINKMANN Martin	Directeur de recherche, université de Strasbourg
Mme HÉBERT Sylvie	Directrice de recherche, laboratoire CRISMAT de Caen
M. CARELLA Alexandre	Directeur de recherche, CEA de Grenoble

Université François Rabelais de Tours
Faculté des Sciences et Techniques

THÈSE

Présentée par

Morgan Lépinoy

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOURS

Spécialités : milieux denses et matériaux – chimie des matériaux

Intitulée

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS THERMOÉLECTRIQUES DE POLYMÈRES CONJUGUÉS CONDUCTEURS À BASE D'UNITÉS THIOPHÈNES

Une étude du PEDOT-Tos : un métal de Dirac granulaire

Dirigée par

Patrice Limelette

Et codirigée par

Bruno Schmaltz

Préparée au sein des laboratoires

GREMAN et PCM2E

Dans le cadre de l'école doctorale

Énergie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers

Soutenue devant la commission d'examen constituée de :

P. LIMELETTE
B. SCHMALTZ
F. TRAN VAN
M. BRINKMANN
S. HÉBERT
A. CARELLA

AVANT-PROPOS

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Patrice Limelette, qui m'a accueilli dans le Groupe de Recherche En Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies ; un laboratoire CNRS de l'université de Tours. Il n'a cessé durant ces trois années de thèse de me faire profiter de son profond savoir et de sa grande expérience, me prodiguant avis, conseils et méthodes. Je l'en remercie très chaleureusement.

Je souhaite également remercier Bruno Schmaltz, codirecteur de cette thèse, et le Professeur François Tran Van pour leur accueil au sein de l'axe des semi-conducteurs organiques et matériaux nanostructurés du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie ainsi que pour le grand partage de leurs compétences expertes.

J'exprime de plus toute ma gratitude à Martin Brinkmann, à Laure Biniek, de même qu'à Nicolas Leclerc et leurs collègues et étudiants de l'institut Charles Sadron et de l'université de Strasbourg pour leur accueil, pour leur fertile partage de la connaissance, pour les échantillons d'excellente qualité qu'ils m'ont prodigués ainsi que pour avoir permis la réalisation de travaux complémentaires, notamment en microscopie.

Je remercie Sylvie Hébert et Alexandre Carella d'avoir accepté de consacrer de leur temps à la lecture et l'évaluation de ces travaux ainsi que pour l'enrichissante conversation qui s'en est suivie lors de la soutenance.

J'adresse de vifs remerciements à Béatrice Négulescu pour sa précieuse contribution à travers la réalisation de travaux de lithographie qui se sont révélés essentiels à l'exploitation du développement instrumental de la mesure 3ω effectué durant cette thèse.

J'exprime encore ma reconnaissance envers le Professeur Jean-Claude Soret pour m'avoir initié à la manipulation des liquides cryogéniques ainsi qu'envers Antoine Ruyter pour la communication de son savoir et de son expertise concernant la microscopie en champ proche.

Je tiens à remercier Sylvain Roger pour son support technique et ses opérations logistiques liées au matériel commun du GREMAN et Jean-Paul Rusiecki pour la fabrication artisanale de pièces mécaniques supplémentaires m'ayant facilité l'exploitation des rayons X.

Je souhaite rendre hommage à mon collègue Damien Brault, rédacteur de la thèse portant sur l'investigation des propriétés thermoélectriques des polymères conjugués conducteurs dans le cas particulier de la polyaniline ; thèse localement initiatrice de cette thématique issue de la jeune collaboration des laboratoires GREMAN et PCM2E porteurs de ce projet.

Aussi, je remercie Dominique Génard et Virginie Grimal pour les formations techniques dispensées lors de mes travaux en salle blanche réalisés sur le site de l'entreprise *STMicroelectronics* ainsi que Laure Timperman, Bénédicte Montigny et le Professeur Daniel Lemordant du laboratoire PCM2E pour leurs fructueuses discussions concernant l'emploi des appareils de mesure en chimie.

Je remercie enfin tout le personnel technique, administratif et enseignant des laboratoires du GREMAN et du PCM2E ainsi que ceux qui par des actes directs ou indirects ont permis le financement et la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION…… …..4

Chapitre 1 : THERMOÉLECTRICITÉ ….…….. …..6

1 Description phénoménologique du transport thermoélectrique ……...…….. …..6
1.1 Effet Seebeck ……... …..6
1.2 Effet Peltier …… ……. …..7
1.3 Effet Thomson ...……. …..7
1.4 Développement technologique...…….. …..8
1.5 Optimisation du rendement thermoélectrique.……. …..9
1.6 Matériaux thermoélectriques actuels...……. …11
2 Description macroscopique du transport thermoélectrique……. …13
2.1 Introduction..……. …13
2.2 Affinités et flux.…… …13
2.3 Équations de transport...……... …15
2.4 Exemples de coefficients de transport..……..…….. …17
2.5 Diffusion de la matière...…….. …20
2.6 Diffusion de la chaleur.……. …20
2.7 Application au module Peltier...…… …22
3 Description microscopique du transport thermoélectrique…….. …25
3.1 Description semi-classique du transport……... …25
3.2 Coefficients de transport dans les métaux…… …29
3.3 Coefficients de transport dans les isolants…… …31
3.4 Remarque sur la conductivité thermique…….. …35
4 Panorama des coefficients Seebeck dans différents systèmes……. …35
4.1 Systèmes métalliques…… …36
4.2 Systèmes isolants à bande interdite…….. …36
4.3 Systèmes isolants désordonnés……. …36
4.4 Systèmes hétérogènes……... …36
5 Lien entre coefficient Seebeck et conductivité électrique : la formule de Mott…….. …37
6 Conclusion……... …38

Chapitre 2 : POLYMÈRES CONJUGUÉS CONDUCTEURS…… …40

1 Introduction aux polymères conjugués conducteurs……... …41
1.1 Découverte, modulation des propriétés, applications……... …41
1.2 Porteurs de charges : solitons, polarons, bipolarons……. …45
1.3 Dopage primaire des polymères conducteurs : les contre-ions…… …46
1.4 Dopage secondaire des polymères conducteurs : la morphologie…… …48
2 Structure électronique et comportement physique…….. …50
2.1 Densités d’états……. …50
2.2 Mécanismes de conduction……... …53
3 Intérêt des polymères conjugués pour la thermoélectricité……..…….. …58
4 Polymères étudiés dans le cadre de cette thèse…… …59
4.1 PEDOT-PSS…….. …59
4.2 PEDOT-Tos……... …63
4.3 C_{12}-PBTTT-F_6TCNNQ…..……..... …85

4.4 PANI-CSA…… …87
5 Conclusion……... …90

Chapitre 3 : TECHNIQUES D'INVESTIGATION…….. …91

1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier……. …91
2 Spectroscopie ultraviolet-visible-proche infrarouge : *UV-Vis-NIR*.……. …92
3 Spectroscopie Raman…….. …93
4 Diffraction de rayons X……... …94
5 PPMS® : cryogénie, pompage, amplificateur à détection synchrone……... …94
5.1 Éléments de cryogénie et de pompage…….. …94
5.2 *Cryocooler* & PPMS®…….. …98
5.3 Techniques de mesure……... …99
6 Préparation des échantillons…… ..110
6.1 Échantillon destiné à une mesure électrique en ACT……... ..110
6.2 Échantillon destiné à une mesure thermoélectrique en TTO…… ..110
6.3 Échantillon destiné à une mesure de taux de porteurs par effet Hall…… ..111
6.4 Échantillon destiné à une mesure thermique selon la méthode 3ω……... ..112
7 Test de la mesure 3ω sur les premiers succès de lithographie……. ..113
8 Conclusion……... ..115

Chapitre 4 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU PEDOT-TOS……. ..116

1 Synthèse et morphologie……. ..116
1.1 Protocole de synthèse : réactifs et proportions stœchiométriques…… ..116
1.2 Mise sous forme de film……... ..119
1.3 Morphologie des films et influence de l'humidité…… ..121
2 Dédopage et surdopage des films : influence du taux d'oxydation sur la dépendance en température de la conductivité électrique…….. ..127
2.1 Réduction ou dédopage : influence d'agents réducteurs sur les dopages…. ..127
2.2 Oxydation ou surdopage : influence de l'acide sulfurique sur les dopages.. ..133
2.3 Réversibilité des oxydoréductions et influences sur les dopages……. ..134
2.4 *Crossover* métal-isolant en pression couplée à la température……. ..135
2.5 *Crossover* métal-isolant en température sous pression constante……. ..137
3 Influence des traitements thermiques sur les dopages……. ..138
3.1 Séchage du PEDOT-Tos : T < 120°C……...…… ..138
3.2 Recuit du PEDOT-Tos : T > 120°C…….. ..141
4 Influence du temps et de l'atmosphère sur le dopage primaire……... ..142
5 Influence des paramètres physiques sur les mesures de transport……... ..145
5.1 Pression dans la chambre de mesure du PPMS®……. ..145
5.2 Intensité du courant électrique employé : régime ohmique et effet Joule…… ..147
6 Effet Hall : estimation du taux de porteurs de charge……. ..149
7 Mesures thermoélectriques à 300 K…… ..150
8 Système sélectionné pour des mesures physiques modélisables…..…… ..151
8.1 Caractérisations physico-chimiques…..…… ..152
8.2 Premières mesures de transport électrique : options ACT et TTO……... ..154
9 Conclusion……... ..154

Chapitre 5 : MESURES PHYSIQUES ET MODÉLISATION DU TRANSPORT DANS LE PEDOT-TOS…….. ..156

1 Conductivité électrique…… ..156
1.1 Conductivité électrique en fonction de la température sous 10^{-8} bar…… ..156
1.2 Conductivité électrique à 300 K sous 10^{-8} bar en fonction du dopage……. ..156
1.3 Investigation d'un mécanisme de transport électrique par activation thermique…… ..158
1.4 Investigation d'un mécanisme de transport électrique par sauts à portée variable (*Mott's Variable Range Hopping)*…….. ..158
2 Coefficient Seebeck…… ..160
2.1 Coefficient Seebeck en fonction de la température sous 10^{-8} bar……. ..160
2.2 Coefficient Seebeck à 300 K sous 10^{-8} bar en fonction du dopage……... ..161
3 Lien entre coefficient Seebeck et conductivité électrique à 300 K…… ..163
3.1 Équations de transport semi-classiques…… ..165
3.2 Formulations générales de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck……... ..166
3.3 Approximation du temps de relaxation……. ..169
3.4 Temps de relaxation de la diffusion par impuretés ionisées …… ..170
3.5 Temps de relaxation de la diffusion par phonons……. ..172
3.6 Relation entre coefficient Seebeck et conductivité électrique dans le cas d'un transport assuré par des fermions de Dirac……... ..174
3.7 Performances thermoélectriques à 300 K……. ..178
3.8 Existence des fermions de Dirac dans les polymères conjugués…….. ..179
4 Analyse du coefficient Seebeck……... ..180
5 Analyse de la conductivité électrique…….. ..181
6 Performances thermoélectriques en température……. ..185
7 Conclusion……... ..186

CONCLUSION ET PERSPECTIVES..……. ..187

Annexe 1 : SYNTHÈSE DU PEDOT-TOS : PROTOCOLES..…… ..191

1 Proportions stœchiométriques et protocole expérimental…….…….. ..191
2 Cycle d'étalement par *spin-coating*…….…… ..192
3 Nettoyage et traitement des substrats de verre : lipophobisation.……... ..192

Annexe 2 : *THERMOPOWER SCALING IN CONDUCTING POLYMERS : analyses physico-chimiques supplémentaires*……. ..193

Annexe 3 : CRYOSTAT À DILUTION ET POMPES……...…..……...…… ..196

1 Cryostat à dilution et liquides cryogéniques…….…….. ..196
2 Pompes…… ..197

INTRODUCTION

La recherche de nouvelles ressources énergétiques non polluantes et limitant le rejet des gaz à effet de serre est devenue un enjeu majeur des sociétés occidentales, entérine en particulier par la ratification quasi-unanime du protocole de Kyoto qui vise à raisonner la consommation énergétique à l'échelle mondiale depuis 1995. Pour ce faire, la priorité est de parvenir à une réduction importante de la conversion d'énergie puisée dans l'environnement telle qu'elle l'est actuellement, inévitablement en déplétion puisqu'à 85 % d'origine fossile ou nucléaire ; ainsi qu'à une valorisation de l'énergie considérée perdue dans l'intégralité des secteurs, en particulier ceux des transports et du bâtiment tous deux considérablement énergivores. Une récente étude américaine[1] estime que ⅔ de l'énergie exploitée par les sociétés humaines est dissipée sous forme de chaleur dans la nature, représentant si l'on considère la consommation planétaire globale, l'énergie totale nécessaire à la subsistance durant une année de dix millions d'individus possédant un mode de vie occidental. C'est dans ce contexte de recherche d'efficacité énergétique que s'inscrit ce travail s'appuyant sur la synthèse et la caractérisation thermoélectrique de polymères conducteurs ayant pour but de favoriser l'utilisation des dispositifs thermoélectriques et d'élargir leurs domaines d'application en contribuant au recyclage de la chaleur d'où qu'elle provienne. En utilisant l'effet Seebeck, les modules thermoélectriques[2] permettent en effet la génération d'électricité à partir des flux de chaleur perdue, impliquant dès lors une conversion énergétique néguentropique directe réalisée actuellement par peu de procédés. De plus, les matériaux thermoélectriques peuvent à l'inverse être utilisés pour évacuer la chaleur par effet Peltier, notamment pour la réfrigération mais aussi pour la climatisation et le chauffage dans l'habitat. Dans cette perspective d'efficacité énergétique, la thermoélectricité pourrait alors émerger et jouer un rôle potentiellement majeur dans les années futures en valorisant les immenses quantités d'énergie inexploitée, contribuer à la transformation d'un modèle économique plus responsable, et s'intégrer à d'autres technologies émergentes comme la géothermie ; permettant ainsi une véritable reconstruction écologique. Hélas, l'utilisation de tels dispositifs dans des secteurs comme le bâtiment mais aussi les transports demeure aujourd'hui marginale car freinée par les modestes performances thermoélectriques des matériaux employés.[3] Du fait d'exigences antagonistes, les critères de sélection des matériaux pour la thermoélectricité sont en effet très complexes. Ces matériaux doivent posséder un coefficient Seebeck aussi élevé que possible, être de bons conducteurs d'électricité mais aussi présenter une faible conductivité thermique. En d'autres termes, on peut montrer que c'est le facteur de mérite, grandeur adimensionnelle regroupant ces trois paramètres, qui doit être optimisé. Depuis 1960, aucun des matériaux éprouvés n'a conduit à une valeur de ce facteur de mérite significativement supérieure à l'unité en conditions ambiantes, restreignant les applications de la thermoélectricité à des niches technologiques comme la thermométrie, le refroidissement de petits volumes ou encore l'asservissement énergétique des sondes spatiales. Très récemment, une nouvelle classe de matériaux a toutefois été identifiée comme très prometteuse vis-à-vis des performances thermoélectriques compte-tenu notamment de leur conductivité thermique intrinsèquement faible : les polymères conducteurs.[4] Parmi les matériaux polymères, les polymères conducteurs constituent une classe remarquable, singulièrement depuis la découverte durant les années 1970 des propriétés conductrices d'exception du polyacétylène dopé.[5] *A contrario* du groupe des matières plastiques en général électriquement isolantes auquel ils appartiennent pourtant, les polymères conjugués peuvent acquérir une conduction électronique métallique lorsqu'ils sont dopés de manière appropriée.[6] Ils offrent en outre à travers les modifications possibles de leur morphologie, de leur structure moléculaire et de leur dopage électronique une versatilité des propriétés physiques et chimiques rarement égalée. Celle-ci se traduit par exemple par des conductivités électriques variant de 10^{-3} à 10^{5} $S.cm^{-1}$, c'est-à-dire pouvant dépasser celles mesurées dans des oxydes de métaux de transition et avoisinant quasiment celle du cuivre. La concomitance de faibles conductivités thermiques et de fortes conductivités électriques démontre en conséquence leur fort potentiel en vue d'applications

thermoélectriques.[7,8] Ce potentiel est enfin naturellement renforcé par : l'abondance terrestre des éléments chimiques les constituant, essentiellement à base de carbone, d'hydrogène, d'azote et de soufre, leur procédé de fabrication aisé impliquant un faible coût de production et une toxicité du matériau actuellement presque inexistante. Autant d'avantages qui ne sont à l'heure actuelle pas partagés par les matériaux thermoélectriques usuels, particulièrement ceux à base de métaux lourds.

Ainsi, en convertissant directement la chaleur en électricité, les effets thermoélectriques représentent un processus physique unique permettant la valorisation de chaleur dissipée par sa récupération et la rendant exploitable par les dispositifs électriques. Requérant le facteur de mérite "ZT" le plus élevé possible défini comme $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, avec le coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique) α , la conductivité électrique σ , la conductivité thermique κ et la température T . Une telle technologie nécessite une connaissance exhaustive des phénomènes de transport des matériaux employés afin de pouvoir contrôler et optimiser conjointement ces trois propriétés intrinsèques. Bien que les polymères conjugués conducteurs aient déjà démontré leur potentiel avec des performances thermoélectriques en constante amélioration depuis vingt ans, leurs mécanismes de transport ne sont pas encore parfaitement compris.

Cette thèse s'articule autour de la compréhension des phénomènes associés aux transports électrique et thermoélectrique de polymères conjugués conducteurs à base d'unités thiophènes et plus spécialement du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) abrégé "PEDOT" lorsque celui-ci est dopé par un contre-ion tosylate abrégé "Tos." Ce matériau y est abordé de sa synthèse chimique à la modélisation de ses propriétés physiques en passant par les méthodes de caractérisations physico-chimiques permettant ainsi de lier ces différents axes de la science expérimentale.

Le premier chapitre introduit les principes de la thermoélectricité en décrivant les phénomènes s'y rapportant selon trois approches : phénoménologique, macroscopique et microscopique. Les structures chimiques offrant les meilleures performances dans l'exploitation de ces effets, les applications qu'elles dispensent et les réalisations techniques qu'elles permettent seront succinctement présentées. Les progrès récents viendront conclure ce chapitre en évoquant les matériaux les plus prometteurs pour enfin s'intéresser à un groupe spécifique d'entre eux dans le second chapitre : les polymères conjugués conducteurs. La découverte de leurs propriétés et la place qu'elles leur confèrent au sein des classes de matériaux y seront présentées, suivies des modèles physiques développés autour de la compréhension d'une part des phénomènes physiques qui en émanent. Un état de l'art des polymères conjugués étudiés au cours des travaux présentés sera rapporté dont la majeure partie est plus particulièrement orientée vers le PEDOT-Tos, matériau central de ce travail. Indispensable à la physique expérimentale, le troisième chapitre décrit la technologie présentement employée pour réaliser la caractérisation des matériaux synthétisés lors de cette étude. Il comprend également l'ébauche du développement instrumental nécessaire à l'acquisition des propriétés thermiques de couches minces : la technique 3ω. Le quatrième chapitre présente conjointement la méthode de synthèse du PEDOT-Tos permettant sa mise sous forme de film mince amovible vis-à-vis de son substrat ainsi que les caractérisations physico-chimiques offrant une description des diverses conformations de ce polymère. Des études systématiques en température et en pression basées sur des variations multifactorielles de morphologie, de dopage, de cristallinité et d'hydratation du matériau y sont présentées. Ce chapitre se referme sur la présentation d'un système d'échantillons judicieusement sélectionnés pour une étude plus fine des propriétés électriques et thermoélectriques qui fait l'objet du cinquième et dernier chapitre. Les phénomènes de transport y sont décrits à travers l'exploitation des dépendances en température à pression constante de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck. Une origine de la loi d'interdépendance de ces deux grandeurs intrinsèques commune à plusieurs polymères conjugués est discutée et confrontée à diverses références transdisciplinaires pour éprouver sa validité.

Chapitre 1 : THERMOÉLECTRICITÉ

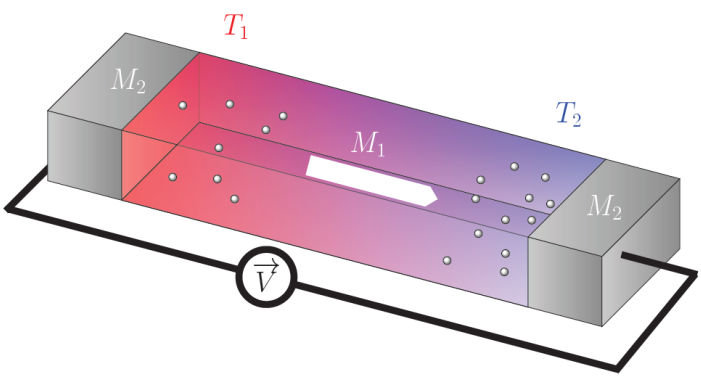
Ce premier chapitre se veut introductif à la compréhension physique des phénomènes thermoélectriques. La nature des phénomènes en considération sera présentée selon trois approches : phénoménologique, macroscopique et microscopique. Les matériaux emblématiques étudiés au fil des ans dans le cadre des études expérimentales de cette discipline seront évoqués ainsi que les voies de recherche sollicitées par l'intérêt que représente cette conversion calorifique. Les applications ayant d'ores et déjà entériné l'efficacité de ce mode de transformation énergétique seront également mentionnées.

1 Description phénoménologique du transport thermoélectrique

Les phénomènes de transport impliquant une conversion entre chaleur et électricité sont des effets thermoélectriques. On dénombre cinq effets thermoélectriques en champ magnétique nul : l'effet Joule, la diffusion thermique, l'effet Seebeck, l'effet Peltier et enfin l'effet Thomson. L'application d'un champ magnétique entraîne l'apparition de nouveaux phénomènes tels que les effets Nernst, Ettinghausen et Righi-Leduc ainsi que l'effet Hall entrant dans le cadre plus large des effets thermogalvanomagnétiques. Dans le cadre du développement de la récupération énergétique, trois des effets susmentionnés (Seebeck, Peltier et Thomson) suscitent activement la recherche de nouveaux matériaux exaltant significativement leur manifestation ; ils sont développés ci-après.[9]

1.1 Effet Seebeck

Le premier effet thermoélectrique fût découvert par le physicien allemand T. J. Seebeck en 1821 lors de recherches expérimentales sur d'éventuelles relations entre l'électricité et la chaleur.[10] Soient deux matériaux dissemblables associés pour former un circuit électrique ouvert. Les deux jonctions sont maintenues à des températures différentes générant ainsi un gradient thermique au sein du circuit. Dans ces conditions l'on observe l'apparition d'une différence de potentielle appelée aujourd'hui tension Seebeck. Cette tension peut être reliée au gradient thermique par un coefficient de proportionnalité nommé coefficient Seebeck ou encore pouvoir thermoélectrique α s'exprimant en $V.K^{-1}$ et dont le signe est celui des charges électriques mises en jeu dans le transport.



$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

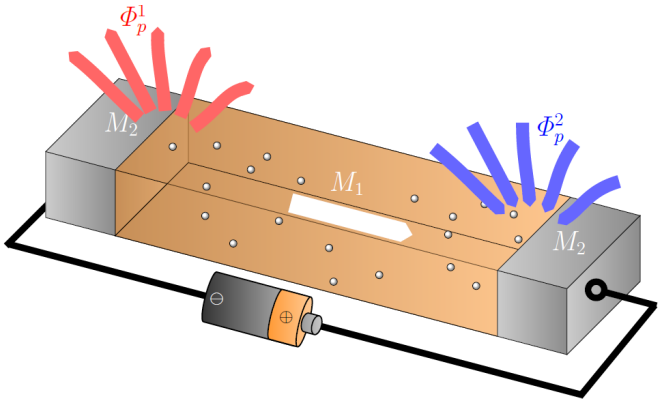


FIG. *1.1 : Schéma de principe de l'effet Seebeck (à gauche). Expression du coefficient Seebeck (au centre). T. J. Seebeck (1770-1831) (à droite).*

La maîtrise de cet effet permet la génération d'une tension électrique à partir d'une différence de température permettant en particulier des mesures thermiques par thermocouples.

1.2 Effet Peltier

En 1834, J.-C. Peltier, physicien et horloger français découvre l'effet thermoélectrique éponyme complémentaire à l'effet Seebeck : le passage d'un courant dans un circuit formé de l'assemblage de deux matériaux entraîne des dégagements ou absorptions de chaleur à leur jonction.[11] C'est en 1838 que le physicien russe H. Lenz démontre la réversibilité du phénomène et en explique les mécanismes. La quantité de chaleur mise en jeu dans ce phénomène est reliée au courant électrique par un coefficient de proportionnalité nommé coefficient Peltier π s'exprimant en V. À l'instar du coefficient Seebeck, il sera positif pour un matériau possédant des porteurs de charges positifs (matériau de type p : transporteur de trous) et réciproquement négatif dans le cas de porteurs de charges négatifs (matériau de type n : transporteur d'électrons).



$$\pi_{1,2} = \frac{\phi_p}{I}$$

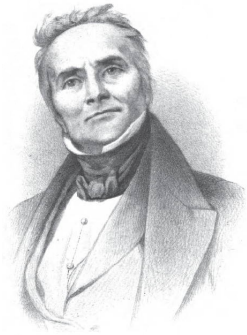
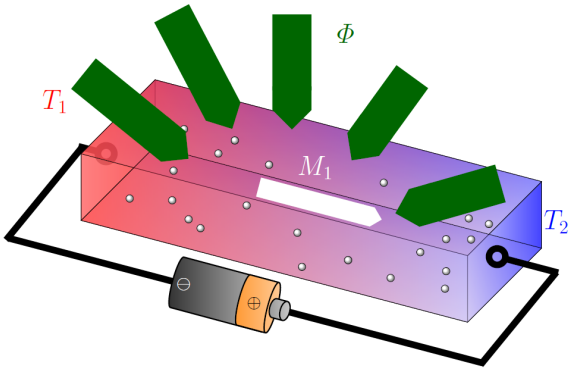


FIG. *1.2 : Schéma de principe de l'effet Peltier (à gauche). Expression du coefficient Peltier (au centre). J.-C. Peltier (1785-1845) (à droite).*

Cet effet est à la base du refroidissement thermoélectrique mis en œuvre dans un module Peltier.

1.3 Effet Thomson

En 1851, W. Thomson, anobli baron Kelvin, découvre un nouvel effet thermoélectrique émanant de la superposition des effets Seebeck et Peltier. Le passage d'un courant au sein d'un matériau soumis à un gradient thermique entraîne un échange de chaleur entre ce dernier et son environnement.[12] La chaleur ainsi déplacée peut être reliée au courant électrique et au gradient thermique à travers un coefficient de proportionnalité nommé coefficient Thomson τ et s'exprimant en $V.K^{-1}$.



$$\tau = -\frac{\phi}{I \,.\, \Delta T}$$

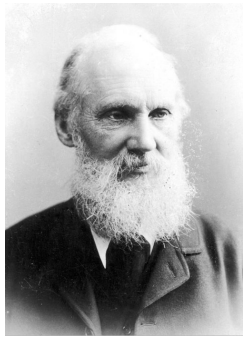


FIG. *1.3 : Schéma de principe de l'effet Thomson (à gauche). Expression du coefficient Thomson (au centre). Lord Kelvin alias W. Thomson (1824-1907) (à droite).*

Les grandeurs quantifiant les effets thermoélectriques mentionnés sont reliées à travers les lois établies par W. Thomson :

$$\pi = \alpha T \quad \text{et} \quad \tau = \frac{\partial \pi}{\partial T} - \alpha = T \frac{\partial \alpha}{\partial T}$$

1.4 Développement technologique

En 1950, le physicien russe A. Ioffé met en évidence les propriétés thermoélectriques exaltées dans les semi-conducteurs dopés et suggère l'emploi de ces matériaux pour la réfrigération.[13] Depuis les années 1990, les pays occidentaux revalorise cette idée en raison de la conjoncture du XXIème siècle : épuisement des ressources fossiles, accroissement démographique et pollution nécessitant une rationalisation de la consommation d'énergie. L'application la plus importante et accessible depuis 1960 est le module de réfrigération Peltier permettant une régulation thermique précise pilotée par un courant électrique. Son fonctionnement est schématisé figure 1.4.

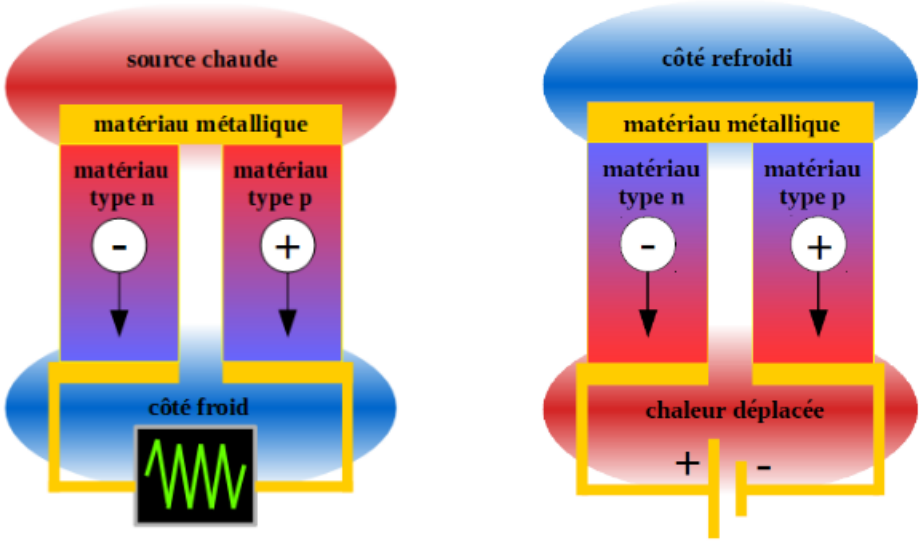


FIG. *1.4 : Schéma de fonctionnement d'un générateur (à gauche) et réfrigérateur (à droite) thermoélectriques nécessitant l'emploi de matériaux transporteurs d'électrons et de trous.*

Cette technologie est abondamment employée dans l'aérospatial à travers l'emploi de générateurs thermoélectriques à radioisotope (*RTG*) basés sur la récupération de chaleur émise par radioactivité. Le dioxyde de plutonium $^{238}PuO_2$ (puissant émetteur d'hélions $^{4}He^{2+}$ et de rayons γ) est actuellement la source énergétique de différentes sondes comme *Curiosity* sur Mars ou encore des sondes *Voyager I* & *Voyager II*. C'est entre autres cette technologie qui aura permis l'exploration de Mars et l'observation rapprochée de Jupiter, Saturne, Uranus, Neptune et de leurs lunes. Les matériaux thermoélectriques[2] en assurant le fonctionnement sont des dérivés du Bi_2Te_3 dont les jonctions sont le fruit de l'interfaçage des structures $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$ et PbTe.

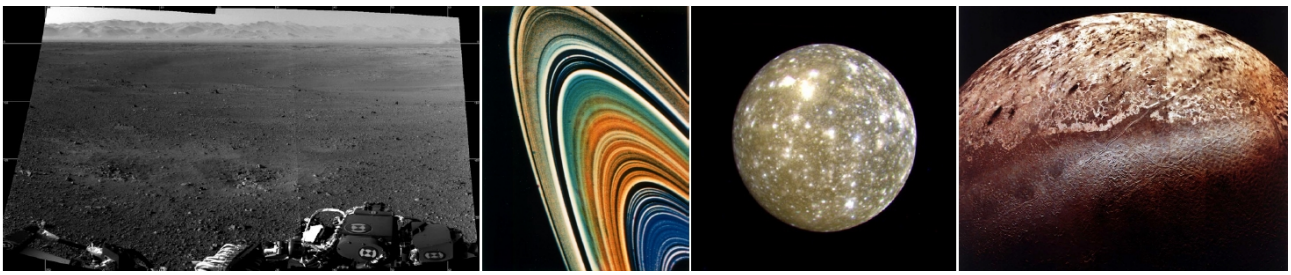


FIG. *1.5 : De gauche à droite : première photographie de Curiosity sur Mars ; les anneaux de Saturne ; Callisto ; Triton.*

Potentiellement, la thermoélectricité peut être valorisée dans des secteurs énergivores comme le bâtiment ou le transport. On sait en effet que seul ⅓ de l'énergie dégagée par la combustion des carburants est convertie en énergie cinétique entraînant le mouvement du véhicule. Les ⅔ restants sont dissipés sous forme de chaleur. Il est pertinent de faire remarquer qu'il en est de même lors de la contraction musculaire. L'énergie des lipides, glucides puis l'ATP consommés ne fournit que ⅓ d'énergie cinétique transmise à travers les têtes de myosine tandis que les êtres vivants dissipent par convection les ⅔ restants ; dissipation toutefois en partie nécessaire au maintien de leur température basale. Dans une dynamique de gestion optimale des calories, on peut imaginer la revalorisation d'une part de cette chaleur perdue par conversion thermoélectrique. L'horloger japonais Seiko™ produit à ce titre depuis vingt ans des montres dont l'asservissement énergétique est basé sur l'effet Seebeck. Enfin, une part de l'énergie radioactive transformée dans les centrales nucléaires est dissipée dans la nature sous forme de chaleur et pourrait être convertie sous forme électrique grâce à la technologie thermoélectrique avant d'être stockée et/ou utilisée.

1.5 Optimisation du rendement thermoélectrique

Le rendement thermoélectrique est directement lié au facteur de mérite adimensionnel ZT s'exprimant[2] :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}$$

où α est le coefficient Seebeck ($V.K^{-1}$) assurant une bonne conversion thermoélectrique, σ est la conductivité électrique ($S.m^{-1}$) minimisant les pertes par effet Joule, κ est la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) minimisant les pertes par conduction thermique et T représente la température. Un bon matériau thermoélectrique doit donc posséder un coefficient Seebeck élevé, une faible conductivité thermique et une forte conductivité électrique ; autant de contraintes qui sont *a priori* antagonistes comme l'illustrent le tableau 1.1 et la figure 1.6 de droite montrant que le matériau thermoélectrique idéal devrait être à la fois un cristal électronique et un verre phononique.

Il est également commun pour évaluer les performances thermoélectriques d'un matériau d'exprimer son facteur de puissance noté *PF* (*power factor*) tel que : $PF = \alpha^2 \sigma$. Une nouvelle convention plus ergonomique proposant d'exprimer plutôt un facteur de puissance thermique (*thermal power factor*) homogène à la conductivité thermique sera exposée en fin du chapitre 5 telle que $TPF = \alpha^2 \sigma T$. En effet, différentes communautés de chercheurs s'intéressant à cette discipline, l'absence d'une définition unanime de la "température ambiante" ainsi que l'emploi de différentes unités de conductivité électrique et de coefficient Seebeck rendent parfois la comparaison des résultats fastidieuse et pourrait ainsi être simplifiée. De surcroît, cette initiative dans le cadre de l'étude des polymères conjugués (comme c'est le cas dans cette thèse) serait justifiée en raison d'une conductivité thermique souvent proche de l'unité rendant le facteur de puissance thermique directement représentatif du facteur de mérite dans ce cas précis.

Propriété	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
Coefficient Seebeck $\lvert\alpha\rvert$ ($\mu V.K^{-1}$)	~1 à 10	~100 à 200	$\sim 10^3$
Conductivité électrique σ ($S.cm^{-1}$)	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
Conductivité thermique κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	$\sim 10^2$	~10	$\sim 10^{-1}$
Figure de mérite ZT (∅)	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-14}$

TAB. *1.1 : Propriétés des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300 K sous 1 bar.*[13]

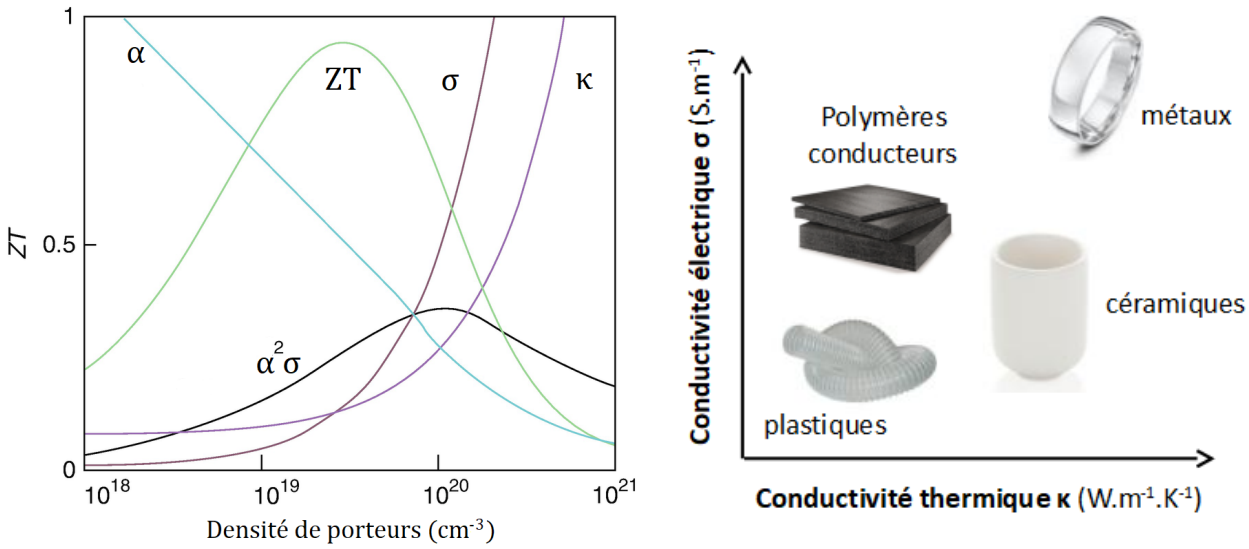


FIG. *1.6 : Évolution qualitative des coefficients de transport en fonction de la densité de porteurs de charge (à gauche).*[15] *Diagramme représentant qualitativement différentes classes de matériaux en fonction de leurs conductivités électrique et thermique (à droite).*

L'optimisation du rendement thermoélectrique d'un dispositif passe donc par l'optimisation du facteur de mérite des matériaux qui le constituent. Le tableau 1.1 et la figure 1.6 de gauche permettent de constater que les semi-conducteurs très dopés et les matériaux à proximité d'une transition métal-isolant sont à l'interstice des compromis imposés par les exigences du facteur de mérite. L'optimisation de cette dernière consiste alors en un contrôle précis du dopage de ces matériaux, d'un contrôle des paramètres microscopiques influençant les propriétés de transport ainsi qu'en une judicieuse dégradation de la conductivité thermique du réseau par une structuration à l'échelle atomique préjudiciable aux phonons. Pour ce faire, il convient de privilégier les structures cristallines complexes comme les systèmes de basse dimensionnalité quasi-2D ou quasi-1D entraînant un transport thermique anisotrope. Les insertions d'impuretés atomiques de masse élevée par rapport aux atomes de la matrice désordonnent également le transport thermique. En outre, la conception de supers réseaux, de puits quantiques ou encore de céramiques nanostructurées limitent le libre parcours moyen des phonons et entravent la conduction thermique. La figure 1.7 illustre à travers les densités d'états conditionnées par la dimensionnalité du système l'origine de ces voies d'amélioration explicitées par les équations ci-après.

Soient les densités d'états dans chaque configuration dimensionnelle conférant des degrés de liberté distincts aux libres parcours moyen des particules et quasi-particules[162] :

$$g_{3D}(E)=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E_g-E} \qquad g_{2D}(E)=\frac{m}{\pi\hbar^2}\sigma(E_g-E)$$

$$g_{1D}(E)=\frac{m}{\pi\hbar}\sqrt{\frac{m}{2(E_g-E)}} \qquad g_{0D}(E)=2\delta(E_g-E)$$

où E est l'énergie cinétique telle que :

$$E_{3D}=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2) \qquad E_{2D}=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2) \qquad E_{1D}=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2) \qquad E_{0D}=0$$

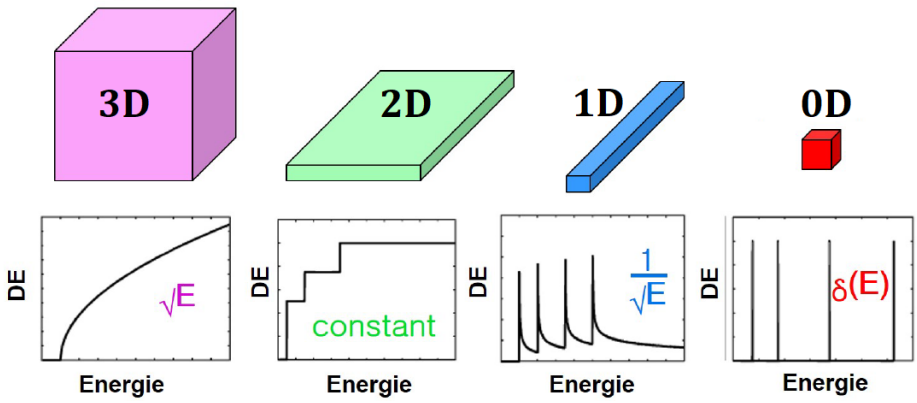


FIG. *1.7 : Allures des densités d'états électroniques pour différentes dimensionnalités.*[16]

1.6 Matériaux thermoélectriques actuels

Comme brièvement évoqué dans la section précédente, les applications thermoélectriques actuelles reposent sur des alliages de semi-conducteurs complémentaires : les modules thermoélectriques nécessitant l'association de matériaux transporteurs de charges positives et négatives. Les propriétés thermoélectriques sont dépendantes de la température à laquelle sont ces systèmes, les matériaux sélectionnés pour une mise en œuvre pratique déterminent donc les conditions d'utilisation des modules ainsi constitués. Six classes de composés manifestent les propriétés physiques intéressantes susmentionnées et s'inscrivent dans la dynamique du développement technologique de la thermoélectricité : les tellurures de bismuth, les skutterudites, les clathrates, les semi-Heusler, les oxydes de métaux et les polymères conjugués. La dépendance en température du facteur de mérite de quelques-uns de ces matériaux est représentée sur la figure 1.8 ci-après. Une succincte description de ces différentes classes de matériaux suit ensuite.

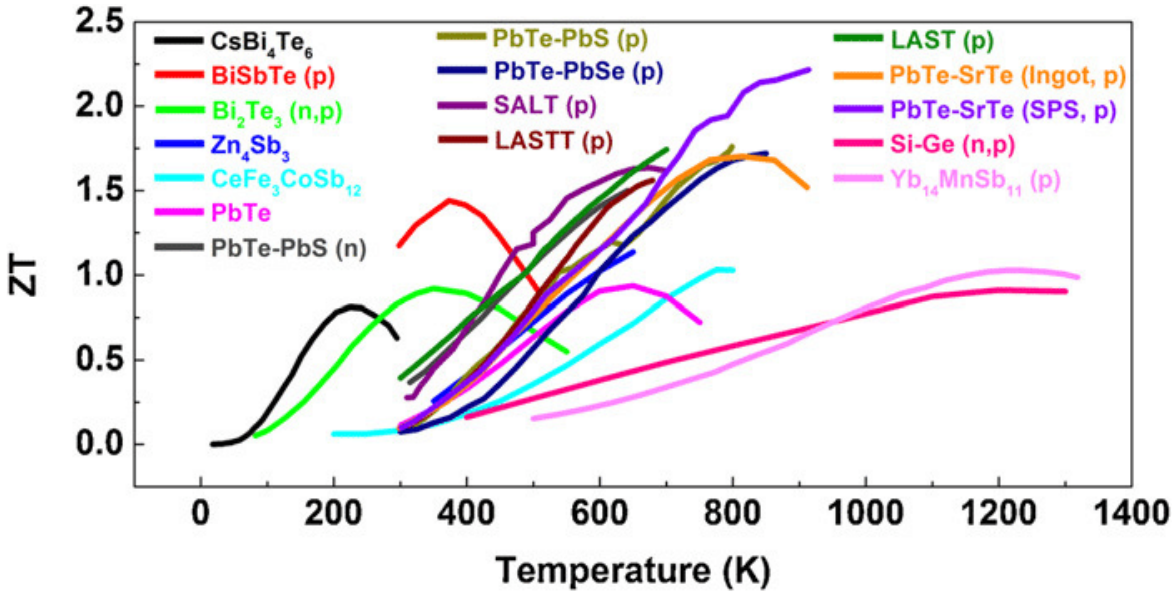


FIG. *1.8 : Dépendance en température du facteur de mérite des meilleurs matériaux conventionnels de type n ou p.*[18]

Les tellurures de bismuth[2] déjà évoqués pour leur utilisation dans l'ingénierie aérospatiale possèdent les meilleures performances thermoélectriques actuelles avec un ZT record de 1,3 à 300 K. Ces composés dérivent du Bi_2Te_3 dont la structure rhomboédrique anisotrope y restreint la

propagation de chaleur. Des écarts en stœchiométrie permettent de doper ce matériau en trous comme en électrons, permettant ainsi de varier sa conductivité électrique et d'en optimiser encore le rendement d'utilisation.

Les skutterudites[18] sont des composés dérivés du $(CoNi)As_3$ de structure cubique de type MX_3 où M est un métal de transition (cobalt, nickel, rhodium, iridium) et X est un atome pnictogène (phosphore, arsenic, antimoine). Leur structure cristalline permet l'inclusion d'un atome lourd de type terre-rare (lanthane, cérium, europium) entravant ainsi le transport de phonons. Les meilleurs matériaux de cette catégorie manifestent des figures de mérite supérieures à l'unité pour une température d'environ 800 K.

Les clathrates[19] sont des composés de structure cubique de type A_8X_{46} formés de réseaux de siliciure ou germaniure (GaGe) où A est un atome alcalin et X un atome de silicium ou de germanium. Leur structure cristalline consiste en des nanocages formées de polyèdres (de type fullerène) pouvant accueillir un atome lourd. Ces matériaux peuvent atteindre des figures de mérite de l'ordre de l'unité pour des températures d'environ 800 K.

Les semi-Heusler[20] sont des composés lacunaires de type XYZ formés de quatre réseaux cubiques faces centrées interpénétrés. On distingue la phase Heusler X_2YZ de la phase semi-Heusler XYZ où X et Y sont des métaux de transition tandis que Z est un métalloïde (étain, sélénium, astate). Leur structure cristalline permet l'insertion d'atome lourd pour défavoriser le transport thermique des phonons. Ces matériaux peuvent atteindre des figures de mérite dépassant l'unité pour des températures d'environ 700 K.

Les oxydes de métaux de transition représentent une vaste classe de composés présentant en particulier des structures de basse dimensionnalité (quasi-2D et quasi-1D). Leurs structures chimique, électronique et cristalline ont la particularité de permettre l'émergence d'interactions entre électrons qui sont alors sujets à de fortes répulsions coulombiennes. Ce sont à ce titre des métaux à corrélations électroniques. Une intensification de ces forces électrostatiques répulsives peut amener ces matériaux à devenir fortement corrélés et provoquer subséquemment une transition métal-isolant. Cette dernière particularité est propice à une attractive manifestation de propriétés thermoélectriques. En outre, leur bonne stabilité chimique vis-à-vis des atmosphères oxydantes et l'aisance du contrôle de leurs propriétés de transport en font des composés très étudiés. Les oxydes de métaux de cette nature atteignent des figures de mérite variant de 10^{-1} à 1 sur des gammes de températures diverses et multiples.

Enfin, les polymères conjugués conducteurs[6] sont apparus à partir de 2008 dans le champ de recherche des matériaux pour la thermoélectricité. Ils consistent en de longues chaînes π-conjuguées essentiellement composées de carbone. En conséquence, ces macromolécules possèdent une organisation structurale quasi-1D. De plus, ils sont naturellement de mauvais conducteurs thermiques en raison de leur composition organique et leurs propriétés électroniques sont quant à elles très modulables *via* leur taux d'oxydation. Ils ont l'avantage d'être formés d'éléments abondants sur Terre et sont à l'heure actuelle considérés comme pas ou peu toxiques. Des composés comme le PEDOT-PSS ou le PEDOT-Tos présentent des figures de mérite avoisinant l'unité à 300 K.[7,22] Ces matériaux font l'objet de descriptions théoriques et expérimentales plus complètes dans le chapitre 2 traitant des aspects généraux des polymères conjugués. Les chapitres 4 et 5, plus spécifiques au PEDOT-Tos, sont consacrés à l'étude de la synthèse et des caractérisations thermoélectriques de ce dernier ; polymère conjugué conducteur semblant jusqu'en 2019 être le candidat le plus prometteur pour l'exploitation de la thermoélectricité à une échelle industrielle alors qu'il sera démontré que ses propriétés sont communes aux autres polymères conjugués.

2 Description macroscopique du transport thermoélectrique

La description macroscopique du transport thermoélectrique dont il est question dans cette partie est inspirée des ouvrages *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*[23] de H. B. Callen et *Physique statistique hors d'équilibre*[24] de N. Pottier.

2.1 Introduction

Le transport thermoélectrique est un phénomène thermodynamique hors d'équilibre qui rentre dans le cadre des processus irréversibles. La thermodynamique des processus irréversibles est la théorie macroscopique qui traite des états des processus dans les systèmes hors d'équilibre thermodynamique. Cette théorie permet de décrire des écarts à l'équilibre (pas trop importants) dans les milieux continus incluant des phénomènes de transport et de relaxation vers l'équilibre. Les processus irréversibles sont induits par un apport extérieur d'énergie ou de matière agissant comme des contraintes sur le système. Si les contraintes sont maintenues alors le système hors d'équilibre est traversé par des flux et des phénomènes de transport se produisent. Si les contraintes sont relâchées alors le système hors d'équilibre relaxe vers l'état d'équilibre et des phénomènes de relaxation se produisent. Lors d'une contrainte appliquée non loin de l'équilibre, on observe une réponse du système et des phénomènes de transport linéaire. Trois exemples célèbres permettent d'illustrer cette situation, ils sont évoqués ci-après.

Lors de l'application d'un champ électrique à un gaz de particules chargées comme des électrons dans un métal ou un semi-conducteur on assiste à l'apparition d'un courant de particules chargées. Ce phénomène est mis en équation à travers la loi d'Ohm depuis 1822 :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla} V$$

Lors de l'application d'un gradient thermique dans un matériau on assiste à l'apparition d'un courant de chaleur. Ce phénomène est mis en équation à travers la loi de Fourier de la conduction de la chaleur depuis 1811 :

$$\vec{j}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T$$

En présence d'un gradient de concentration de particules dans un matériau on assiste à l'apparition d'un courant de particules. Ce phénomène est mis en équation à travers la loi de Fick de la diffusion depuis 1855 :

$$\vec{j}_n = -D \vec{\nabla} n$$

où σ , κ et D sont respectivement les conductivités électriques, thermiques et le coefficient de diffusion qui traduisent la réponse linéaire du système face à des perturbations (contraintes modérées).

2.2 Affinités et flux

2.2.1 Entropie

L'évolution irréversible d'un système conduit à la production d'entropie. L'entropie est une fonction positive et différentiable par rapport à ses variables extensives A_i . On observe donc une extensivité de l'entropie $S(A_i)$:

$$dS = \sum_i \frac{\partial S}{\partial A_i} dA_i = \sum_i F_i dA_i \quad \text{avec} \quad F_i = \frac{\partial S}{\partial A_i}$$

où F_i est un paramètre intensif conjugué à la variable extensive A_i .

Un système en équilibre thermodynamique d'énergie interne U, de volume V avec N constituants est décrit par la relation de Gibbs :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

où U, V, N sont les paramètres extensifs A_i .

D'où :

$$F_U = \frac{1}{T} \qquad F_V = \frac{P}{T} \qquad F_U = \frac{-\mu}{T}$$

2.2.2 Hypothèse de l'équilibre local

La thermodynamique des processus irréversibles suppose de grands systèmes que l'ont peut traiter comme continus, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'un très grand nombre de constituants. Dans l'approximation des milieux continus, on admet une subdivision du milieu en cellules élémentaires que l'on suppose en équilibre dès lors local. Sous l'hypothèse de l'équilibre local, on définit des grandeurs thermodynamiques locales sous la forme de densités volumiques localement uniformes à l'échelle d'une cellule élémentaire, par exemple : $\Delta n \ll n$.

2.2.3 Équations bilan local

Soient les densités volumiques d'entropie s et de variables extensives a_i :

$$dS = \sum_i F_i dA_i \rightarrow ds = \sum_i F_i da_i$$

Équation locale de continuité pour les variables extensives conservées :

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{J}_i = 0$$

avec la densité de flux J_i traduisant la variation de A_i par unité de temps et de surface.

Un processus irréversible engendre une production d'entropie faisant que l'entropie est non conservée.

Équation bilan locale : $$\frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{J}_s = \sigma_s$$

où J_s est la densité surfacique de flux d'entropie et σ_s est la source d'entropie, c'est-à-dire le taux de production d'entropie par unité de volume.

2.2.4 Source d'entropie

Par analogie avec la définition de l'entropie :

$$ds = \sum_i F_i da_i \rightarrow \vec{J}_s = \sum_i F_i \vec{J}_i$$

L'entropie étant extensive, sa densité de flux s'exprime en fonction des densités de flux des variables extensives.

D'après les équations bilan locales :

$$\sigma_s = \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla}.\vec{J}_s = \sum_i F_i \frac{\partial a_i}{\partial t} + \vec{\nabla}.\sum_i F_i \vec{J}_i$$

$$\sigma_s = \sum_i F_i \frac{\partial a_i}{\partial t} + \sum_i \vec{\nabla} F_i.\vec{J}_i + \sum_i F_i \vec{\nabla}.\vec{J}_i$$

$$\sigma_s = \sum_i F_i \left(\frac{\partial a_i}{\partial t} + \vec{\nabla}.\vec{J}_i \right) + \sum_i \vec{\nabla} F_i.\vec{J}_i$$

Or $\frac{\partial a_i}{\partial t} + \vec{\nabla}.\vec{J}_i = 0$, donc $\sigma_s = \sum_i \vec{\nabla} F_i.\vec{J}_i$

Soient les forces généralisées ou affinités ϕ_i telles que $\vec{\phi}_i = \vec{\nabla} F_i$:

$$\sigma_s = \sum_i \vec{\phi}_i.\vec{J}_i$$

Ce sont ainsi les gradients des paramètres intensifs, ou affinités, « multipliés » par les flux de variables extensives conservées qui produisent de l'entropie et donc de l'irréversibilité.

2.3 Équations de transport

2.3.1 Coefficients cinétiques

Les affinités représentent les contraintes appliquées au système. La causalité impose que les flux doivent être nuls en l'absence de contraintes :

$$\vec{\phi}_i = 0 \rightarrow \vec{J}_i = \vec{0}$$

Chaque flux peut dépendre de son affinité conjuguée (effet direct) mais aussi *a priori* de manière générale des autres affinités (effet indirect) donnant lieu à des effets croisés. Chaque flux est alors développé en fonction des affinités en introduisant des coefficients cinétiques L_{ik} :

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} \vec{\phi}_k + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \vec{\phi}_j L_{ijk} \vec{\phi}_k + \ldots$$

Définition formelle des coefficients cinétiques L :

$$L_{ik}=\frac{\partial J_i}{\partial \phi_k} \quad , \quad L_{ijk}=\frac{\partial^2 J_i}{\partial \phi_j \partial \phi_k}$$

Les L_{ik} sont les coefficients cinétiques du système et définissent une matrice caractérisant la réponse linéaire du milieu. Les L_{ijk} sont les coefficients cinétiques du deuxième ordre du système et caractérisent la réponse non linéaire du milieu en définissant un tenseur. Si les affinités sont suffisamment faibles (contraintes modérées), on peut alors ne considérer que la réponse linéaire du milieu en négligeant les coefficients d'ordre 2. D'après L. Onsager (1931), il existe des relations de réciprocités entre les coefficients L_{ik} telles que :

$L_{ik}(B)=L_{ki}(-B)$, où B est le champ magnétique.

2.3.2 Équations de transport linéaires

On suppose un milieu en équilibre mécanique (accélération nulle et sans écoulement visqueux) et en l'absence de réactions chimiques. On suppose des flux J_U et J_N associés aux variables extensives énergie interne U et nombre de particules N . On obtient alors deux équations de transport couplées :

$$\vec{J_N}=L_{NN}\vec{\phi_N}+L_{NU}\vec{\phi_U} \quad \text{et} \quad \vec{J_U}=L_{UN}\vec{\phi_N}+L_{UU}\vec{\phi_U}$$

$$\text{avec} \quad \vec{\phi_N}=\vec{\nabla} F_N=\vec{\nabla}(-\mu/T) \quad \text{et} \quad \vec{\phi_U}=\vec{\nabla} F_U=\vec{\nabla}(1/T)$$

Le flux d'énergie n'est pas une quantité aisément mesurable expérimentalement contrairement au flux de chaleur J_Q . Sous l'hypothèse de l'équilibre local :

$$\vec{J_Q}=T\,\vec{J_s}$$

avec :
$$\vec{J_s}=\sum_i F_i \vec{J_i}=F_N \vec{J_N}+F_U \vec{J_U}$$

d'où :
$$\vec{J_Q}=T\,\vec{J_s}=T(F_N \vec{J_N}+F_U \vec{J_U})=\vec{J_U}-\mu \vec{J_N}$$

et :
$$\vec{J_Q}=\vec{J_U}-\mu \vec{J_N}=L_{UN}\vec{\phi_N}+L_{UU}\vec{\phi_U}-\mu L_{NN}\vec{\phi_N}-\mu L_{NU}\vec{\phi_U}$$
$$\vec{J_Q}=\vec{J_U}-\mu \vec{J_N}=L_{UN}\vec{\phi_N}+L_{UU}\vec{\phi_U}-\mu L_{NN}\vec{\phi_N}-\mu L_{NU}\vec{\phi_U}$$

D'où :

$$\vec{J_N}=L_{NN}\vec{\nabla}(-\mu/T)+L_{NU}\vec{\nabla}(1/T)$$

$$\vec{J_Q}=(L_{UN}-\mu L_{NN})\vec{\nabla}(-\mu/T)+(L_{UU}-\mu L_{NU})\vec{\nabla}(1/T)$$

$$\vec{J_N}=-L_{NN}/T.\vec{\nabla}(\mu)+(L_{NU}-\mu L_{NN})\vec{\nabla}(1/T)$$

$$\vec{J_Q}=-(L_{UN}-\mu L_{NN})/T\,\vec{\nabla}(\mu)+(L_{UU}-\mu L_{NU}-\mu(L_{UN}-\mu L_{NN}))\vec{\nabla}(1/T)$$

On peut enfin réécrire :

$$\vec{J}_N = \frac{-L_{11}}{T}\vec{\nabla}(\mu) + L_{12}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\vec{J}_Q = \frac{-L_{21}}{T}\vec{\nabla}(\mu) + L_{22}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

avec : $L_{11} = L_{NN}$; $L_{12} = L_{NU} - \mu L_{NN} = L_{UN} - \mu L_{NN} = L_{21}$; $L_{22} = L_{UU} - 2\mu L_{NU} + \mu^2 L_{NN}$

2.4 Exemples de coefficients de transport

2.4.1 Conductivité électrique isotherme

Soit un système macroscopiquement neutre constitué de particules de charge q (gaz classique, métal, semi-conducteur…) soumis à une différence de potentiel électrique : $L_{11} = L_{NN}$. Le potentiel chimique correspond alors à un potentiel dit électrochimique tel que :

$$\bar{\mu} = \mu + qV$$

Si T est constant alors $\vec{J}_N = \frac{-L_{11}}{T}\vec{\nabla}(\bar{\mu}) + L_{12}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-L_{11}}{T}\vec{\nabla}(\bar{\mu}) = \frac{-qL_{11}}{T}\vec{\nabla}(V)$

D'où la densité de courant électrique : $\vec{J}_{él} = q\vec{J}_N = -\frac{q^2 L_{11}}{T}\vec{\nabla}(V) = \sigma\vec{E}$

avec la conductivité électrique isotherme : $\sigma = \frac{q^2 L_{11}}{T}$

Remarque : σ étant proportionnelle à q^2 , la conductivité électrique est positive quelque soit le signe des porteurs de charge.

2.4.2 Coefficient de diffusion

Soit un système hétérogène constitué de particules en suspension dans un fluide ou dissoute dans un solide. On suppose une densité volumique de particules non uniforme q^2 . Par exemple dans le cas d'un mélange binaire solvant-soluté avec un gradient de concentration, si la température est constante :

$$\vec{\nabla}(\mu) = \left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T \vec{\nabla}(n)$$

Il y a alors instauration d'un courant de diffusion :

$$\vec{J}_N = \frac{-L_{11}}{T}\vec{\nabla}(\mu) + L_{12}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-L_{11}}{T}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T \vec{\nabla}(n) \quad \text{équivalent à} \quad \vec{J}_N = -D\vec{\nabla}(n)$$

avec le coefficient de diffusion $D = \frac{L_{11}}{T}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T$

Si en plus les particules sont chargées électriquement, on relie le coefficient de diffusion à la conductivité électrique :

$$D=\frac{\sigma}{q^2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T$$

2.4.3 Conductivité thermique

Soit un système en circuit électrique ouvert, c'est-à-dire en l'absence de courant de particules :

$$\vec{J}_N=\frac{-L_{11}}{T}\vec{\nabla}(\mu)+L_{12}\vec{\nabla}(\frac{1}{T})=\vec{0}\rightarrow\vec{\nabla}(\mu)=\frac{-L_{12}}{TL_{11}}\vec{\nabla}(T)$$

En supposant un gradient thermique, on obtient une densité de flux de chaleur :

$$\vec{J}_Q=\frac{-L_{21}}{T}\vec{\nabla}(\mu)+L_{22}\vec{\nabla}(\frac{1}{T})=\frac{L_{12}L_{21}}{T^2L_{11}}\vec{\nabla}(T)-\frac{L_{22}}{T^2}\vec{\nabla}(T)$$

$$\vec{J}_Q=\left(\frac{L_{12}L_{21}}{T^2L_{11}}-\frac{L_{22}}{T^2}\right)\vec{\nabla}(T)$$

D'où la loi de Fourier de la conduction de la chaleur :

$$\vec{J}_Q=-\kappa\vec{\nabla}(T)$$

avec la conductivité thermique κ : $\kappa=\frac{1}{T^2}\left(L_{22}-\frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}}\right)$

2.4.4 Coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique)

Les conductivités électrique et thermique ainsi que le coefficient de diffusion traduisent des effets directs de transport entre affinités et flux mais il existe également des effets indirects. En supposant un gradient de température en circuit électrique ouvert ($J_N=0$), un gradient de potentiel chimique s'instaure :

$$\vec{J}_N=\frac{-L_{11}}{T}\vec{\nabla}(\bar{\mu})+L_{12}\vec{\nabla}(\frac{1}{T})=\vec{0}\rightarrow\vec{\nabla}(\bar{\mu})=\frac{-L_{12}}{TL_{11}}\vec{\nabla}(T)$$

Si le milieu est constitué de particules de charge électrique q , le gradient de potentiel électrochimique s'écrit :

$$\vec{\nabla}(\bar{\mu})=q\vec{\nabla}(V)=\frac{-L_{12}}{TL_{11}}\vec{\nabla}(T)$$

D'où la proportionnalité entre les gradients de potentiel électrique et de température :

$$\vec{\nabla}(V)=\frac{-L_{12}}{qTL_{11}}\vec{\nabla}(T)=-\alpha\vec{\nabla}(T)\quad\text{avec}\quad\alpha=\frac{L_{12}}{qTL_{11}}$$

Le coefficient Seebeck dépend du signe de la charge des porteurs q , il peut donc être positif ou négatif.

2.4.5 Réexpression des équations de transport

Les relations entre coefficients de transport et coefficients cinétiques sont ainsi,

pour la conductivité électrique : $\sigma = \frac{q^2 L_{11}}{T}$

pour la conductivité thermique : $\kappa = \frac{1}{T^2}\left(L_{22} - \frac{L_{12} L_{21}}{L_{11}} \right)$

pour le coefficient Seebeck : $\alpha = \frac{L_{12}}{qTL_{11}}$

d'où : $L_{11} = \frac{T\sigma}{q^2}$ $L_{12} = \alpha q T L_{11} = \alpha \frac{T^2 \sigma}{q}$ $L_{22} = T^2\kappa + \frac{L_{12}^{\ 2}}{L_{11}} = T^2\kappa + T^3\sigma\alpha^2 = T^2(\kappa + T\sigma\alpha^2)$

Les équations de transport s'expriment quant à elles :

$$\vec{J}_N = \frac{-L_{11}}{T}\vec{\nabla}(\mu) + L_{12}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{et} \quad \vec{J}_Q = \frac{-L_{21}}{T}\vec{\nabla}(\mu) + L_{22}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

donc : $\vec{J}_N = \frac{-\sigma}{q^2}\vec{\nabla}(\mu) - \frac{\alpha\sigma}{q}\vec{\nabla}(T)$ et $\vec{J}_Q = \frac{-T\sigma\alpha}{q}\vec{\nabla}(\mu) - (\kappa + T\sigma\alpha^2)\vec{\nabla}(T)$

avec les densités de courant électrique : $\vec{J}_{él} = q\vec{J}_N = \frac{-\sigma}{q}\vec{\nabla}(\mu) - \alpha\sigma\vec{\nabla}(T)$

et de flux de chaleur : $\vec{J}_Q = \frac{-T\sigma\alpha}{q}\vec{\nabla}(\mu) - (\kappa + T\sigma\alpha^2)\vec{\nabla}(T)$ → $\vec{J}_N = \frac{-\sigma}{q^2}\vec{\nabla}(\mu) - \frac{\alpha\sigma}{q}\vec{\nabla}(T)$

On obtient ainsi la relation constitutive de l'équation de fonctionnement du module Peltier.

Lien avec le flux d'entropie :

$$\vec{J}_s = \vec{J}_Q / T \quad \text{d'où} \quad \vec{J}_s = \alpha\vec{J}_{él} - \frac{\kappa}{T}\vec{\nabla}(T)$$

Il s'ensuit que la densité de flux d'entropie est la somme de la contribution électrique et de la contribution thermique. Le coefficient Seebeck est quant à lui représentatif de la contribution entropique par porteurs de charge.

2.5 Diffusion de la matière

La loi de Fick traduit au seuil de l'approximation linéaire la proportionnalité entre la densité de courant de particules et le gradient de concentration :

$$\vec{J}_n = -D\vec{\nabla} n$$

2.5.1 Bilan du nombre de particules

Soit *dn* la variation du nombre de particules pendant *dt* par unité de volume : $dv = A\,dx$; $dn(A\,dx) = [J_N(x) - J_N(x+dx)]A\,dt + \sigma_N A\,dx\,dt$ avec le taux de production de particules par unité de volume par unité de temps.

D'où : $$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_N}{\partial x} + \sigma_N$$

2.5.2 Équation de continuité

Le bilan macroscopique de particules s'écrit de manière générale :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\phi_N + \iiint \sigma_N\,dv \rightarrow \frac{\partial}{\partial t}\iiint n\,dv = -\oiint \vec{J}_N.\vec{dA} + \iiint \sigma_N\,dv$$

D'après le théorème de la divergence encore appelé théorème de Green-Ostrogradsky :

$$\iiint \frac{\partial n}{\partial t}dv = -\iiint \vec{\nabla}.\vec{J}_N\,dv + \iiint \sigma_N\,dv \rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = -\vec{\nabla}.\vec{J}_N + \sigma_N$$

2.5.3 Équation de la diffusion

Par combinaison de la loi de Fick et de l'équation bilan :

$$\vec{J}_n = -D\vec{\nabla} n$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\vec{\nabla}.\vec{\nabla}(n) + \sigma_N \quad \text{et} \quad \vec{\nabla}.\vec{\nabla} = \Delta \quad \rightarrow \quad \frac{\partial n}{\partial t} - D\Delta(n) = \sigma_N$$

Constituant ainsi l'équation différentielle de la diffusion du 1er ordre en t, donc non invariante par renversement du sens du temps : on observe que la diffusion est un phénomène irréversible.

2.6 Diffusion de la chaleur

La loi de Fourier traduit au seuil de l'approximation linéaire la proportionnalité entre la densité de flux de chaleur et le gradient de température :

$$\vec{J}_Q = -\kappa\vec{\nabla} T$$

Cette équation rend compte des transferts thermiques par conduction, par opposition à la convection et au rayonnement. Il s'agit d'un mécanisme de diffusion thermique.

2.6.1 Équation de continuité

Le flux de chaleur est un flux d'énergie, l'équation bilan doit donc résulter d'une conservation de l'énergie entre l'énergie reçue et l'énergie produite.

Soit un milieu de volume V délimité par une surface A , siège d'une variation infinitésimale d'énergie interne dU :

$$dU = \delta U_r + \delta U_p = C_v dT$$

avec : $$\delta U_r = -\oiint \vec{J}_Q . \vec{dA}\, dt \quad \text{et} \quad \delta U_p = -\iiint \sigma_U \, dV \, dt$$

Il s'ensuit :

$$C_V \, dT = -\oiint \vec{J}_Q . \vec{dA}\, dt + \iiint \sigma_U \, dV \, dt \quad \text{et} \quad C_V = \iiint C_{V,vol} \, dV$$

D'où l'équation bilan :

$$C_{V,vol} \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} . \vec{J}_Q + \sigma_U$$

où $C_{V,vol}$ est la capacité calorifique volumique et σ_U le taux de production d'énergie volumique.

2.6.2 Équation de la chaleur

Par combinaison de la loi de Fourier et de l'équation de continuité :

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T$$

et : $$C_{V,vol} \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} . \vec{J}_Q + \sigma_U$$

d'où : $$C_{V,vol} \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \vec{\nabla} . \vec{\nabla} T + \sigma_U = \kappa \Delta T + \sigma_U$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{C_{V,vol}} \Delta T + \frac{\sigma_U}{C_{V,vol}} \quad \text{conduit à} \quad \frac{\partial T}{\partial t} - D_{th} \Delta T = \sigma_{th}$$

avec la diffusivité thermique $D_{th} = \frac{\kappa}{C_{V,vol}}$ et le taux de production thermique $\sigma_{th} = \frac{\sigma_U}{C_{V,vol}}$

2.7 Application au module Peltier

2.7.1 Réfrigérateur thermoélectrique

Le module Peltier consiste en un assemblage de P jonctions (p, n) alimentées électriquement en série par un courant I et reliés en parallèle thermiquement. En considérant les jonctions identiques, une jonction est décrite par les grandeurs suivantes :

S la section de chaque jonction.
κ_p la conductivité thermique du matériau transporteur de charges positives (trous).
κ_n la conductivité thermique du matériau transporteur de charges négatives (électrons).
ρ_p la résistivité électrique du matériau transporteur de charges positives (trous).
ρ_n la résistivité électrique du matériau transporteur de charges négatives (électrons).
α_p le coefficient Seebeck du matériau transporteur de charges positives (trous).
α_n le coefficient Seebeck du matériau transporteur de charges négatives (électrons).

Enfin, les équations constitutives du principe de fonctionnement du dispositif sont :

$$\vec{J}_Q = T\,\alpha\,\vec{J}_{él} - \kappa\,\vec{\nabla}T \quad \text{et} \quad C_{V,vol}\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla}.\vec{J}_Q = \sigma_U$$

2.7.2 Branche p

Le régime stationnaire de l'équation de la chaleur s'exprime :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \rightarrow \vec{\nabla}.\vec{J}_{Qp} = \sigma_{Up}$$

Le taux volumique de production d'énergie est la puissance dissipée par unité de volume dans la branche p :

$$\sigma_{Up} = \frac{R_p I^2}{SL} = \frac{\rho_p L/S\left(J_{él,p}S\right)^2}{SL} = \rho_p J_{él,p}^2$$

Dans l'approximation pour le calcul du profil de température , on néglige ici la contribution électrique dans l'équation de la chaleur.

$$\vec{J}_{Qp} = T\,\alpha_p\vec{J}_{él,p} - \kappa_p\vec{\nabla}T \approx -\kappa_p\vec{\nabla}T \quad \rightarrow \quad \vec{\nabla}.\vec{J}_{Qp} \approx -\kappa_p\Delta T = \sigma_{Up}$$

D'où : $-\kappa_p\Delta T = \rho_p J_{él,p}^2 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\left(\frac{\rho_p}{\kappa_p}\right)J_{él,p}^2$

Le profil de température s'exprime :

$$T(x) = T_f + \left(\frac{x}{L}\right)(T_c - T_f) + \left(\frac{\rho_p}{\kappa_p}\right)\frac{J_{él,p}^2}{2}\left(xL - x^2\right)$$

et s'insère dans l'expression de la densité de flux de chaleur qui devient :

$$\vec{J_{Qp}} = T\,\alpha_p \vec{J_{él,p}} - \kappa_p \vec{\nabla} T = T\,\alpha_p \vec{J_{él,p}} - \kappa_p \vec{e}_x \left(\frac{(T_c - T_f)}{L} + (L-2x)\left(\frac{\rho_p}{\kappa_p}\right)\frac{J_{él,p}^2}{2} \right)$$

D'où en $x=0$: $\vec{J_{Qp}}(0) = T_f\,\alpha_p \vec{J_{él,p}} - \frac{\kappa_p (T_c - T_f)}{L}\vec{e}_x - \frac{L\rho_p J_{él,p}^2}{2}\vec{e}_x$

2.7.3 Branche n

On applique le même principe en inversant le sens du courant :

$$\vec{J_{él,p}} = J_{él}\vec{e}_x = -\vec{J_{él,n}}$$

On retrouve ainsi le même profil en température :

$$T(x) = T_f + \left(\frac{x}{L}\right)(T_c - T_f) + \left(\frac{\rho_n}{\kappa_n}\right)\frac{J_{él,n}^2}{2}(xL - x^2)$$

Et l'expression de la densité de flux de chaleur est par conséquent analogue à celui de la branche p :

$$\vec{J_{Qn}}(0) = T_f\,\alpha_n \vec{J_{él,n}} - \frac{\kappa_n (T_c - T_f)}{L}\vec{e}_x - \frac{L\rho_n J_{él,n}^2}{2}\vec{e}_x$$

$$\vec{J_{Qn}}(0) = -\left(T_f\,\alpha_n J_{él} - \frac{\kappa_n (T_c - T_f)}{L} - \frac{L\rho_n J_{él}^2}{2}\right)\vec{e}_x$$

2.7.4 Jonction pn

Soit la densité totale de flux de chaleur :

$$\vec{J_Q}(0) = \vec{J_{Qn}}(0) + \vec{J_{Qp}}(0)$$

$$\vec{J_Q}(0) = \left((\alpha_p - \alpha_n) T_f J_{él} - \frac{(\kappa_p + \kappa_n)(T_c - T_f)}{L} - \frac{(\rho_p + \rho_n) L J_{él}^2}{2} \right)\vec{e}_x$$

Avec le flux de chaleur totale Q_f et le courant électrique I s'exprimant :

$$Q_f = |J_Q(0)|S \quad \text{et} \quad I = |J_{él}|S$$

D'où : $$Q_f = \left((\alpha_p - \alpha_n) T_f I - (\kappa_p + \kappa_n)(T_c - T_f)\frac{S}{L} - (\rho_p + \rho_n)\frac{L}{S}\frac{I^2}{2} \right)$$

Soient les coefficients de transport définis pour une jonction pn :

$$\alpha_{pn} = \alpha_p - \alpha_n \qquad K_{pn} = (\kappa_p + \kappa_n)\frac{S}{L} \qquad R_{pn} = (\rho_p + \rho_n)\frac{L}{S}$$

La puissance frigorifique d'une jonction s'exprime donc enfin :

$$Q_f = \alpha_{pn} T_f I - K_{pn}(Tc - T_f) - R_{pn}\frac{I^2}{2}$$

où $\alpha_{pn} T_f I$ est l'effet thermoélectrique, $K_{pn}(Tc - T_f)$ est la conduction thermique et $R_{pn}\frac{I^2}{2}$ est l'effet Joule.

2.7.5 Le module Peltier complet

Un module Peltier consiste en l'assemblage de P jonctions en série électriquement et en parallèle thermiquement :

$$Q_{f,mod} = PQ_f \quad \rightarrow \quad Q_{f,mod} = P\alpha_{pn} T_f I - PK_{pn}(T_c - T_f) - PR_{pn}\frac{I^2}{2}$$

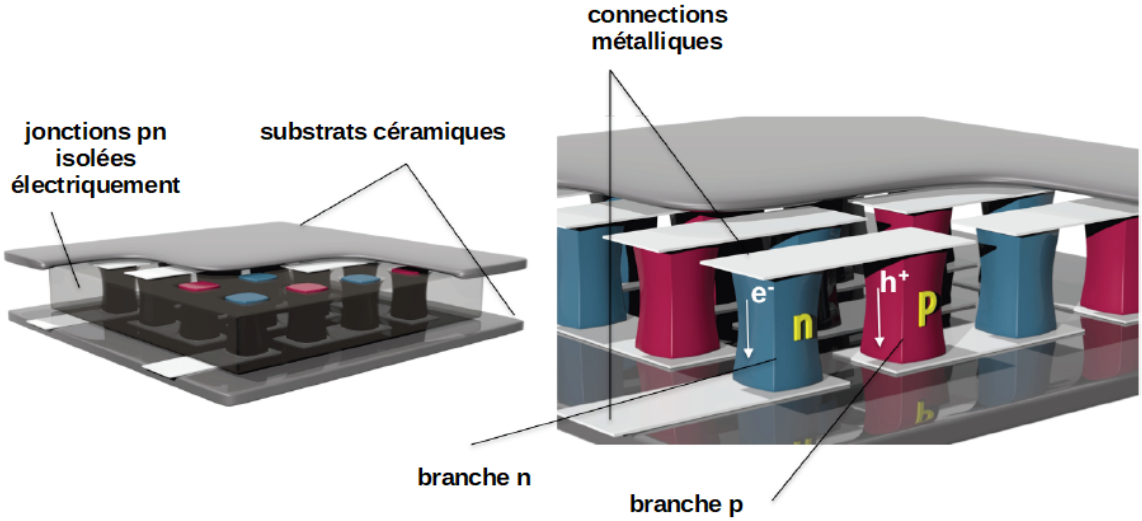


FIG. *1.9 : Schéma de la composition d'un module Peltier.*[25]

2.7.6 Fonctionnement optimal : facteur de mérite

L'optimisation du fonctionnement cherche à tendre vers : $\frac{dQ_{f,mod}}{dI} = 0$

$$\frac{dQ_{f,mod}}{dI} = P\alpha_{pn} T_f - PR_{pn} = 0 \quad \rightarrow \quad I = \frac{\alpha_{pn} T_f}{R_{pn}}$$

D'où le flux $Q_{f,mod} = \frac{PK_{pn} T_f}{2}\left(ZT_f - \frac{2(T_c - T_f)}{T_f}\right)$ avec le facteur de mérite $Z = \frac{\alpha_{pn}^2}{K_{pn} R_{pn}}$

3 Description microscopique du transport thermoélectrique

La description microscopique du transport thermoélectrique dont il est question dans cette partie est inspirée des ouvrages *Solid States Physics*[26] de N. W. Ashcroft & N. D. Mermin et *Electrons and Phonons*[27] de J. M. Ziman.

3.1 Description semi-classique du transport

3.1.1 Équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann est une description semi-classique microscopique des phénomènes de transport et permet donc le calcul des coefficients de transport σ , κ et α en fonction de paramètres microscopiques. Cette équation rend compte de l'évolution de la distribution de probabilité caractérisant l'occupation d'un état électronique défini ici localement dans le temps et l'espace : $f(\vec{r}(t),\vec{p}(t),t)$ où r est la position, p est la quantité de mouvement et t le temps. Soit cette distribution évoluant selon l'équation de Boltzmann :

$$\frac{df(\vec{r}(t),\vec{p}(t),t)}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{d\vec{r}}{dt}.\vec{\nabla}_r f+\frac{d\vec{p}}{dt}.\vec{\nabla}_p f$$

$\frac{df}{dt}=0$ rend compte d'une conservation et l'on observe pas de dissipation.

$\frac{df}{dt}\neq 0$ rend compte d'un phénomène irréversible et l'on assiste à un phénomène de transport.

Soit l'expression de l'équation de Boltzmann en fonction de la vitesse v et de la résultante des forces appliquées F :

$$\frac{d\vec{r}}{dt}=\vec{v} \quad \text{et} \quad \frac{d\vec{p}}{dt}=\frac{dm\vec{v}}{dt}=m\frac{d\vec{v}}{dt}=m\vec{a}=\vec{F} \quad \rightarrow \quad \frac{df(\vec{r}(t),\vec{p}(t),t)}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+\vec{v}\vec{\nabla}_r f+\vec{F}.\vec{\nabla}_p f$$

En régime stationnaire f ne dépend plus explicitement de t , $\frac{\partial f}{\partial t}=0$

d'où : $$\frac{df(\vec{r}(t),\vec{p}(t),t)}{dt}=\vec{v}.\vec{\nabla}_r f+\vec{F}.\vec{\nabla}_p f$$

3.1.2 Hypothèse du temps de relaxation

On suppose que la distribution hors d'équilibre f relaxe vers la distribution d'équilibre de Fermi-Dirac définie localement en $r(t)$:

$$f_0(\vec{r}(t),\vec{p}(t),t)=\left(\exp\left(\frac{E-\mu(\vec{r},t)}{k_B T(\vec{r},t)}\right)+1\right)^{-1}$$

où μ est le potentiel chimique et k_B la constante de Boltzmann.

Hypothèse d'une relaxation : $\frac{df}{dt} \approx -\frac{f-f_0}{\tau}$

où le temps de relaxation τ, c'est-à-dire le temps moyen à partir duquel $f \approx f_0$ caractérise le retour à l'équilibre de la distribution.

La dissipation est due aux collisions (mécanisme de diffusion) des électrons qui assurent le transport avec des centres de diffusion. Les collisions étant des phénomènes inélastiques, les électrons cèdent une partie de leur énergie à ces centres donnant alors lieu à des phénomènes de dissipation. Les centres de diffusion peuvent être des impuretés atomiques, des défauts cristallins localisés, des phonons (quasi-particules des vibrations du réseau), des moments magnétiques localisés ou encore des interactions coulombiennes. Dans un régime diffusif où le libre parcours moyen est beaucoup plus petit devant les dimensions du matériau, les collisions sont supposées binaires et ponctuelles. Le temps de relaxation τ est typiquement le temps entre deux collisions et peut être fonction de la vitesse, de l'énergie ou de la température.

3.1.3 Linéarisation de l'équation de Boltzmann

Hypothèse du temps de relaxation : $\vec{v}.\vec{\nabla}_r f + \vec{F}.\vec{\nabla}_p f \approx -\frac{f-f_0}{\tau}$

Le développement de la distribution hors d'équilibre f à partir de f_0 sous la forme d'une somme de fonctions contenant des gradients d'ordre de plus en plus élevé : $f \approx f_0 + f_1 + f_2 + \ldots$. En se limitant à la réponse linéaire du matériau : $f \approx f_0 + f_1$. D'où l'équation de Boltzmann linéarisée dans l'hypothèse du temps de relaxation :

$$-\frac{f_1}{\tau} \approx \vec{v}.\vec{\nabla}_r f_0 + \vec{F}.\vec{\nabla}_p f_0 \quad \text{dont les gradients s'exprime :} \quad \vec{\nabla}_{r/p}\, f_0$$

Soit $f_0(\vec{r}(t),\vec{p}(t),t) = \left(\exp\left(X(\vec{r},\vec{p})\right)+1\right)^{-1}$ avec $X(\vec{r},\vec{p}) = \frac{E((\vec{p})-\mu(\vec{r}))}{k_B T(\vec{r})}$

où l'énergie des électrons $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$ avec $\vec{p} = m\vec{v}$

D'où : $\overrightarrow{\nabla_{r/p}} f_0 = \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)\overrightarrow{\nabla_{r/p}} X$ avec $E = k_B T X + \mu \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial E}{\partial X}\right) = k_B T$

Donc : $$\vec{\nabla}_r X = \vec{\nabla}_r\left(\frac{E(\vec{p})-\mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}\right)$$

$$\vec{\nabla}_r X = \frac{-1}{k_B T(\vec{r})}\vec{\nabla}_r \mu(\vec{r}) + (E(\vec{p})-\mu(\vec{r}))\vec{\nabla}_r\left(\frac{1}{k_B T(\vec{r})}\right)$$

$$\vec{\nabla}_r X = \frac{-1}{k_B T(\vec{r})}\vec{\nabla}_r \mu(\vec{r}) - \frac{E(\vec{p})-\mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})^2}\vec{\nabla}_r T(\vec{r})$$

$$\vec{\nabla}_r X = \frac{-1}{k_B T(\vec{r})}\left(\vec{\nabla}_r \mu(\vec{r}) + \frac{E(\vec{p})-\mu(\vec{r})}{T(\vec{r})^2}\vec{\nabla}_r T(\vec{r})\right)$$

Donc : $$\vec{\nabla}_p X = \vec{\nabla}_p \left(\frac{E(\vec{p}) - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})} \right)$$

$$\vec{\nabla}_p X = \vec{\nabla}_p \left(\frac{p^2/2m}{k_B T(\vec{r})} \right) \quad \text{car} \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}$$

$$\vec{\nabla}_p X = \frac{\vec{p}}{m k_B T(\vec{r})} = \frac{\vec{v}}{k_B T(\vec{r})}$$

Or : $$-\left(\frac{f_1}{\tau}\right) \approx \vec{v} . \vec{\nabla}_r f_0 + \vec{F} . \vec{\nabla}_p f_0 = \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)(\vec{v} . \vec{\nabla}_r X + \vec{F} . \vec{\nabla}_p X)$$

d'où : $$-\left(\frac{f_1}{\tau}\right) = \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\left(-\vec{v} . \left(\vec{\nabla}_r \mu(\vec{r}) + \frac{E(\vec{p}) - \mu(\vec{r})}{T(\vec{r})} \vec{\nabla}_r T(\vec{r})\right) + \vec{F} . \vec{v}\right)$$

Et la première correction à la distribution d'équilibre :

$$f_1 = -\tau \vec{v} . \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\left(\vec{\nabla}_r \mu(\vec{r}) + \frac{E(\vec{p}) - \mu(\vec{r})}{T(\vec{r})} \vec{\nabla}_r T(\vec{r}) - \vec{F}\right)$$

3.1.4 Coefficients cinétiques

Macroscopiquement : $\vec{J_N} = \frac{-L_{11}}{T} \vec{\nabla}(\mu) + L_{12} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\vec{J_Q} = \frac{-L_{21}}{T} \vec{\nabla}(\mu) + L_{22} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$

Microscopiquement : $$\vec{J_N} = \sum_{\text{électrons}} \frac{N}{V} \vec{v} = 2 \int \vec{v} f(E) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}$$

avec : $$f \approx f_0 + f_1 = f_0 - \tau \vec{v} . \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\left(\vec{\nabla}_r \mu(\vec{r}) + \frac{E(\vec{p}) - \mu(\vec{r})}{T(\vec{r})} \vec{\nabla}_r T(\vec{r}) - \vec{F}\right)$$

En présence d'un champ électrique, la force F s'écrit :

$$\vec{F} = q \vec{E}_{él} = -q \vec{\nabla} U \quad \rightarrow \quad \vec{\nabla}\mu - \vec{F} = \vec{\nabla}\tilde{\mu}$$

où $\tilde{\mu}$ est le potentiel électrochimique, U est le potentiel électrique et $E_{él}$ est le champ électrique.

D'où : $$f_1 = -\tau \vec{v} . \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\left(\vec{\nabla}_r \tilde{\mu}(\vec{r}) + \frac{E(\vec{p}) - \mu(\vec{r})}{T(\vec{r})} \vec{\nabla}_r T(\vec{r})\right)$$

En l'absence de gradients, $J_N = 0$: f_0 ne contribue pas aux flux.

$$\vec{J_N} = 2\int \vec{v}(f_0 + f_1)\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = 2\int \vec{v} f_1 \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

Soit le flux de chaleur : $\vec{J_Q} = \vec{J_E} - \mu \vec{J_N}$ où J_E est la densité de flux d'énergie et J_N est la densité de flux de particules. Par analogie avec J_N :

$$\vec{J_Q} = 2\int \vec{v}(E-\mu) f_1 \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

Soit : $$\vec{J_N} = -2\int \vec{v}\left(\tau\vec{v}.\left(\vec{\nabla}_r\bar{\mu}(\vec{r}) + \frac{E(\vec{p})-\mu(\vec{r})}{T(\vec{r})}\vec{\nabla}_r T(\vec{r})\right)\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

et : $$\vec{J_Q} = -2\int \vec{v}(E-\mu)\left(\tau\vec{v}.\left(\vec{\nabla}_r\bar{\mu}(\vec{r}) + \frac{E(\vec{p})-\mu(\vec{r})}{T(\vec{r})}\vec{\nabla}_r T(\vec{r})\right)\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

où $(E-\mu)$ est la différence entre l'énergie de la particule et son potentiel chimique.

Dans un soucis de simplification, on suppose des gradients unidimensionnels :

$$\vec{\nabla}\bar{\mu} = \frac{\partial\bar{\mu}}{\partial x}\vec{e_x} \quad \text{et} \quad \vec{\nabla}T = \frac{\partial T}{\partial x}\vec{e_x} \ ,$$

et l'on ne s'intéresse qu'à la composante des flux selon cette direction : $\vec{J_{Nx}}$ et $\vec{J_{Qx}}$:

$$\vec{J_{Nx}} = -2\int v^2\tau\vec{e_x}.\left(\vec{\nabla}_r\bar{\mu}(\vec{r}) + \frac{E(\vec{p})-\mu(\vec{r})}{T(\vec{r})}\vec{\nabla}_r T(\vec{r})\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

$$\vec{J_{Qx}} = -2\int (E-\mu)v^2\tau\vec{e_x}.\left(\vec{\nabla}_r\bar{\mu}(\vec{r}) + \frac{E(\vec{p})-\mu(\vec{r})}{T(\vec{r})}\vec{\nabla}_r T(\vec{r})\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

avec : $$\vec{J_N} = \frac{-L_{11}}{T}\vec{\nabla}\bar{\mu} - \frac{L_{12}}{T^2}\vec{\nabla}T \quad \text{et} \quad \vec{J_Q} = \frac{-L_{21}}{T}\vec{\nabla}\bar{\mu} - \frac{L_{22}}{T^2}\vec{\nabla}T$$

Par identification, on définit alors les coefficients cinétiques :

$$L_{11} = 2T\int \tau v_x^2\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

$$L_{12} = 2T\int \tau v_x^2(E-\mu)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = L_{21}$$

$$L_{22} = 2T\int \tau v_x^2(E-\mu)^2\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

soit encore : $$L_{ij}=2T\int \tau v_x^2(E-\mu)^{i+j-2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

3.2 Coefficients de transport dans les métaux

3.2.1 L'état métallique

Dans le cadre du modèle des électrons libres, on définit une densité d'états ($J^{-1}.m^{-3}$) :

$$g(E)=\frac{d}{2}\frac{n}{E_F}\left(\frac{E}{E_F}\right)^{d/2-1}$$

que l'on peut particulariser à un système tridimensionnel comme suit : $g(E)=\frac{3}{2}\frac{n}{E_F}\sqrt{\frac{E}{E_F}}$

Modèle des électrons libres : surface de Fermi isotrope.

$E=\frac{p^2}{2m}=\frac{m}{2}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)$ avec $v_x^2=v_y^2=v_z^2$ donc : $E=\frac{3m}{2}v_x^2 \rightarrow v_x^2=\frac{2E}{3m}$

où m est la masse de l'électron.

D'où les coefficients cinétiques L_{ij} avec : $\frac{2d^3k}{(2\pi)^3}=g(E)dE$

$$L_{ij}=\frac{2T}{3m}\int \tau E(E-\mu)^{i+j-2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)g(E)dE$$

Calcul des intégrales de transport :

$$\phi_{ij}(E)=\frac{2T}{3m}\tau E(E-\mu)^{i+j-2}g(E)$$

$$L_{ij}=\int \phi_{ij}(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE=[-\phi_{ij}(E)f_0(E)]_{-\infty}^{\infty}+\int \frac{\partial \phi_{ij}(E)}{\partial E}f_0(E)dE$$

$$L_{ij}=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial \phi_{ij}(E)}{\partial E}f_0(E)dE \approx \int_{-\infty}^{\mu}dE\left(\frac{\partial \phi_{ij}(E)}{\partial E}\right)+\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\left(\frac{\partial^2 \phi_{ij}(E)}{\partial E^2}\right)_{\mu}$$

Si $T \ll T_F$, on procède au développement de Sommerfeld :

$$L_{ij} \approx \phi_{ij}(\mu)+\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\left(\frac{\partial^2 \phi_{ij}(E)}{\partial E^2}\right)_{\mu}$$

Or : $$\phi_{ij}(E)=\frac{2T}{3m}\tau E(E-\mu)^{i+j-2}\frac{3n}{2E_F}\left(\frac{E}{E_F}\right)^{1/2}$$

$$\phi_{ij}(E)=\frac{nT\tau}{m}\tau E\left(\frac{E}{E_F}\right)^{3/2}(E-\mu)^{i+j-2}=\phi_{11}(E)(E-\mu)^{i+j-2}$$

et : $$\left(\frac{\partial^2\phi_{12}(E)}{\partial E^2}\right)_\mu=2\left(\frac{\partial^2\phi_{11}(E)}{\partial E^2}\right)_\mu=\frac{3nT\tau_F}{mE_F}\qquad\left(\frac{\partial^2\phi_{22}(E)}{\partial E^2}\right)_\mu=2\phi_{11}(\mu)$$

Par conséquent : $$L_{ij}=\int_{-\infty}^{\infty}\phi_{11}(E)(E-\mu)^{i+j-2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE$$

donc : $$L_{11}=\phi_{11}(\mu)\approx\frac{nT\tau_F}{m}$$

$$L_{12}=\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 2\left(\frac{\partial^2\phi_{11}(E)}{\partial E^2}\right)_\mu\approx\frac{\pi^2}{2}(k_BT)^2\frac{nT\tau_F}{mE_F}$$

$$L_{22}=\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 2\phi_{11}(\mu)\approx\frac{\pi^2}{3}(k_BT)^2\frac{nT\tau_F}{m}$$

avec $\mu\approx E_F$ et $\tau_F=\tau(E_F)$, la masse m est renormalisable en fonction de la structure de bande électronique.

3.2.2 Conductivités électrique et thermique

Expression des conductivités électrique et thermique en fonction des coefficients cinétiques :

$$\sigma=\frac{q^2}{T}L_{11}\qquad\kappa=\frac{1}{T^2}\left(L_{22}-\frac{L_{12}^2}{L_{11}}\right)\approx\frac{L_{22}}{T^2}$$

d'où : $$\sigma=\frac{nq^2\tau_F}{m}\qquad\kappa=\frac{\pi^2}{3}k_B^2\frac{nT\tau_F}{m}$$

On s'attend donc dans un métal à basses températures $T\ll T_F$ à un rapport universel entre les conductivités thermique et électrique réunies depuis 1853 dans la loi de Wiedmann-Franz :

$$\frac{\kappa}{\sigma T}=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{q}\right)^2\approx 2{,}45.10^{-8}V^2K^{-2}$$

3.2.3 Coefficient Seebeck et facteur de mérite

Soit l'expression du coefficient Seebeck :

$$\alpha=\frac{L_{12}}{qTL_{11}}$$

avec les coefficients cinétiques précédemment déterminés :

$$L_{11}=\frac{nT\,\tau_F}{m} \qquad L_{12}=\frac{\pi^2}{2}(k_B T)^2\,\frac{nT\,\tau_F}{mE_F}$$

l'on obtient : $$\alpha=\frac{\pi^2}{2}\frac{k_B^2 T}{qE_F}=\frac{\pi^2}{2}\frac{k_B}{q}\frac{T}{T_F}$$

où $E_F=k_B T_F$

Dans les métaux usuels, on note des propriétés particulières du coefficient Seebeck comme son indépendance vis-à-vis du temps de relaxation : τ , sa linéarité en température ; également, il est inversement proportionnel à l'énergie de Fermi : T_F .

Si $T \ll T_F$ alors $\alpha \ll \frac{\pi^2}{2}\frac{k_B}{q} \approx 426\ \mu V K^{-1}$

On constate ainsi que le coefficient Seebeck est effectivement faible dans un bon métal puisqu'il s'agit ici d'une valeur théorique maximale.

Enfin, le facteur de mérite électronique d'un tel système s'exprime :

$$ZT=\frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \approx \frac{3\pi^2}{4}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 < 1$$

Dans les métaux non usuels au voisinage d'une transition métal-isolant causée par une forte répulsion coulombienne (transition de Mott), la température de Fermi T_F est particulièrement basse. C'est pourquoi les matériaux fortement corrélés sont, en vertu de cet aspect, susceptible de présenter des figures de mérite attractives.

3.3 Coefficients de transport dans les isolants

3.3.1 L'état isolant

Dans un système isolant, la densité d'états $g(E)$ présente un *gap* Δ , configuration antagonique par définition à la manifestation d'un état métallique. Ce *gap* est aussi appelé bande interdite en raison de l'improbabilité de présence d'un électron dans les niveaux d'énergie qu'il occulte.

Soit $g_v(E) \propto \sqrt{E_v - E}$, relatif à la densité d'états de la bande de valence ; $g_c(E) \propto \sqrt{E - E_c}$ relatif à la densité d'états de la bande de conduction et $|E - E_{c/v}| = \frac{mv^2}{2}$ où v et m sont respectivement la vitesse de propagation et la masse de la particule chargée.

Par conséquent, pour des bandes $E(k)$ isotropes : $v^2 = 3v_x^2 = \frac{2|E - E_{c/v}|}{m}$.

D'après la statistique de Fermi-Dirac, la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E s'exprime :

$$f_{FD}(E)=\left(\exp\left(\frac{(E-\mu)}{k_BT}\right)+1\right)^{-1}\approx\left(\exp\left(\frac{(E-E_F)}{k_BT}\right)+1\right)^{-1}$$

Or, si $\Delta\gg k_BT$ alors $|E-E_F|\geqslant|E_{c/v}-E_F|\geqslant k_BT$, donc pour la bande de conduction :

$$f_{BC}(E)=\left(\exp\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)+1\right)^{-1}\approx\exp\left(-\frac{E-E_F}{k_BT}\right)$$

De même que pour la bande de valence :

$$f_{BV}(E)=\left(\exp\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)+1\right)^{-1}\approx1-\left(\exp\frac{E-E_F}{k_BT}\right)\quad\text{d'où}$$

$$f_{BV}(E\leq E_v)=1-\exp\frac{E-E_F}{k_BT}\qquad f_{BC}(E\geq E_v)=\exp\left(-\frac{E-E_F}{k_BT}\right)$$

$$\left(-\frac{\partial f_{BV}(E)}{\partial E}\right)=\frac{\exp((E-E_F)/k_BT)}{k_BT}\qquad\left(-\frac{\partial f_{BC}(E)}{\partial E}\right)=\frac{\exp(-(E-E_F)/k_BT)}{k_BT}$$

Concernant l'expression des coefficients cinétiques dans cette configuration :

$$L_{ij,x}=T\int\tau v_x^2(E-\mu)^{i+j-2}\left(-\frac{\partial f_0(E)}{\partial E}\right)g(E)\,dE$$

$$L_{ij,x}=T\int_{-\infty}^{E_v}\frac{2\tau}{3m}(E_v-E)(E-\mu)^{i+j-2}\left(-\frac{\partial f_{BV}(E)}{\partial E}\right)g_v(E)\,dE$$

$$+T\int_{E_c}^{\infty}\frac{2\tau}{3m}(E-E_c)(E-\mu)^{i+j-2}\left(-\frac{\partial f_{BC}(E)}{\partial E}\right)g_c(E)\,dE$$

avec $\mu\approx E_F$ et $(E_c-E_F)\approx(E_F-E_v)\approx\Delta/2$ signifiant que le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite (du *gap* : Δ).

Par développement :

$$L_{ij,x}=T\int_{-\infty}^{E_v}\frac{2\tau}{3m}(E_v-E)(E-E_F)^{i+j-2}\left(\frac{\exp((E-E_F)/k_BT)}{k_BT}\right)g_v(E)\,dE$$

$$+T\int_{E_c}^{\infty}\frac{2\tau}{3m}(E-E_c)(E-E_F)^{i+j-2}\left(\frac{\exp(-(E-E_F)/k_BT)}{k_BT}\right)g_c(E)\,dE$$

Puis en faisant un changement de variable :

$$\frac{(E_v-E)}{k_BT}=x \quad \rightarrow \quad dE=-kTdx \quad , \quad kTx=E_v-E \quad ; \quad \frac{(E-E_c)}{k_BT}=y \quad \rightarrow \quad dE=kTdy \quad , \quad kTy\equiv E-E_c \quad .$$

$$L_{ij,x}=\frac{-2T}{3m}\int_{-\infty}^{0}\tau k_BTx\left(E_v-k_BTx-E_F\right)^{i+j-2}\exp\left(\frac{E_v-k_BTx-E_F}{k_BT}\right)g_v(E)dE$$

$$+\frac{2T}{3m}\int_{0}^{\infty}\tau k_BTy\left(E_c+k_BTy-E_F\right)^{i+j-2}\exp\left(\frac{-(k_BTy+E_c-E_F)}{k_BT}\right)g_c(E)dE$$

$$L_{ij,x}=\frac{2k_BT^2}{3m}e^{-\Delta/2k_BT}\int_{0}^{\infty}\tau g_v(E)\left(-k_BTx-\frac{\Delta}{2}\right)^{i+j-2}xe^{-x}dx$$

$$+\frac{2k_BT^2}{3m}e^{-\Delta/2k_BT}\int_{0}^{\infty}\tau g_c(E)\left(k_BTy+\frac{\Delta}{2}\right)^{i+j-2}ye^{-y}dy$$

d'où : $$L_{ij,x}=\frac{2k_BT^2}{3m}e^{-\Delta/2k_BT}\int_{0}^{\infty}\tau\left(g_c(E)+(-1)^{i+j-2}g_v(E)\right)\left(k_BTx+\frac{\Delta}{2}\right)^{i+j-2}xe^{-x}dx$$

3.3.2 Conductivité électrique

Expression de la conductivité électrique : $\sigma=\frac{q^2}{T}L_{11}$ avec :

$$L_{11}=\frac{2k_BT^2}{3m}e^{(-\Delta/2k_BT)}\int_{0}^{\infty}\tau\left(g_c(E)+g_v(E)\right)xe^{-x}dx$$

En supposant par simplicité des densités d'états constantes en énergie et un temps de relaxation indépendant de l'énergie :

$$L_{11}\approx\frac{2k_BT^2}{3m}e^{(-\Delta/2k_BT)}\left(g_c+g_v\right)\int_{0}^{\infty}xe^{-x}dx$$

Avec $\int_{0}^{\infty}x^ne^{-x}dx=n!$ on développe :

$$L_{11}\approx\frac{2k_BT^2}{3m}\left(g_c+g_v\right)e^{(-\Delta/2k_BT)} \quad \rightarrow \quad \sigma\approx q^2\frac{2k_BT}{3m}\tau\left(g_c+g_v\right)e^{(-\Delta/2k_BT)}$$

On remarque alors que la conductivité électrique d'un isolant est thermiquement activée : $\sigma\propto e^{(-\Delta/2k_BT)}$. On parle alors d'un peuplement thermique de la bande de conduction.

3.3.3 Coefficient Seebeck

Expression du coefficient Seebeck : $\alpha = \frac{L_{12}}{qTL_{11}}$

avec : $$L_{12} = \frac{2k_B T^2}{3m} e^{-\Delta/2k_B T} \int_0^\infty \tau (g_c(E) - g_v(E))(k_B T x + \frac{\Delta}{2}) x e^{-x} dx$$

$$L_{12} \approx \frac{2k_B T^2}{3m} e^{-\Delta/2k_B T} \tau (g_c - g_v) \int_0^\infty (k_B T x^2 e^{-x}) dx$$

$$L_{12} \approx \frac{2k_B T^2}{3m} e^{-\Delta/2k_B T} \tau (g_c - g_v) \left(2k_B T + \frac{\Delta}{2} \right)$$

d'où : $$\alpha = \frac{1}{qT} \left(\frac{g_c - g_v}{g_c + g_v} \right) \left(2k_B T + \frac{\Delta}{2} \right) = \frac{2k_B}{q} \left(\frac{g_c - g_v}{g_c + g_v} \right) \left(1 + \frac{\Delta}{4k_B T} \right)$$

Si $g_v \gg g_c$: $\alpha \approx \frac{2k_B}{|q|} \left(1 + \frac{\Delta}{4k_B T} \right) > \frac{2k_B}{|q|} \approx 170 \ \mu V.K^{-1}$.

On observe dans le cas des isolants un coefficient Seebeck positif. Le transport est donc assuré par des charges positives, c'est-à-dire des trous. Sa valeur est également, en valeur absolue, significativement plus élevée que dans le cas précédemment traité d'un métal puisqu'il s'agit ici d'une valeur théorique minimale. On remarque enfin que le coefficient Seebeck varie de manière inversement proportionnel à la température.

3.3.4 Conductivité thermique

Expression de la conductivité thermique : $\kappa = \frac{1}{T^2} \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right)$

avec : $$L_{22} \approx \frac{2k_B T^2}{3m} e^{-\Delta/2k_B T} \tau (g_c + g_v) \int_0^\infty \left(k_B T x + \frac{\Delta}{2} \right)^2 x e^{-x} dx$$

$$L_{22} \approx \frac{2k_B T^2}{3m} e^{-\Delta/2k_B T} \tau (g_c + g_v) \int_0^\infty \left((k_B T)^2 x^2 + k_B T \Delta x + \frac{\Delta^2}{4} \right) x e^{-x} dx$$

$$L_{22} \approx \frac{2k_B T^2}{3m} e^{-\Delta/2k_B T} \tau (g_c + g_v) \left(6(k_B T)^2 + 2k_B T \Delta + \frac{\Delta^2}{4} \right) .$$

En injectant les formes ainsi développées des coefficients L_{11} , L_{12} et L_{22} dans l'expression de la conductivité thermique, on montre :

$$\kappa \approx \frac{2k_B}{3m} e^{-\Delta/2k_BT} \tau (g_c + g_v) \left(2(k_BT)^2 + (4k_BT + \Delta)^2 \frac{g_c g_v}{(g_c + g_v)^2} \right)$$

ou encore : $$\kappa_{él} \approx \frac{\sigma}{q^2 T} \left(2(k_BT)^2 + (4k_BT + \Delta)^2 \frac{g_c g_v}{(g_c + g_v)^2} \right)$$

3.3.5 Facteur de mérite électronique

Expression du facteur de mérite électronique : $ZT = \frac{\alpha^2 T \sigma}{\kappa_{él}}$

Si $\Delta \gg k_BT$ et $g_c \gg g_v$ alors :

$$\frac{\kappa_{él}}{\sigma T} \approx \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \left(2 + \left(\frac{\Delta}{k_BT} \right)^2 \frac{g_v}{g_c} \right) \quad \text{et} \quad \alpha \approx \frac{k_B}{q} \frac{\Delta}{2k_BT}$$

d'où : $$ZT \approx \frac{(\Delta/2k_BT)^2}{2 + (\Delta/k_BT)^2 g_v/g_c} \approx \frac{\Delta^2}{4(2(k_BT)^2 + \Delta^2 g_v/g_c)}$$

Si $2(k_BT)^2 \gg \Delta^2 g_v/g_c$ alors $ZT \approx \frac{(\Delta/k_BT)^2}{8} > 1$ (si $\Delta > 3k_BT$)

Si $2(k_BT)^2 \ll \Delta^2 g_v/g_c$ alors $ZT \approx \frac{g_c}{4g_v} > 1$

Il faut donc des densités d'états très asymétriques entre la bande de valence et la bande de conduction pour obtenir un facteur de mérite supérieur à 1.

3.4 Remarque sur la conductivité thermique

Dans un métal usuel : $\kappa = \kappa_{électron} + \kappa_{phonon}$ où en général $\kappa_{électron} \gg \kappa_{phonon}$ et donc $\kappa \approx \kappa_{électron}$.
Dans un isolant en revanche : $\kappa = \kappa_{phonon} + \kappa_{électron} \approx \kappa_{phonon}$.

La conductivité thermique d'un métal sera donc principalement conditionnée par la conductivité thermique de ses électrons tandis que la conductivité thermique d'un isolant sera principalement conditionnée par la conductivité thermique de ses phonons.

4 Panorama des coefficients Seebeck dans différents systèmes

Comme le montre son expression, le coefficient Seebeck est attribué à la diffusion des porteurs de charge et des phonons. Le coefficient Seebeck d'un matériau est majoritairement conditionné par trois facteurs : sa température, sa cristallinité et sa quantité de porteurs de charge. A. B. Kaiser répertorie en 2001 les différentes lois de dépendance du coefficient Seebeck selon le système considéré[28]. Ces lois sont listées ci-après et représentées sur la figure 1.10 page 37.

4.1 Systèmes métalliques

Dans un système métallique, le coefficient Seebeck présente une dépendance linéaire en température du type :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{2 e E_F}$$

À noter que cette expression ne tient pas compte des effets d'interactions électron-phonon qui produisent une augmentation remarquable du coefficient Seebeck aux alentours de 50 K pour des mesures sur des métaux dans lesquels se produit cette interaction appelée *phonon drag effect*.

4.2 Systèmes isolants à bande interdite

Pour un semi-conducteur cristallin, la conduction a lieu principalement au bas de la bande de conduction alors thermiquement peuplée, au niveau d'énergie $E \approx E_C$ cela signifie que cette dernière est dépendante des densités d'états $g_c(E)$ et $g_v(E)$. Le coefficient Seebeck varie dans ce cas approximativement en T^{-1} selon la forme :

$$\alpha = \frac{2 k_B}{|e|}\left(1 + \frac{\Delta}{4 k_B T}\right)$$

4.3 Systèmes isolants désordonnés

Pour les semi-conducteurs désordonnés dans lesquels la conduction se fait par sauts entre états localisés (*Mott's Variable Range Hopping*), le coefficient Seebeck est souvent assez faible et varie approximativement en $T^{1/2}$:

$$\alpha = \frac{k_B^2 (T_0 T)^{1/2}}{2 e}\left\{\frac{d \ln N}{dE}\right\}_{E_F}$$

4.4 Systèmes hétérogènes

Dans le cas d'un matériau hétérogène le coefficient Seebeck est, contrairement à la conductivité électrique, majoritairement gouverné par les barrières thermiques et non les barrières électriques. Le coefficient Seebeck de tels systèmes s'exprime comme suit :

$$\alpha = \frac{W_1}{W}\alpha_1 + \frac{W_2}{W}\alpha_2$$

où W_i sont les résistances thermiques et α_i les coefficients Seebeck des deux types de matériaux, avec α et W respectivement le coefficient Seebeck total et la résistance thermique de l'échantillon. La chaleur étant transportée par les phonons et les électrons, dans une situation où les régions isolantes sont relativement minces, le flux thermique n'est pas ou peu diffusé *a contrario* du flux électronique. Ceci implique que dans ce cas, la contribution des plus grandes régions très conductrices aura tendance à conditionner le coefficient Seebeck total tandis que la contribution des barrières formant des résistances électriques dominera la résistance électrique totale. De cette façon, si ces régions fortement conductrices sont métalliques alors le coefficient Seebeck global apparaîtra métallique tout en observant une conductivité de type non métallique. On retrouve cette dichotomie dans le cas par exemple du PEDOT-PSS qui sera traité en partie 3.2 et du PEDOT-Tos qui sera développé au chapitre 5.

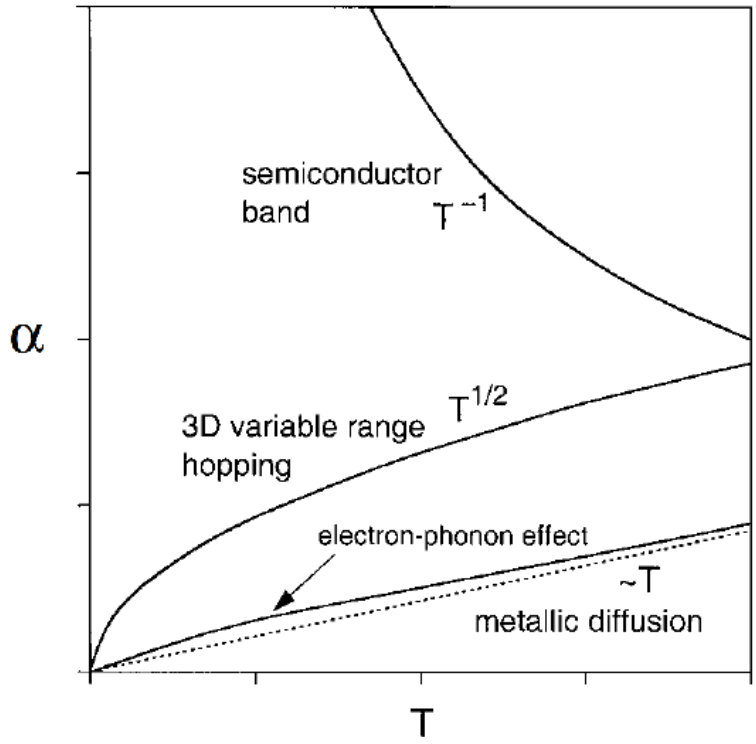


FIG. *1.10 : Dépendance en température du coefficient Seebeck pour différents modes de transport.*[28]

5 Lien entre coefficient Seebeck et conductivité électrique : la formule de Mott

Les électrons étant des fermions, ils obéissent à la distribution de Fermi-Dirac et seuls les électrons proches du niveau de Fermi sont conducteurs. Par résolution des équations de transport de Boltzmann, N. F. Mott[29] obtient alors pour la conductivité électrique :

$$\sigma = -\int \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

De la même manière, le coefficient Seebeck s'écrit :

$$\alpha\sigma = \frac{k_B}{e}\int \sigma_E \frac{E-E_F}{k_B T}\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE$$

où σ_E est la conductivité pondérée par l'énergie des porteurs de charge, f est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et E_F est l'énergie du niveau de Fermi.

Soit F le champ électrique, le courant électrique dj généré par la circulation des électrons dont l'énergie est comprise entre E et $E+dE$ s'écrit :

$$dj = -\sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} F\, dE$$

L'énergie libre portée par ce courant $-(E-E_F)dj/e$ devient : $\frac{1}{e}\frac{\partial f}{\partial E}\sigma_E (E-E_F) F\, dE$

L'intégration de cette équation permet d'obtenir le transport de chaleur assuré par les électrons, égal à Πj où Π est le coefficient Peltier tel que :

$$\Pi j = \frac{F}{e}\int \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E}\sigma_E(E-E_F)dE \quad \text{avec} \quad \alpha = \Pi / T$$

Dans le cas des métaux, le courant est déterminé par les électrons dont l'énergie est proche du niveau de Fermi et on obtient la formule de Mott d'équation :

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{3}\left\{\frac{d(\ln\sigma)}{dE}\right\}_{E=E_F}$$

Si le gaz d'électrons est non dégénéré :

$$\alpha = -\frac{k_B}{e}\frac{3}{2}\ln T + constante$$

Si $k_B T$ est supérieur à la largeur de la bande interdite :

$$\alpha = \frac{k_B}{e}\ln\left(\frac{c}{1-c}\right)$$

où c est la concentration d'électrons dont la définition a été introduite par R. R. Heikes. Cette grandeur est dépendante des considérations de spins et de corrélations électroniques.

On peut finalement relier la conductivité électrique au coefficient Seebeck comme suit :

$\ln\left(\frac{\sigma_{min}}{\sigma}\right) = \frac{k_B \alpha}{e} - 1$ ou encore : $\alpha = \frac{e}{k_B}\left(\ln\left(\frac{\sigma_{min}}{\sigma}\right) + 1\right)$, autre forme de la formule de Mott.

6 Conclusion

La compréhension des phénomènes thermoélectriques décrits dans ce chapitre permet d'imaginer les modifications structurales et chimiques à mettre en œuvre dans les matériaux afin que le rendement d'exploitation de ces effets puissent être accrus. C'est ainsi que les classes de matériaux mentionnées dans la section leur étant dédiée (les tellurures de bismuth, les skutterudites, les clathrates, les semi-Heusler, les oxydes de métaux et les polymères conjugués) connaissent encore actuellement des améliorations de leurs performances thermoélectriques. Les derniers records en terme de facteur de mérite répertoriés pour des conditions de fonctionnement optimales sont représentés sur la figure 1.11 ci-après. Ces résultats témoignent de l'engouement de la communauté scientifique à la résolution de la problématique énergétique par cette stratégie.

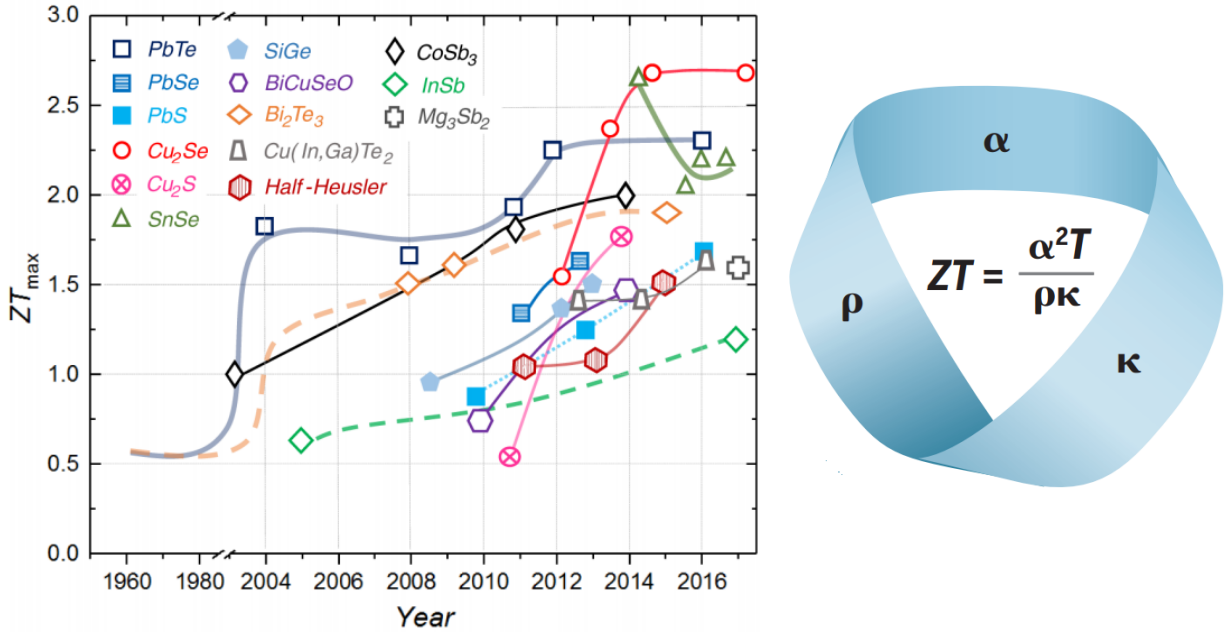


FIG. *1.11 : Expression et évolution du ZT en conditions optimisées des matériaux les plus performants de 1960 à 2017 (où* $\rho = 1/\sigma$ *est la résistivité électrique exprimée en Ω.m).*[30]

La figure 1.11 permet d'apprécier les récents progrès en matière de ZT des matériaux inorganiques. On constate sur la figure 1.12 en revanche que leurs principaux constituants chimiques sont parmi les moins abondants sur la planète Terre. De plus, les réserves naturelles sont en constante sollicitation et peu de ces éléments sont recyclés lorsque les technologies qui reposent sur leur utilisation deviennent obsolètes. Ce constat encourage la recherche de meilleures performances thermoélectriques des matériaux à base d'éléments pétrogènes (malgré leur inévitable raréfaction) comme les polymères organiques possédant actuellement des ZT inférieurs à l'unité.

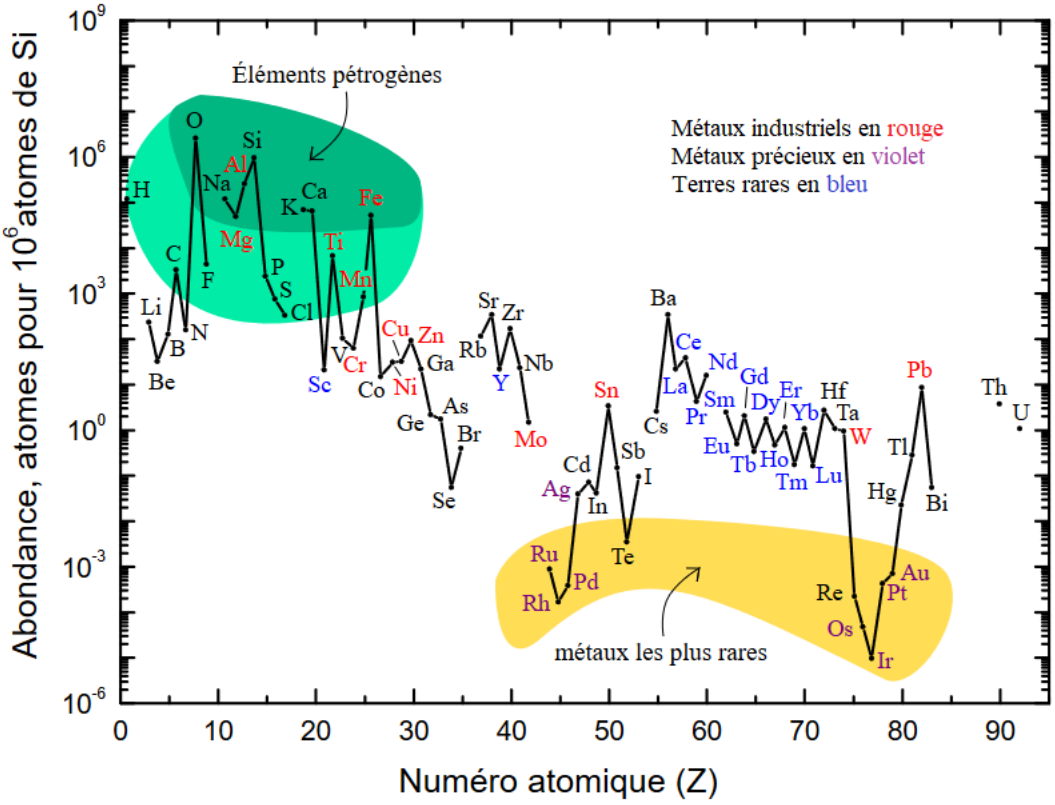


FIG. *1.12 : Abondance terrestre des éléments chimiques.*[14]

Chapitre 2 : POLYMÈRES CONJUGUÉS CONDUCTEURS

Les polymères synthétiques étaient originellement des matériaux isolants et donc suscitant peu d'intérêt à l'égard d'investigations électroniques et ce de leurs premières synthèses au XIXème siècle jusqu'en 1977 ; année durant laquelle l'apparition du premier polymère conjugué conducteur fît apparaître un nouveau champ de recherche : l'électronique organique. Ce deuxième chapitre présente les origines de la conduction électronique des polymères conjugués ainsi que les voies de recherches suscitées par l'attrait de leurs propriétés thermoélectriques. Afin de mieux situer la place des polymères conjugués à l'intérieur des classes de matériaux, la figure 2.1 permet d'appréhender la dépendance en température de leur conductivité électrique (s'étalant de 10^{-2} à 10^{-5} S.cm^{-1}) parallèlement aux supraconducteurs, aux métaux purs cristallins, aux métaux amorphes, aux alliages ou encore aux autres composites organiques comme inorganiques.

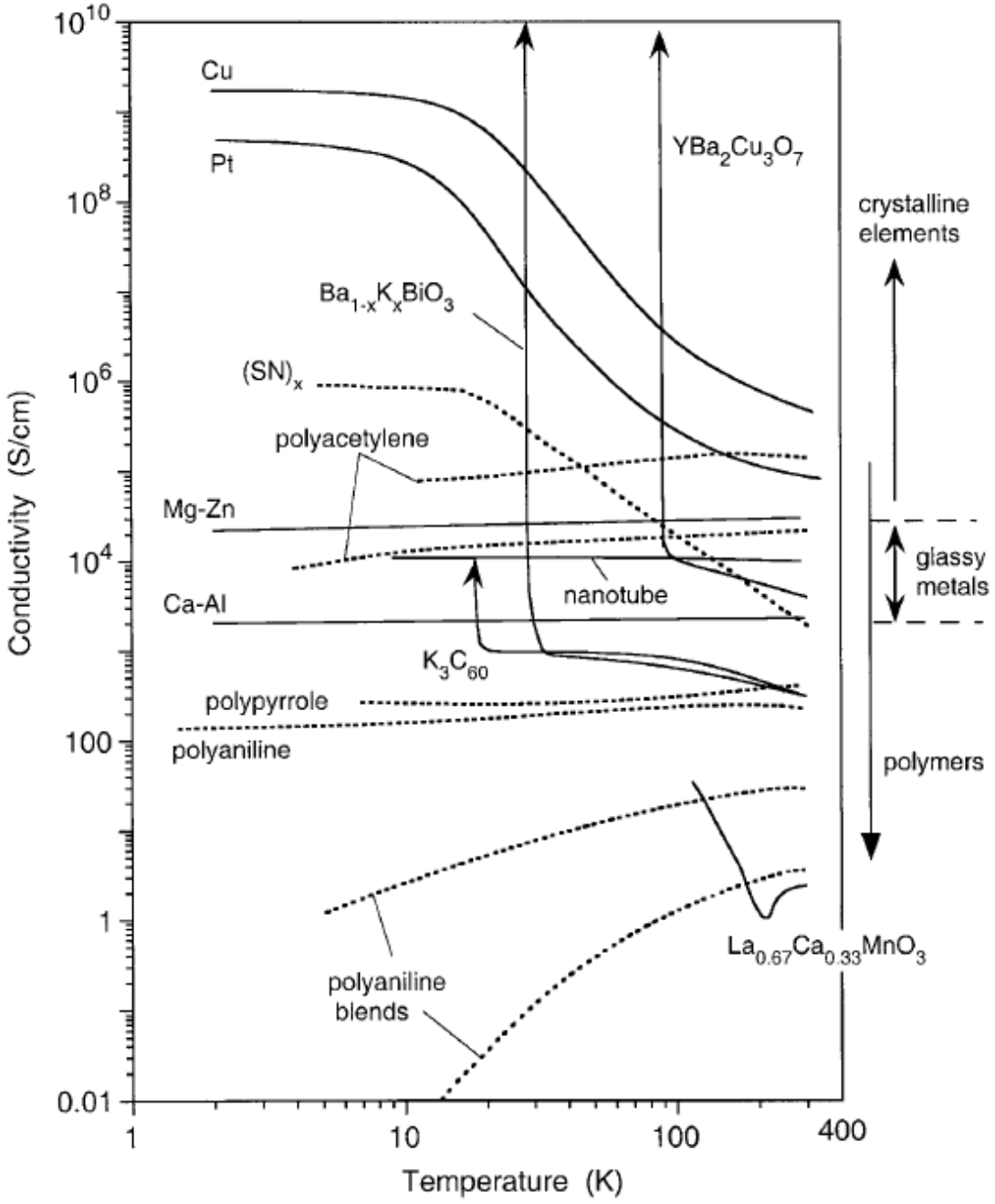


FIG. *2.1 : Dépendance en température de la conductivité électrique de matériaux célèbres.*[28]

1 Introduction aux polymères conjugués conducteurs

1.1 Découverte, modulation des propriétés, applications

Depuis la découverte de la potentielle modulation de la conductivité électrique du polyacétylène[31] par dopage à l'iode[5], de nombreux moyens ont été mis en œuvre dans la recherche de nouveaux polymères conducteurs et l'optimisation de leurs propriétés physiques générales[32]. Outre leur grande conductivité électrique[33] comme permet de le constater la figure 2.1, les polymères conjugués ont révélés leur efficacité dans divers domaines de recherche : de l'électronique organique[34] à l'inhibition de la corrosion par revêtement[35]. La remise du prix Nobel de chimie en 2000 à A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa pour la découverte et le développement des polymères conjugués[6] a distingué l'impact scientifique de ce nouveau domaine d'investigation et l'importance de ces matériaux pour le progrès technologique.[36]

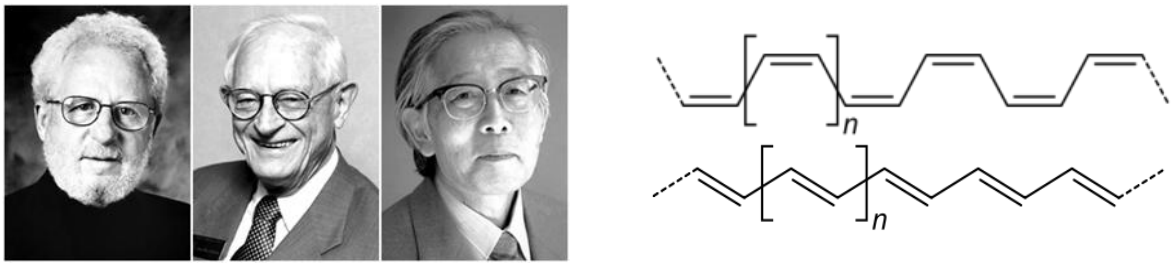


FIG. *2.2 : A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa (à gauche). Structures du cis-polyacétylène et du trans-polyacétylène (à droite).*

Les polymères sont des matériaux essentiellement composés de carbone dont la structure consiste en la répétition d'entités chimiques appelées monomères par liaisons covalentes selon un axe. Les polymères conjugués représentent un sous-groupe au sein de la catégorie des polymères pour lesquels la structure chimique confère des propriétés de conduction électronique grâce à l'alternance de liaisons σ (simples) et π (doubles) entre les atomes constituant la chaîne principale. Pour les polymères saturés, les électrons des couches externes sont confinés sur des orbitales électroniques et des liaisons covalentes reliant des atomes d'hybridation sp^3. Dans le cas des polymères conjugués au contraire, les nuages électroniques des atomes de carbone sont insaturés et des liaisons planaires résultent de l'hybridation d'une orbitale s et de deux orbitales p. Cela entraîne le chevauchement des orbitales p et par conséquent la création d'une seconde orbitale moléculaire commune π (à l'orbitale σ) au cœur de laquelle les électrons sont délocalisés sur les atomes concernés par la liaison covalente formée. Or l'interaction à travers les orbitales 2p-π est plus faible qu'à travers les orbitales 2p-σ soulignant alors que les liaisons π sont moins stables que les liaisons σ. Ces différentes hybridations électroniques et les liaisons formées en fonction sont représentées figure 2.3. La liaison σ étant donc d'énergie plus basse, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (dite *HOMO : highest occupied molecular orbital*) est incluse dans la liaison π. Les orbitales ainsi partagées entre deux atomes, un système à N orbitales atomiques 2p-π conduira donc à N/2 orbitales moléculaires occupées par N électrons. N/2 orbitales antiliantes restent donc inoccupées. L'orbitale de plus basse énergie qui est également la plus stable parmi celles discutées est appelée *LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)*. Dans des systèmes considérés infinis comme les polymères conjugués, les niveaux d'énergie *HOMO* et *LUMO* sont respectivement analogues aux limites des bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs comme schématisé figure 2.4. Par conséquent c'est l'alternance des liaisons simples et doubles le long de la chaîne d'un polymère conjugué de haut degré de polymérisation qui est responsable de l'apparition de *continuum* énergétiques séparés par une bande interdite dont la largeur (~ 1 eV) laisse émerger les propriétés de semi-conduction de ces matériaux. D'après la théorie de Peierls, dans un système périodique unidimensionnel, l'état métallique à un électron par ion est instable et entraîne un

abaissement du degré de symétrie par une distorsion de la structure : on parle de distorsions de Peierls.[6,37] L'omniprésence de ces distorsions le long de la chaîne autorise la délocalisation des électrons et confère des propriétés de conduction électronique aux systèmes possédant des liaisons de cette nature comme c'est le cas des polymères conjugués.

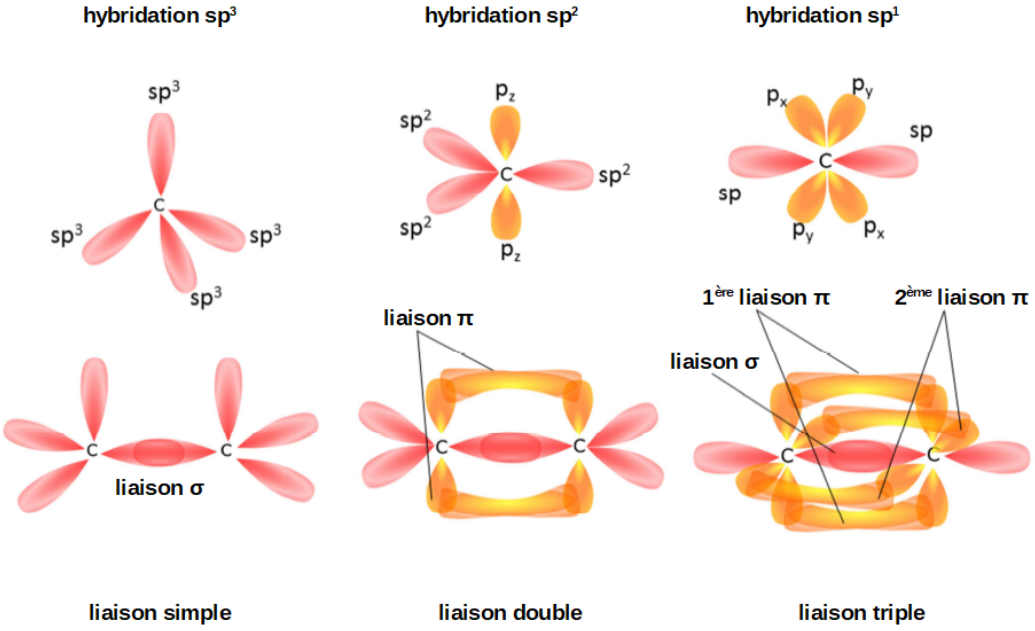


FIG. *2.3 : Carbone hybridé sp^3 ; sp^2 ; sp^1 ; et liaisons formées en fonction.*[38]

La figure 2.4 ci-dessous représente la construction qualitative des niveaux d'énergie en fonction du degré de polymérisation du polyacétylène formant *in fine* des bandes d'énergie. Dans le cas d'un haut degré de polymérisation, une bande interdite se dessine entre la bande de valence (notée VB) et la bande de conduction (notée CB).

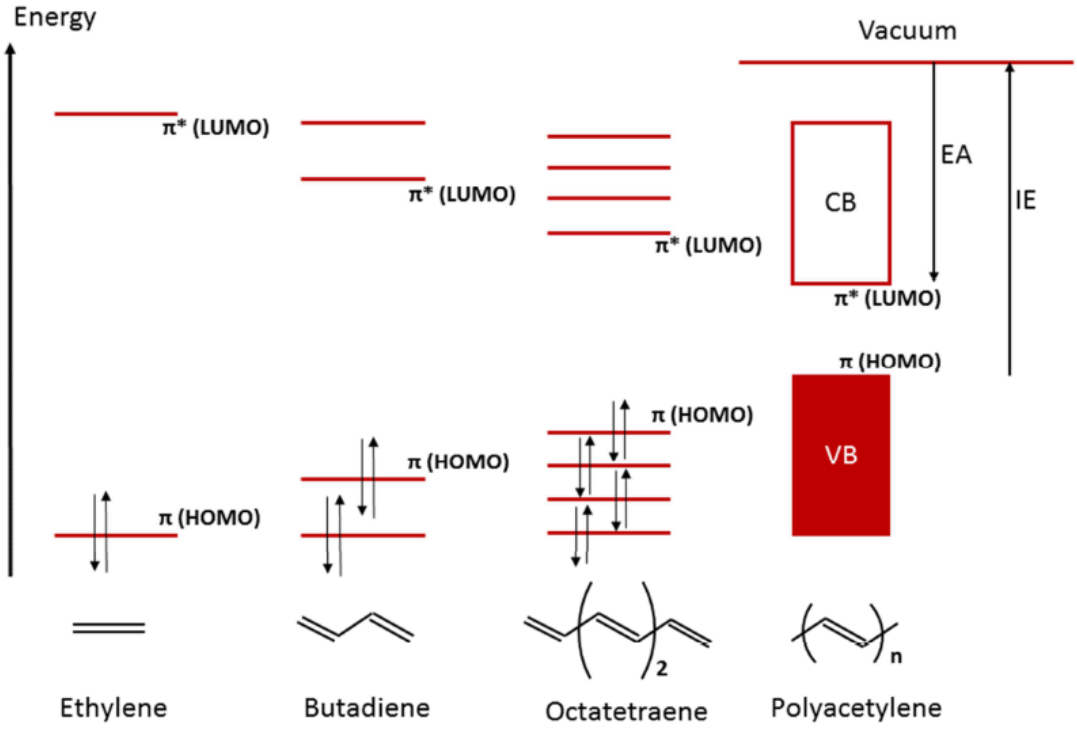


FIG. *2.4 : Construction qualitative des bandes d'énergie en fonction du degré de polymérisation du polyacétylène.*[38]

Classiquement, on rappelle qu'un polymère consiste en plusieurs centaines d'unités répétées pour former des chaînes de diverses longueurs, quelques dizaines seulement dans le cas des polymères conjugués. Dans un système contenant un grand nombre de chaînes polymériques entrelacées ou regroupées de manière inhomogène, il est à l'heure actuelle encore impossible de maintenir une structure ordonnée et cristalline sur de longues distances. La synthèse de monocristaux de polymères conjugués est à ce titre une voie de recherche aux prémisses de son effervescence[39] dont les récentes techniques de structuration par brossage[150] représentent le prélude. Les polymères conjugués sont alors globalement considérés comme amorphes malgré l'organisation symétrique des unités de base au sein d'une chaîne si l'on se réfère aux résultats des études de structure. La nature pléthorique des types de désordres observables font que leurs propriétés physiques sont extrêmement modulables par la diversité des modifications structurales ainsi permises. Enfin, la composition chimique des monomères augmente encore le degré de complexité des structures permises. Comme il l'a été évoqué, les polymères conjugués sont en général composés de chaînes plus courtes que leurs analogues saturés et possèdent une rigidité directement liée aux interactions entre ces chaînes ainsi qu'à leur degré d'entremêlement et de flexibilité individuelle. Pour palier à cela, il est commun de greffer des chaînes alkyles aux monomères, augmentant ainsi leur solubilité initialement très faible afin de faciliter les procédés de fabrication et de mise en forme.[40] Depuis la découverte du polyacétylène conducteur dans les années 1970, des structures de plus en plus complexes sont ainsi imaginées, synthétisées et polymérisées. Trois générations de polymères conjugués classées en fonction de leur complexité et des césures que marqua la découverte des pionniers de leur catégorie au fil des avancées scientifiques sont actuellement établies dans la littérature.[41] La première génération est constituée des polymères formés à partir des cycles aromatiques les plus grandement répandus depuis les premières études menées en chimie organique. Y sont donc classés : la polyaniline[41], le polypyrrole[42], le polythiophène[43], le polycarbazole[44], le poly*para*phénylène[45] et exceptionnellement le polyacétylène pour sa plus simple et singulière structure. Ces molécules sont représentées figure 2.5. La seconde génération représentée figure 2.6 apparaît par fonctionnalisation des monomères de la première génération afin d'améliorer leur solubilité : en exemple on peut citer le greffage d'une chaîne « hexyl- » sur la position 3- du thiophène ou d'un pont dioxyéthylène sur ses positions 3- et 4- formant respectivement après polymérisation le P3HT[46] et le PEDOT[47]. La troisième génération, dont deux représentants sont schématisés figure 2.7 est quant à elle constituée d'unités issues de l'association de monomères de première et/ou de deuxième génération dont les propriétés électroattractives diffèrent. Ainsi, par l'association judicieuse par exemple d'un donneur et d'un accepteur d'électrons au sein d'une même structure unitaire, la bande interdite est réduite et une meilleure conduction électronique est théoriquement permise suite à l'abaissement du *gap*.

L'apparition des polymères conjugués conducteurs a immédiatement donné lieu à des développements technologiques dans le milieu industriel.[48] La possibilité inédite d'unir les avantages électroniques des métaux et les avantages mécaniques des plastiques entraîna renouvellement et innovation pour un grand nombre d'applications ; notamment en électronique désormais dite "organique."[49] Leurs propriétés semi-conductrices permettent de les insérer dans une technologie qui exploitait essentiellement jusqu'alors le silicium. De plus, les polymères disposent d'une facilité de mise en œuvre remarquable, sont peu toxiques une fois stabilisés, sont peu coûteux et la matière première pétrogène et organique qui les constitue est bien plus abondante que les métaux et terre-rares initialement employés pour développer les mêmes fonctionnalités par le biais de matériaux céramiques ou d'alliages.

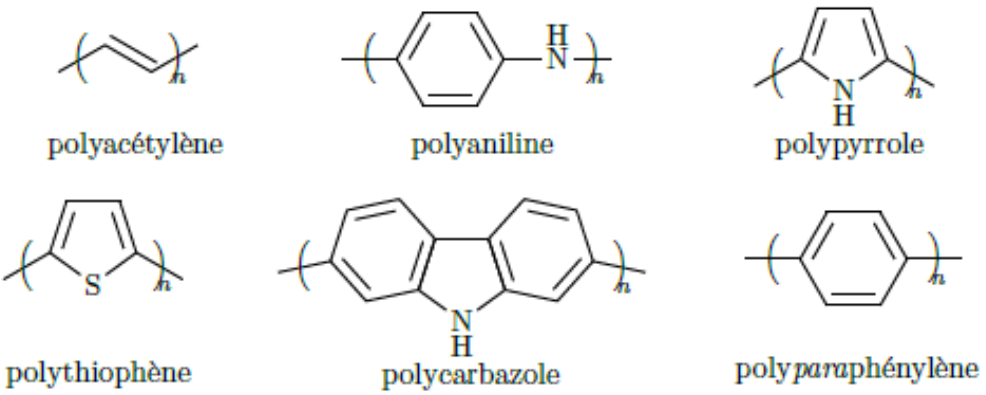


FIG. *2.5 : Polymères conjugués de première génération.*[50]

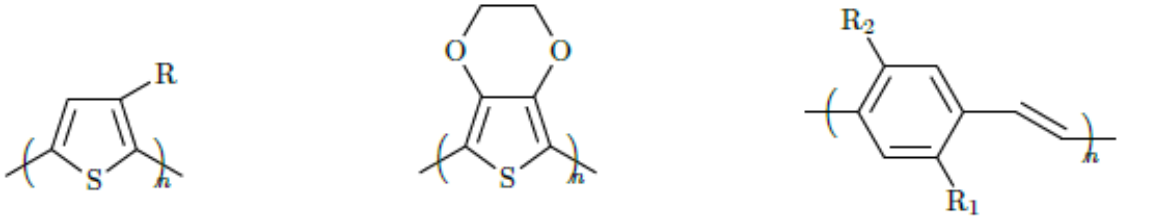


FIG. *2.6 : Polymères conjugués de deuxième génération.*[50]

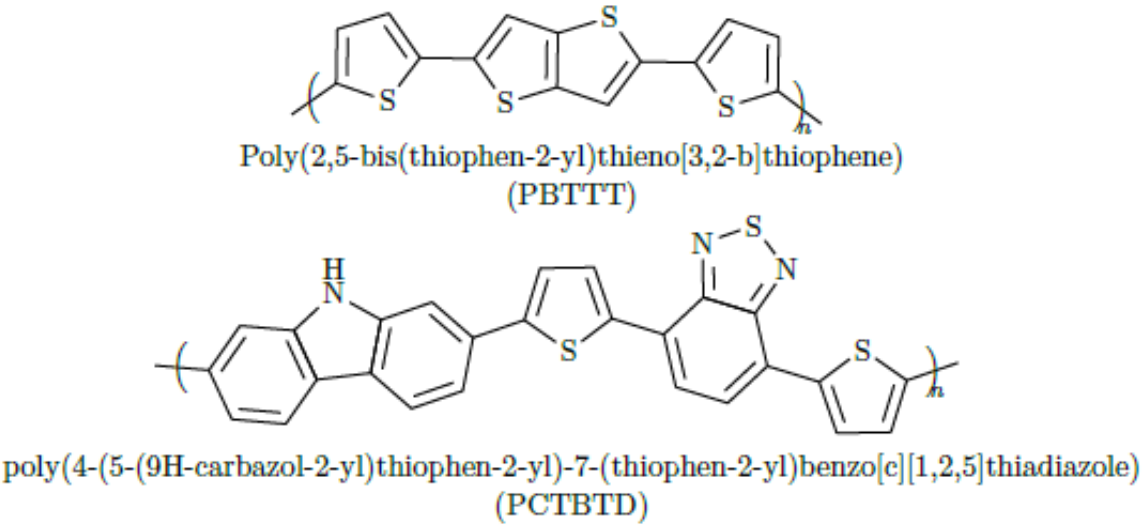


FIG. *2.7 : Polymères conjugués de troisième génération.*[50]

Voici en exemples quelques dispositifs pour lesquels les propriétés de transport des polymères conjugués conducteurs ont récemment permis leur introduction par remplacement de pièces inorganiques en pièces organiques et dont l'innovation perdure grâce à l'optimisation constante des paramètres clefs de leur fonctionnement :

-Le transistor à effet de champs[51] : ce dispositif semi-conducteur de la famille des transistors a pour particularité d'appliquer un champ électrique dans un canal composé d'un seul type de porteurs de charges mobiles. Ce canal est un semi-conducteur avec un excédent d'électrons dans le cas d'un dopage de type n ou de trous dans le cas d'un dopage de type p. La présence d'un champ électrique permet d'augmenter la conduction électrique dans ce canal (transistor à enrichissement) ou de la réduire (transistor à appauvrissement). La modulation des caractéristiques de sortie liées au rapport tension/courant permettent d'en faire des filtres de signaux électroniques.
-La diode électroluminescente[52] : ce dispositif consiste en la superposition de plusieurs couches de matériaux entre une cathode et une anode. Ces couches minces sont typiquement divisées en un matériau transporteur de trous, un matériau émissif et un matériau transporteur d'électrons. En appliquant une tension électrique aux électrodes, les électrons et les trous sont injectés *via* les couches de transport dans la couche centrale émissive et s'y combinent pour former des excitons. Lors de cette recombinaison, des photons sont émis : c'est le phénomène d'électroluminescence. Cette technologie est utilisée pour le développement des écrans plats souples ou encore des panneaux d'éclairage.
-La cellule photovoltaïque[53] : ce dispositif électronique produit de l'électricité lorsqu'il est exposé à la lumière par effet photovoltaïque. Par absorption de photons, un matériau semi-conducteur génère des paires électron-trou. Le principe d'une cellule photovoltaïque est d'aiguiller dans deux directions opposées ces électrons et trous afin qu'ils se dirigent chacun vers une face opposée du matériau et ne puissent s'y recombiner, laissant ainsi apparaître une tension aux bornes du dispositif. En les incorporant dans un circuit électrique, l'illumination de ces cellules fournit alors un courant électrique dont l'intensité dépendra (pour un matériau donné) de la direction de la source lumineuse les bombardant de photons ainsi que du domaine énergétique de ces derniers.

1.2 Porteurs de charge : solitons, polarons, bipolarons[54,55]

Selon l'état fondamental d'un polymère conjugué, différentes formes d'excitations des électrons peuvent se produire. Les états énergétiques d'un polymère dont l'énergie de l'état fondamental reste inchangée lors de variations de conformations mésomériques sont dits dégénérés comme dans le cas particulier du polyacétylène. Dans le polyphénylène au contraire, comme dans la plupart des polymères conjugués, la configuration aromatique sera d'un niveau énergétique plus faible que la configuration quinoïdique et ses états électroniques seront dits non dégénérés.[56]

Une rupture de symétrie dans l'alternance des liaisons doubles et simples dans un polymère conjugué de niveaux d'énergie dégénérés entraîne la formation d'un défaut dans la structure de bande sous la forme d'un électron célibataire appelé soliton neutre dans certains cas.[57] On peut ainsi générer l'apparition de solitons de spin indéfini dans le polyacétylène par dopage.[58] Dans la plupart des autres polymères conjugués dont les niveaux d'énergie sont non dégénérés, la formation de solitons n'est pas permise par la structure de bande. Le dopage de ces polymères engendre alors la formation de polarons et de bipolarons.[59] L'oxydation du polymère conduit à l'apparition d'un radical cation au sein de sa chaîne carbonée atténuant ainsi les effets d'altération des liaisons simples et doubles. La présence du radical cation permet également l'apparition d'un niveau électronique demi-rempli au-dessus de la bande de valence et d'un nouveau niveau anti-liant sous la bande de conduction. Un polaron est donc une quasi-particule composée d'un électron couplé avec le champ de polarisation causé par la distorsion de la maille fondamentale qu'il provoque. La distorsion polaronique peut s'étendre sur trois à quatre monomères en fonction de la structure chimique du polymère. Un bipolaron apparaît lorsque deux polarons juxtaposés peuvent abaisser leur niveau d'énergie en suscitant les mêmes distorsions de maille par appariement. Ces différents porteurs de charge sont représentés sur les structures électroniques et chimiques du polyacétylène et du poly(3-héxylthiophène) figure 2.8 ci-après.

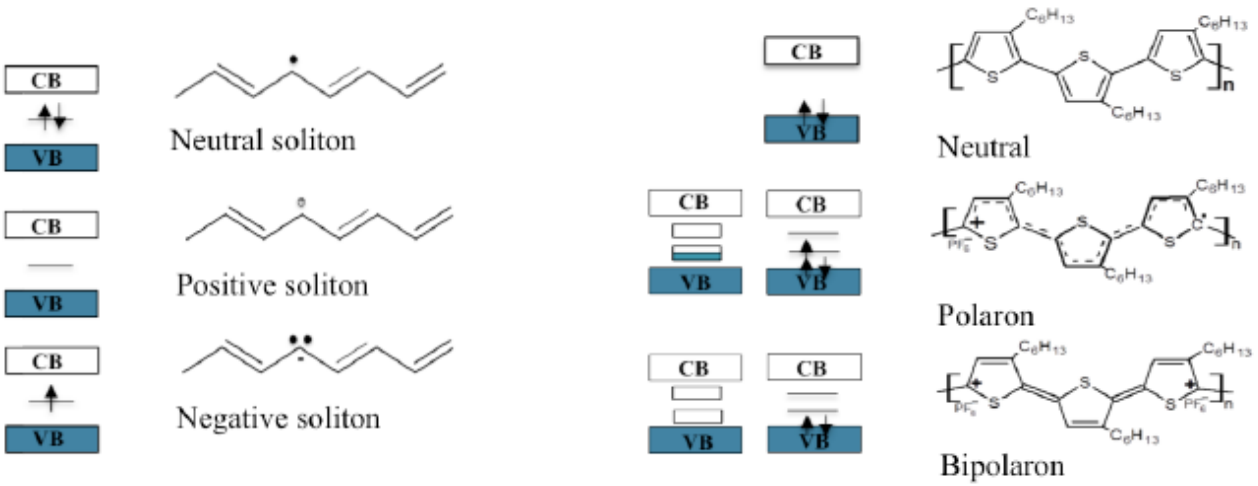


FIG. *2.8 : Structures chimiques et électroniques du polyacétylène (à gauche) et du P3HT (à droite) pris en exemple pour leur altérité réciproque en porteurs de charge : solitons ou (bi)polarons.*[25]

1.3 Dopage primaire des polymères conducteurs : les contre-ions

La présence de liaisons π-conjuguées est une condition fondamentale pour qu'un polymère puisse être conducteur électronique. Cependant, les bandes interdites de ces matériaux varient de 1 à 3 eV,[60] ce qui les classes parmi les semi-conducteurs (voire les isolants en fonction des effets du dopage secondaire qui sera développé plus loin). Afin d'acquérir des propriétés électroniques pouvant rivaliser avec celles des métaux, il est nécessaire d'injecter des charges par un procédé de dopage. Par contraste au dopage des semi-conducteurs inorganiques consistant au remplacement d'atomes, le dopage d'un polymère conjugué se fait par oxydation (dopage p) ou par réduction (dopage n) combiné à une insertion d'ions assurant la neutralité électronique du solide. Le taux d'oxydation ou de réduction, et donc de dopage primaire, d'un polymère conjugué peut approcher 50 %[61] (soit un monomère oxydé/réduit sur deux), dépassant de très loin le procédé de dopage dans les matériaux inorganiques. L'oxydation (la réduction) se fait par extraction (insertion) d'un électron de la chaîne du polymère *via* une réaction d'oxydo-réduction chimique par le biais d'un oxydant (réducteur) ou par voie électrochimique par le biais d'électrodes. Cette charge dopante est stabilisée par l'insertion d'un anion (cation) dans la structure qui assure l'électroneutralité du matériau. Les polymères conjugués peuvent être synthétisés sous forme neutre ou à l'état dopé. De nombreux procédés permettent de moduler le taux d'oxydation d'un polymère et sont réunis dans les techniques dites de dopages primaires. La possibilité de doper les polymères après leur synthèse est due à l'association d'une morphologie permissive grâce à leur souplesse mécanique, d'une grande surface d'accès et d'une relativement faible interaction inter-chaîne autorisant la diffusion de petites molécules dans la globalité du matériau. À titre d'exemple, le diamètre des fibres de polyacétylène évalué à 20 nm par H. Shirakawa permet aux espèces dopantes d'être effectives à l'intérieur de l'intégralité du matériau en ne diffusant que de 10 nm dans la structure solide.[62]

Le dopage chimique est une voie qui consiste en l'exposition du polymère à l'espèce dopante présente sous forme liquide ou gazeuse. Pour être un bon dopant (accepteur ou donneur d'électrons) selon ce type de procédé, la molécule dopante doit posséder un potentiel redox en adéquation avec le potentiel redox du polymère considéré. Durant le dopage, les espèces chimiques en jeu s'insèrent ou se retirent de la structure du polymère pouvant engendrer différents phénomènes mécaniques comme des dilatations, des contractions ou encore d'autres variations morphologiques par réorganisation structurale. À travers l'apparition de porteurs de charge, l'augmentation drastique du dopage entraîne alors une modification conséquente de la conductivité

électrique du matériau faisant subir aux polymères conjugués les mieux ordonnés une transition isolant-métal.[63,64] Le choix du dopant chimique est conditionné par la structure électronique du polymère à doper et doit assurer une bonne stabilité de l'agencement ainsi constitué. Les dopants les plus couramment employés pour ces procédés sont listés dans le tableau 2.1 ci-dessous.

Dopant ion	**Formula**
Chloride	Cl^-
Perchlorate	ClO_4^-
Tetrafluoroborate	BF_4^-
p-toluene sulfonate	$CH_3\text{-}C_6H_5\text{-}SO_3^-$
Trifluoromethane sulfonate	$CF_3SO_3^-$
Hexafluorophosphate	PF_6^-
Polystyrene sulfonate	$(\text{-}CH_2CH(C_6H_4SO_3)\text{-})_n$
Bromide	Br^-
Sulfate	SO_4^{2-}
Iodide	I^-
Polymer	Maximum doping level
Poly(pyrrole)	33% (ClO_4^-)
Poly(thiophene)	30% (ClO_4^-) 6% (PF_6^-)
Poly(aniline)	42% (Cl^-)
Poly(p-phenylene)	44% (Li^+)

TAB. *2.1 : Dopants anioniques et cationiques les plus couramment utilisés pour le dopage primaire des polymères conjugués.*[25]

Le dopage chimique est l'une des techniques les plus répandues pour moduler la quantité de porteurs de charge. Il peut se faire par une réaction acido-basique ou plus couramment par une oxydoréduction.[65] Cependant ce procédé possède quelques inconvénients comme le choix limité de molécules dopantes et la sauvegarde de l'intégrité du matériau en raison de la forte réactivité de certaines espèces pour de fortes concentrations. Un autre problème provient de l'homogénéité des taux de dopages au sein des matériaux pour des taux d'oxydation intermédiaires aux *extrema* en raison de certains types de morphologies qui confèrent d'inégaux degrés d'accessibilité du dopant à la proximité de la chaîne polymérique. *A contrario* d'un dopage fort qui pourra accéder à toutes les zones du polymère, un dopage léger n'aura accès qu'aux zones les plus disponibles et créera ainsi une forte inhomogénéité du taux de dopage sur la globalité de l'échantillon. Certaines applications technologiques basées sur les propriétés de conduction des polymères conjugués nécessitent une grande homogénéité des matériaux pour assurer un fonctionnement optimal du dispositif et ne pourront être réalisées de cette manière. Le dopage électrochimique[66] peut être une solution pour résoudre certaines de ces problématiques. Pour cette méthode, le dopant est présent sous forme d'ions en solution dans un solvant, le tout formant un électrolyte. Le polymère est déposé sur une électrode fournissant par application d'une tension électrique les charges (électrons ou trous) aux chaînes carbonées qui seront compensées par l'incorporation des ions de l'électrolyte assurant l'électroneutralité du matériau. Dans le cas d'un dopage négatif, le polymère est réduit et les cations de l'électrolyte s'incorporent comme contre-ions dans la structure. Dans le cas d'un dopage positif le polymère est oxydé et ce sont des anions qui s'incorporent à la structure et permettent une électroneutralité du système. Cette technique à l'avantage de permettre un contrôle du taux d'oxydation extrêmement précis par l'imposition d'une tension électrique bien définie entre l'électrode et le film polymérique. De nombreux polymères conjugués peuvent être dopés par voie électrochimique avec une bonne stabilité finale pour une tension électrique optimalement choisie. Malgré un excellent contrôle du dopage et une simplicité de fonctionnement, la voie électrochimique est moins répandue que la voie chimique en raison des exigences de ce procédé :

les combinaisons électrodes/électrolytes présentent parfois des incompatibilités. De plus, pour permettre la caractérisation du matériau après le dopage, il est nécessaire de le séparer de son électrode à laquelle il peut fortement adhérer. Par conséquent, cette méthode de dopage est souvent réservée à la conception des batteries, des cellules électroluminescentes et des transistors électrochimiques ; applications pour lesquelles les électrodes et électrolytes permettant le dopage feront aussi partie intégrante du dispositif final. D'autres techniques comme le photo-dopage basé sur la photo-absorption et la génération d'excitons de Frenkel[67] par séparation de charges, utilisé par exemple pour les dispositifs photovoltaïques sont des voies de réalisation exploitées. En outre, on peut encore retrouver du dopage par injection de charges sans insertion de contre-ions dans les transistors à effet de champ organique.

1.4 Dopage secondaire des polymères conjugués conducteurs : la morphologie

À la lumière des principes développés précédemment, on peut dire qu'un film de polymère conjugué conducteur consiste en un assemblage de chaînes carbonées et d'ions y étant insérés (lorsqu'il est dopé) formant un ensemble relativement ordonnés : des structures semi-cristallines aux structures amorphes totalement désordonnées. La cohésion de ce matériau est avant tout assurée par les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques qui dominent les phénomènes d'attractions au sein de la structure des polymères conjugués. Les chaînes de polymère peuvent parfois atteindre plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'unités répétées en conséquence de quoi une disparité importante des longueurs de chaînes dans un unique matériau peut se présenter. De plus, les interactions inter-chaînes ne permettent pas de structurer avec ordre un amas conséquent de chaînes lorsque celles-ci sont en suspension dans un mélange réactionnel à température ambiante. L'ordre structural à longue distance observé dans un matériau obtenu lors d'un dépôt en est donc entravé en raison d'organisations locales de différentes natures comme schématisé figure 2.9. C'est pourquoi la majeure partie des polymères conjugués possèdent une structure amorphe ou dans les meilleures configurations semi-cristalline. Il s'avère que les polymères conjugués ayant une structure à degré de cristallinité élevé sont en général plus conducteurs que leurs homologues désordonnés.[68] La bonne conductivité électrique y étant souvent observée provient de l'existence de grains (parfois cristallins/métalliques) très ordonnés et fortement conducteurs dispersés dans une matrice désordonnée généralement isolante. Ces deux régions cristalline et amorphe, étant de même nature chimique, l'écart de leurs propriétés physiques semble donc essentiellement causé par leur structuration interne. Un fort taux de désordre dans un matériau amorphe engendre une importante localisation des charges. Ces systèmes comprennent généralement une faible mobilité de porteurs de charges ainsi qu'une faible conductivité électrique même pour des concentrations élevées en taux de porteurs. Ce type de mauvaise conduction électronique causée par un grand désordre interne est attribuée au concept de verre de Fermi.[69] Dans le cas des polymères conjugués conducteurs de type métallique, l'ordre à longue distance entre chaînes de polymère est assurément élevé car une taille considérable des domaines monocristallins comprenant peu de défauts est primordiale à la justification d'une délocalisation des porteurs de charge bien au-delà de leur cycle aromatique originel. Toutefois la délocalisation des électrons formant les liaisons π le long de la chaîne carbonée n'est pas à elle seule une condition suffisante aux bonnes propriétés de conduction électronique. Une chaîne polymérique pouvant être considérée comme unidimensionnelle, cette caractéristique est propice à l'apparition d'un effet de localisation de charges propre aux systèmes de basse dimensionnalité. C'est pour cette raison qu'un couplage inter-chaîne (précédemment évoqué) est également nécessaire à la délocalisation des charges sur de longues distances.[70] Généralement, seule une fraction infime mais suffisante des chaînes présentent un couplage qui permet des sauts de charges inter-chaîne se diffusant ainsi le long des chaînes en évitant un piégeage lié aux défauts du matériau par transfert sur la plus proche chaîne voisine. Les transferts de charges entre chaînes peuvent être interrompus lorsque celles-ci sont trop éloignées les unes des autres.

C’est le cas par exemple lors du greffage de chaînes alkylées sur les monomères : passage du PT au P3HT ; initialement ajoutées pour faciliter les procédés de dépôt par étalement en augmentant la solubilité.[71] On obtient donc un polymère plus facile à mettre en forme mais au détriment d’une optimisation du couplage inter-chaîne et donc de ses propriétés de conduction électronique. Enfin, le dernier aspect structural à considérer dans l’étude des propriétés de transport est lié au degré de polymérisation, c’est-à-dire la longueur des chaînes. Les polymères conjugués de faible masse molaire sont plus cristallins que ceux de plus haut degré de polymérisation. Cependant la mobilité des charges à l’intérieur des matériaux constitués de petites chaînes de polymères conducteurs est moindre en raison de la plus grande quantité de barrières isolantes formées par l’inévitable présence de phases amorphes à franchir sur un chemin de percolation reliant chaque grains : la diminution de la taille des grains engendre une augmentation de la distance à parcourir dans le joint inter-grain. Il s’agit donc ici de trouver le juste compromis afin de tirer profit des avantages que présentent chaque conformations malgré leurs caractères parfois antagonistes.[72] La figure 2.9 représente schématiquement l’agencement chaînes d’un polymère conjugué. On comprend aisément que le transfert de charges inter-chaîne est facilité lorsque celles-ci sont rapprochées et alignées parallèlement sur des distances conséquentes à l’échelle atomique. Les segments de chaînes carbonées concernées par cette description sont représentés en bleu clair. On en conclue qu’une organisation en chaînes rapprochées et alignées est propice à l’augmentation de la conductivité électrique et que les polymères conjugués les plus ordonnés seront les plus conducteurs à dopages primaires égaux ; le dopage secondaire étant par définition relatif à cette organisation structurale.

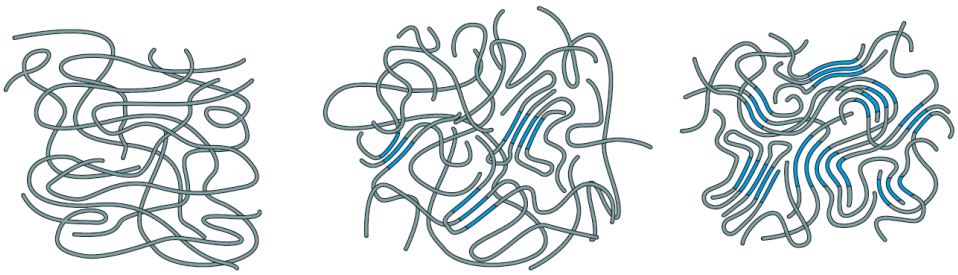


FIG. *2.9 : Schématisation de l’agencement des chaînes d’un polymère conjugué : du plus désordonné au plus ordonné.*[36]

Comme il vient d’être développé, la morphologie des polymères conjugués est un facteur déterminant de leur propriétés de transport et qu’il est nécessaire de maîtriser et d’évaluer pour en comprendre les conséquences. Cet aspect de leur nature est ainsi communément nommé dopage secondaire puisqu’il impacte aussi fortement les propriétés du matériau que le dopage primaire. L’amélioration de la conformation des chaînes d’un polymère au moyen de solvants additifs, de dopants spécifiques, de traitements physiques ou chimiques permettant de compacter, d’étendre ou de linéariser est donc très étudiée depuis la mise en lumière de ce paramètre clef.

En résumé, le transport de charges dans un polymère conjugué peut s’effectuer selon différents procédés en fonction de son taux de dopage primaire et de sa morphologie : une propagation des porteurs de charge électrique le long de la chaîne polymérique ; un transfert par sauts de charge entre deux régions d’une même chaîne du polymère : transport intra-chaîne ; ou encore un transfert par sauts entre deux grains conducteurs ordonnés à travers une phase amorphe isolante. Ces mécanismes seront décrits plus précisément dans la suite de ce chapitre. J. J. Urban[73] propose qualitativement l’effet général de trois différentes morphologies sur le comportement des propriétés électrique et thermoélectrique des polymères conjugués conducteurs. Une partie de ces travaux sont reportés sur la figure 2.10 ci-après.

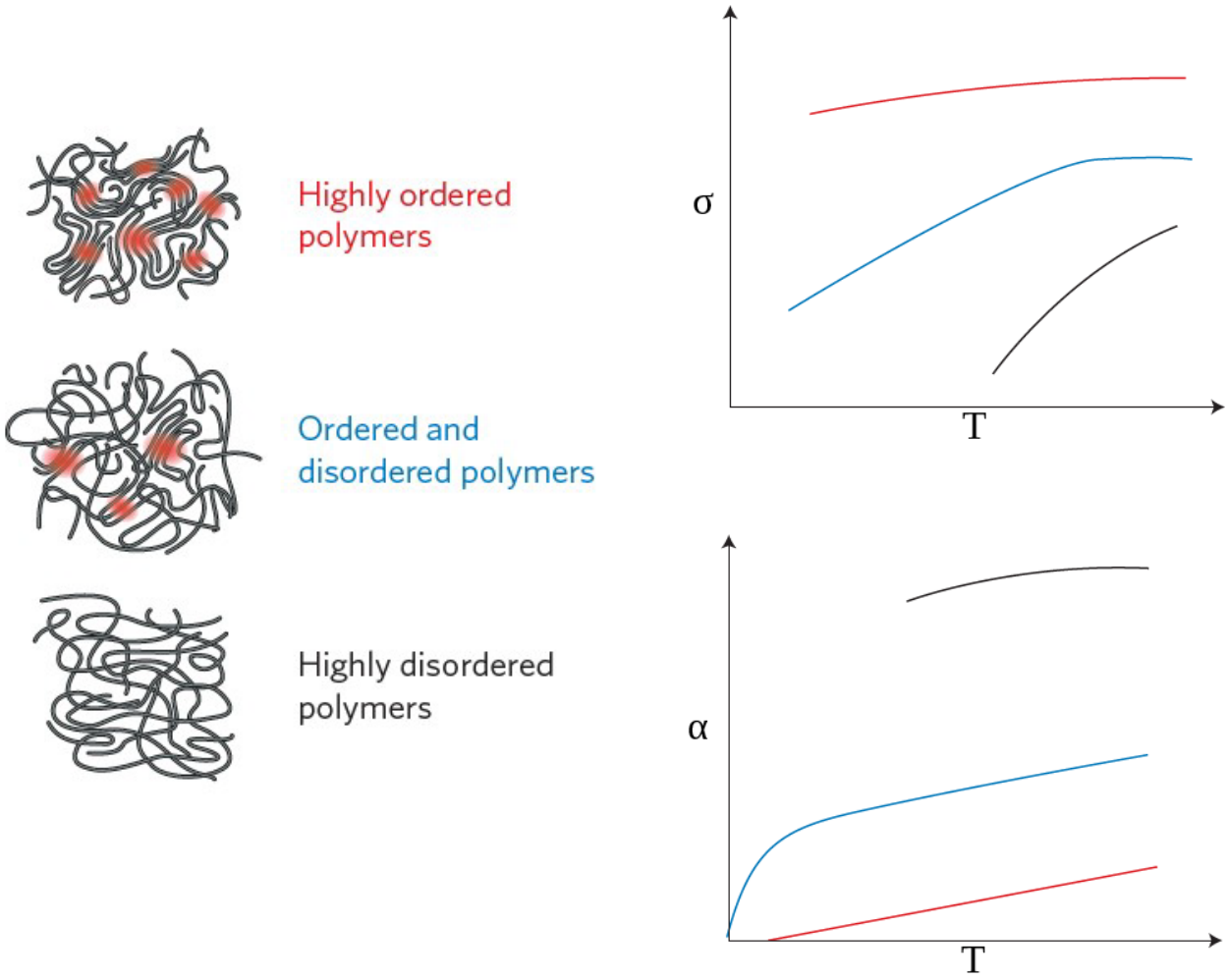


FIG. *2.10 : Dépendances générales en température de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction des trois types de morphologies décrits.*

2 Structure électronique et comportement physique

2.1 Densités d'états

Comme évoqué auparavant, les phénomènes de conduction dans les systèmes désordonnés sont généralement gouvernés par la (dé)localisation possible des charges. L'origine du comportement des porteurs de charge dans les polymères conjugués conducteurs est communément décrite grâce à la théorie des bandes qui est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie et de structure de bandes.[74,75] Généralement, les électrons d'un matériau n'ont la possibilité de prendre des valeurs d'énergie comprises que dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites appelées *gap*. Cette répartition, dépendante de la température, obéit à la statistique de Fermi-Dirac décrite dans le chapitre 1. Lorsque la température du matériau tend vers le zéro absolu, la dernière bande totalement remplie est appelée bande de valence et la bande d'énergie permise qui la suit est appelée bande de conduction. Le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à 0 K est appelé niveau de Fermi. Classiquement, les électrons prenant des niveaux d'énergie dans la bande de basse énergie constituent la bande de valence. Ils contribuent à la cohésion locale du solide et sont dans des états localisés : ils ne peuvent

pas participer aux phénomènes de conduction électrique. À l'inverse, les électrons de la bande de conduction sont délocalisés et participent à la conduction électronique. Dans les conducteurs, le niveau de Fermi est dans la bande de conduction alors que dans le cas des isolants et semi-conducteurs, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite. Ces différentes configurations sont représentées selon leur structure électronique figure 2.11 ci-dessous.

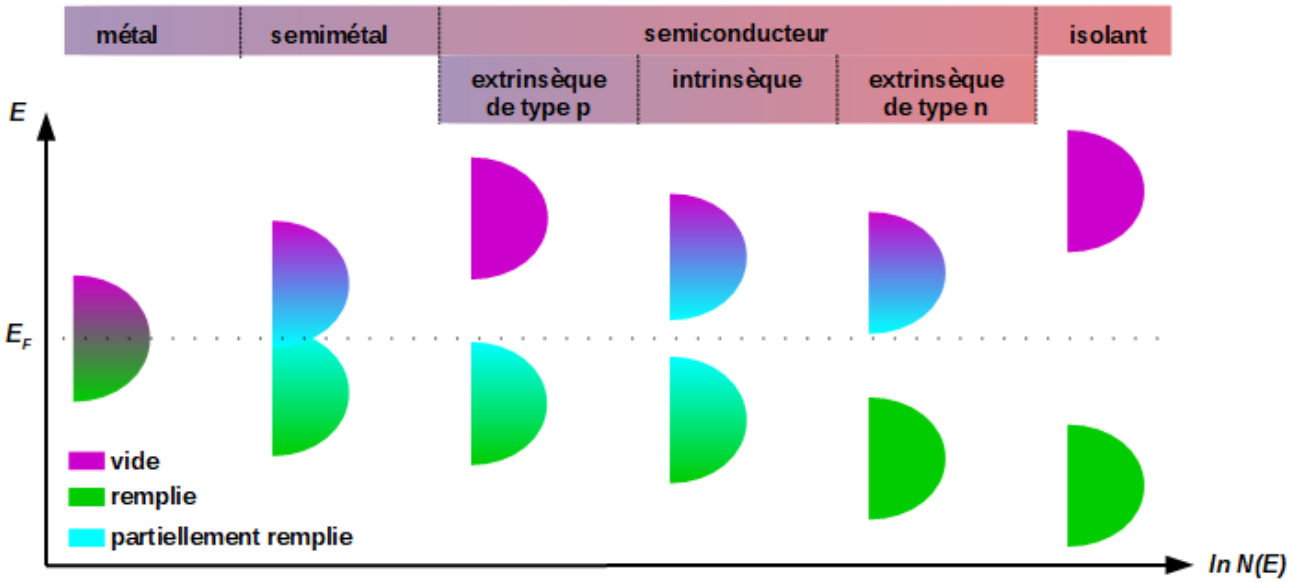


FIG. *2.11 : Structure de bandes électroniques et remplissage en électrons selon la statistique de Fermi-Dirac pour différents types de matériaux à l'équilibre.*

Les propriétés électroniques des matériaux dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, de la largeur de la bande interdite et du positionnement du niveau de Fermi. Dans les matériaux désordonnés, s'ajoute à cette précédente description le concept de bord de mobilité : la bande des états délocalisés peut voir une partie de ses états électroniques localisée par le désordre jusqu'au niveau du bord de mobilité. Lorsque le niveau de Fermi est en deçà du bord de mobilité, tous les électrons sont localisés et la conduction électrique est donc impossible en l'absence d'excitation thermique. Une transition de l'état isolant à l'état métallique peut être induite si le niveau de Fermi vient à dépasser le bord de mobilité. Cette transition peut se faire par modulation de la densité de charges et/ou par régulation du désordre comme schématisé figure 2.12 tirée de O. Bubnova *et al.*[64] Les auteurs y argumentent un comportement semi-métallique pour le PEDOT-Tos.

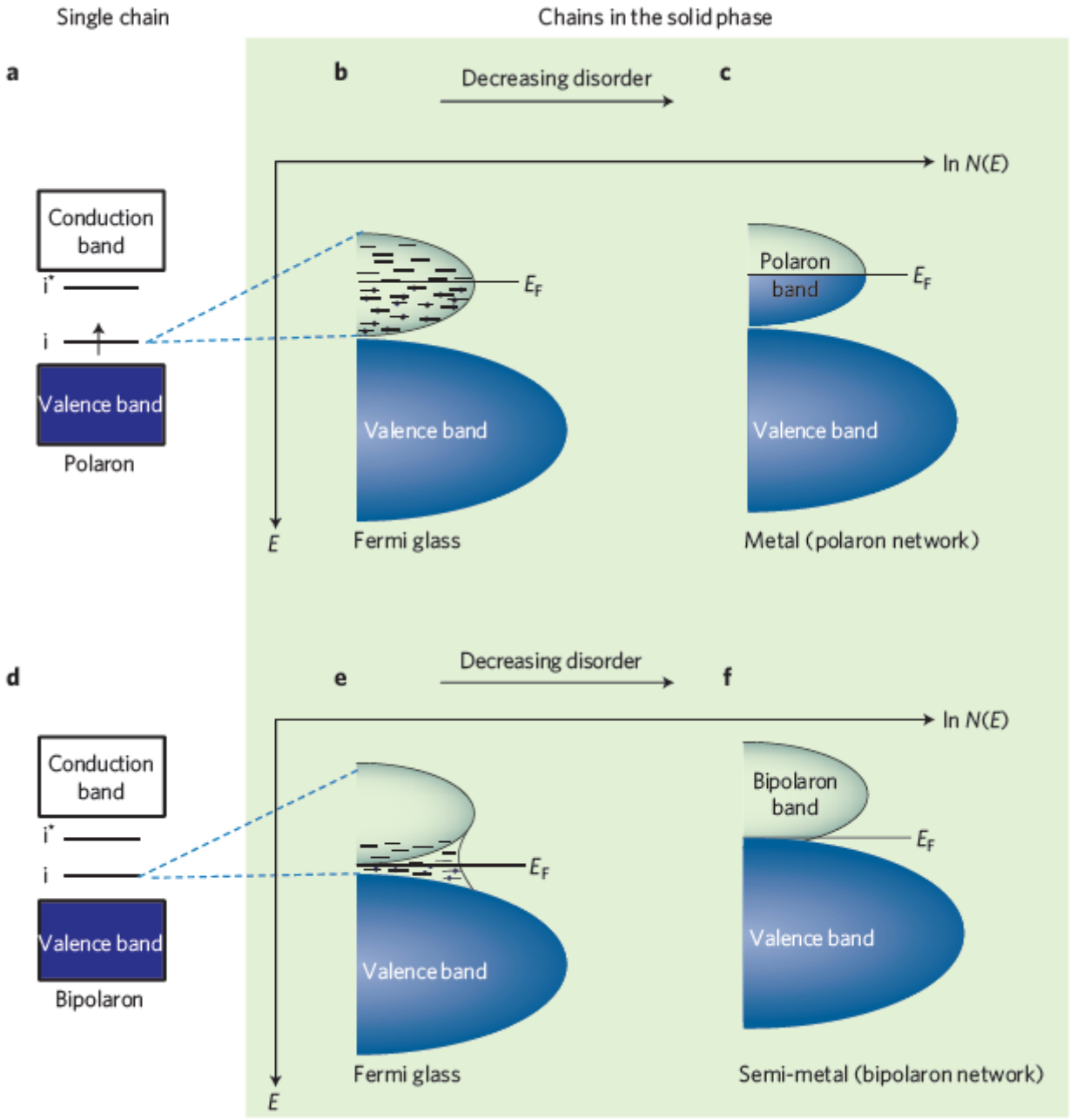


FIG. *2.12 : Structures électroniques des polymères conjugués pour différentes configurations : (a) à (c) cas des polarons : chaîne de polymère avec un polaron (a) ; polymère solide polaronique amorphe avec des états localisé autour du niveau de Fermi (b) ; réseau métallique de polarons dont le niveau de Fermi est situé dans une bande de polarons délocalisé (c). (d) à (f) cas des bipolarons : chaîne de polymère avec un bipolaron (d) ; polymère solide bipolaronique amorphe (e) ; réseau semi-métallique de bipolarons dont le niveau de Fermi est situé entre la bande de valence et la bande bipolaronique vide (f).*[64]

2.2 Mécanismes de conduction

2.2.1 Systèmes désordonnés

Conductivité dans les métaux désordonnés

L'allure des différents types de résistivité de métaux usuels en fonction du désordre est représentée figure 2.13. Dans un métal ordonné de faible résistivité, la conductivité électrique diminue linéairement lors d'une augmentation de la température. Pour les métaux dont la plus hautes résistivités est due à l'augmentation du désordre en revanche, la dépendance en température montre un effet de saturation à haute température et une loi de puissance en T^2 à basse température. Dans le cas de métaux amorphes, on remarque une faible dépendance en température, la majeure partie de la dispersion étant causée par l'aspect fortement désordonné de la structure.

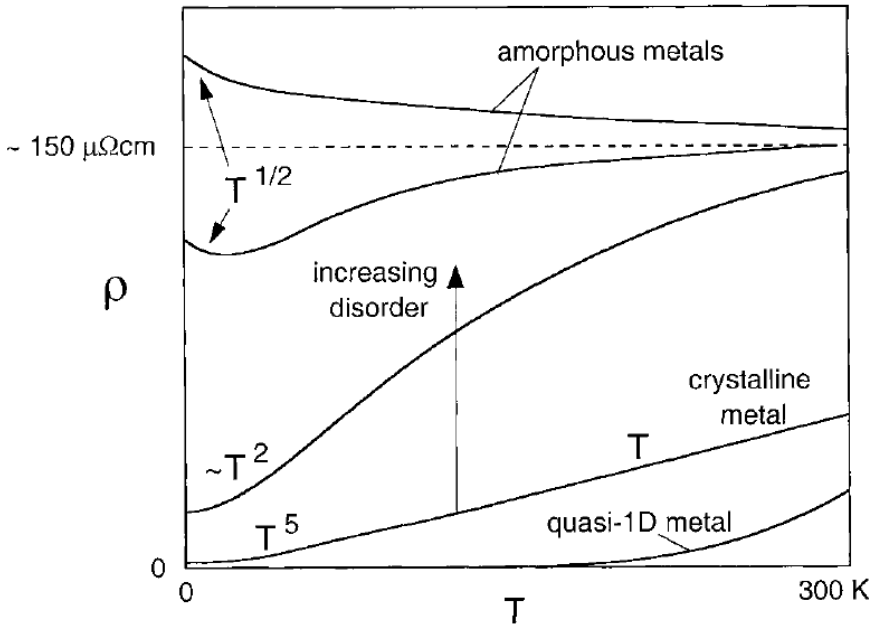


FIG. *2.13 : Dépendance en température de la résistivité pour des métaux de différentes morphologies ou cristallinité.*[28]

La diminution de résistivité lors de l'augmentation de la température qui émerge généralement d'une faible localisation est un signe de la proximité d'une transition semi-conducteur-métal causée par un fort désordre : c'est la transition d'Anderson. De plus, la dépendance en $T^{1/2}$ de la résistivité en deçà de 15 K est un comportement symptomatique de répulsions coulombiennes.[76] À l'inverse, une transition métal-semi-conducteur se produit lorsque l'on observe une allure de conductivité tendant vers zéro à température nulle indiquant un mécanisme de transport par activation thermique. À titre d'exemple, un réseau de fibres métalliques peut subir une transition isolant-métal de type Anderson lorsque le libre parcours moyen des charges diminue à l'intérieur des fibres tandis que le degré de couplage entre fibres augmente. Un tel modèle peut décrire une transition métal-semi-conducteur dans un polymère conducteur ayant une morphologie fibrillaire.[77]

Sauts de charges dans les semi-conducteurs désordonnés

Pour une large majorité de semi-conducteurs, le transport électronique peut être décrit par la loi de Mott de sauts à distance variable (*Mott's Variable Range Hopping*).[78] Dans les semi-conducteurs désordonnés possédant des niveaux d'énergie discrets localisés dans une bande

interdite, la conduction a en effet lieu par sauts de particules : les charges se déplacent par effet tunnel à l'aide de l'énergie fournie par les phonons. L'énergie thermique $k_B T$ décroît avec la température, les états énergétiquement voisins sont de moins en moins accessibles et la conductivité devient nulle à température nulle par localisation des charges. La dépendance en température de la conductivité s'exprime alors comme suit[79] :

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

T_0 est la température de Mott (ou température de localisation) et dépend principalement de la longueur de localisation des porteurs de charge (électrons ou trous) ainsi que de leur densité au niveau de Fermi et γ est lié à la dimensionnalité du système considéré selon $\gamma=1/d+1$ où la dimension d du système vaut 1 ; 2 ou 3.

À température suffisamment élevée, la conductivité peut passer d'un mécanisme de sauts à distance variable à un mécanisme de sauts au plus proche voisin et la conductivité thermiquement activée s'exprime alors :

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

Il a été souligné par A. J. Epstein *et al.*[80,81] que le transport par sauts quasi-1D $(\gamma=0{,}5)$ pourrait jouer un rôle clef pour expliquer le comportement des polymères conducteurs où les chaînes de polymères traversent des régions désordonnées isolantes pour relier des îlots cristallins métalliques. Le transport aurait donc lieu à travers des phases isolantes unidimensionnelles où se produit la localisation ainsi qu'à travers des phases ordonnés métalliques où les charges sont délocalisées. Dans ce cas de figure, la résistivité du matériau serait dominée par un mécanisme de sauts à distance variable unidimensionnelle en raison de la dimensionnalité des chaînes carbonées se propageant selon une unique direction de l'espace.

2.2.2 Systèmes métalliques

La conduction métallique quasi-1D

L'anisotropie est un caractère clef de la conductivité des polymères conjugués : on observe une plus grande conductivité dans l'axe de la chaîne carbonée que dans les autres directions du matériau. Cette nature quasi-1D conduit à un mécanisme qui échappe aux limitations usuelles de la conductivité électrique due à la diffusion des porteurs par les vibrations du réseau thermiquement excité. Pour illustrer cela, considérons le cas idéal dans lequel les charges ont un vecteur d'onde k_F ou $-k_F$ parallèle à la direction de la chaîne du polymère comme représenté figure 2.14. Pour diffuser ces charges, les phonons doivent posséder un vecteur d'onde $2k_F$ recouvrant la surface de Fermi.[82] Cependant, l'énergie de ces phonons doit être élevée et peu d'entre eux sont suffisamment excités aux températures ordinaires et la résistivité s'en voit affaiblie dans les métaux isotropes conventionnels. De cette façon il est attendu que ces métaux quasi-1D puissent avoir de bien plus grandes conductivités que leurs homologues conventionnels dans lesquels la diffusion d'électrons assistée par phonons limite la conductivité électrique à environ 6.10^5 S.cm^{-1} à 300 K dans les cas de l'argent et du cuivre par exemple.

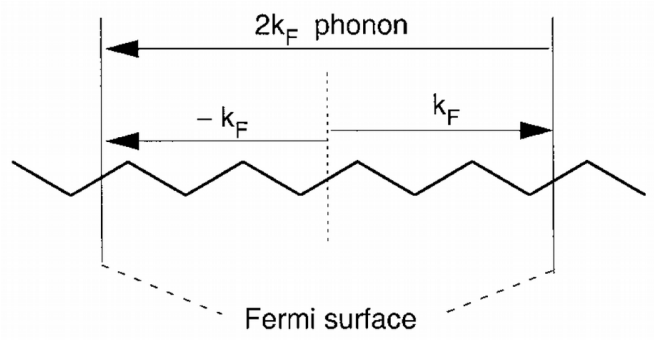


FIG. *2.14 : Illustration du mécanisme de rétrodiffusion dans un polymère métallique quasi-1D.*[28]

Ici est considéré le cas de métaux tridimensionnels très fortement anisotropes et non de véritables systèmes unidimensionnelles où les fonctions d'ondes sont localisées à température nulle et pour lesquels dans certains cas le procédé Umklapp peut entraîner la dispersion des vecteurs d'ondes de faibles intensités. Pour des températures T telles que $(k_B T < \hbar\omega_b)$, on s'attend à ce que la résistivité électrique soit fonction de la quantité de phonons thermiquement excités et la résistivité s'exprime alors[82,83] :

$$\rho(T) = \rho_m \exp\left(-\frac{\hbar\omega_b}{k_B T}\right)$$

où ρ_m est indépendant de la température.

Cette résistivité quasi-1D indirectement représentée à travers l'illustration du mécanisme de rétrodiffusion dans un polymère métallique quasi-1D figure 2.14, est de faible intensité à basse température mais augmente significativement à l'ambiante. À titre de comparaison est également illustrée figure 2.13 la résistivité de Bloch-Grüneisen de métaux cristallins conventionnels considérant la dispersion des électrons par les phonons : ce modèle montre une dépendance en T^5 à basse température puis en T^1 à l'ambiante puisque la quantité de phonons excités augmente selon T^1 . À haute température $(k_B T > \hbar\omega_b)$, cette loi s'applique aussi à la résistivité des métaux quasi-1D. Pour le polyacétylène, L. Pietronero[82] suggère un vecteur d'onde d'énergie $\hbar\omega_b = 0{,}2\,eV$ pour les phonons, ce qui engendrerait une conductivité maximale de 14.10^6 S.cm^{-1} à l'ambiante tandis que S. Kivelson et A. J. Heeger[83] considère $\hbar\omega_b = 0{,}12\,eV$ et obtiennent alors une conductivité maximale de 2.10^6 S.cm^{-1}. Ces deux valeurs restent aujourd'hui plus grandes que les observations expérimentales qui ne permettent donc pas de départager ces hypothèses.

Effet tunnel entre régions métalliques

D'après P. Sheng et J. Klafter[84,85], si la conduction a lieu par effet tunnel à travers une phase isolante séparant des domaines métalliques mésoscopiques plutôt qu'à travers des domaines picoscopiques (entre états localisés) alors l'expression de la conductivité électrique prend une forme similaire à une configuration de transport unidimensionnel par sauts à distance variable :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right]$$

Ce type de modèle convient usuellement aux métaux granulaires dans lesquels des îlots métalliques sont dispersés dans une matrice isolante : la conductivité est alors limitée par l'énergie

de charge électrostatique lorsqu'un électron est transféré d'un îlot à l'autre. Lorsque l'énergie thermique $k_B T$ est inférieure à l'énergie de charge on observe une inhibition de l'effet tunnel appelée "blocage de Coulomb."[86] Au contraire, si l'étendue des domaines métalliques permet d'obtenir une énergie de charge électrostatique inférieure à l'énergie thermique $k_B T$, des transferts par effet tunnel ont lieu entre les îlots métalliques ordonnés. Selon P. Sheng[87], une fluctuation en tension au sein de la jonction tunnel peut augmenter le flux électrique lors d'une élévation en température. La conductivité permise et régie par l'effet tunnel assisté par fluctuation peut s'exprimer de la forme :

$$\sigma(T) = \sigma_t \exp\left[-\left(\frac{T_t}{T + T_S}\right)\right]$$

où T_t est la température à partir de laquelle les fluctuations en tension permettent d'atteindre l'énergie de charge électrostatique et le rapport T_t / T_S détermine l'effet tunnel en l'absence de fluctuations.

2.2.3 Systèmes hétérogènes

Le degré de cristallinité des polymères conjugués est généralement bien plus faible que celui de leurs homologues organiques de petites tailles comme les sels de Bechgaard.[89,92,93] Des monocristaux de polymères n'ont à l'heure actuelle pas encore été produits et les chaînes de polymères étudiées aujourd'hui ne semblent pas être alignées sur de grandes distances mais seulement dans de petits domaines cristallins typiquement nanométriques comme représenté figure 2.15. Les chaînes peuvent s'étendre en traversant alternativement des domaines amorphes et cristallins ou bien se replier sur elles-mêmes de manière ordonnée pour former des cristallites ou désordonnée et s'insérer ainsi dans la phase amorphe. Dans un matériau constitué de la sorte, les îlots cristallins sont interconnectés par des régions amorphes. Une telle structuration joue un rôle significatif sur le transport de charges : en fonction des dimensions, proportions relatives et caractères des phases ainsi constituées. Le transport électrique global sera la superposition de différents modes de transport propres à chaque phase et ne sera pas universellement gouverné par une phase prédéfinie. Les différentes morphologies suggérées[80,90,94,95] depuis 1980 ont conduit A. B. Kaiser[28] à proposer de nouveaux modèles de transport basés sur ceux déjà bien connus jusqu'alors. Différentes vues des structurations ici développées sont schématisées figure 2.15.

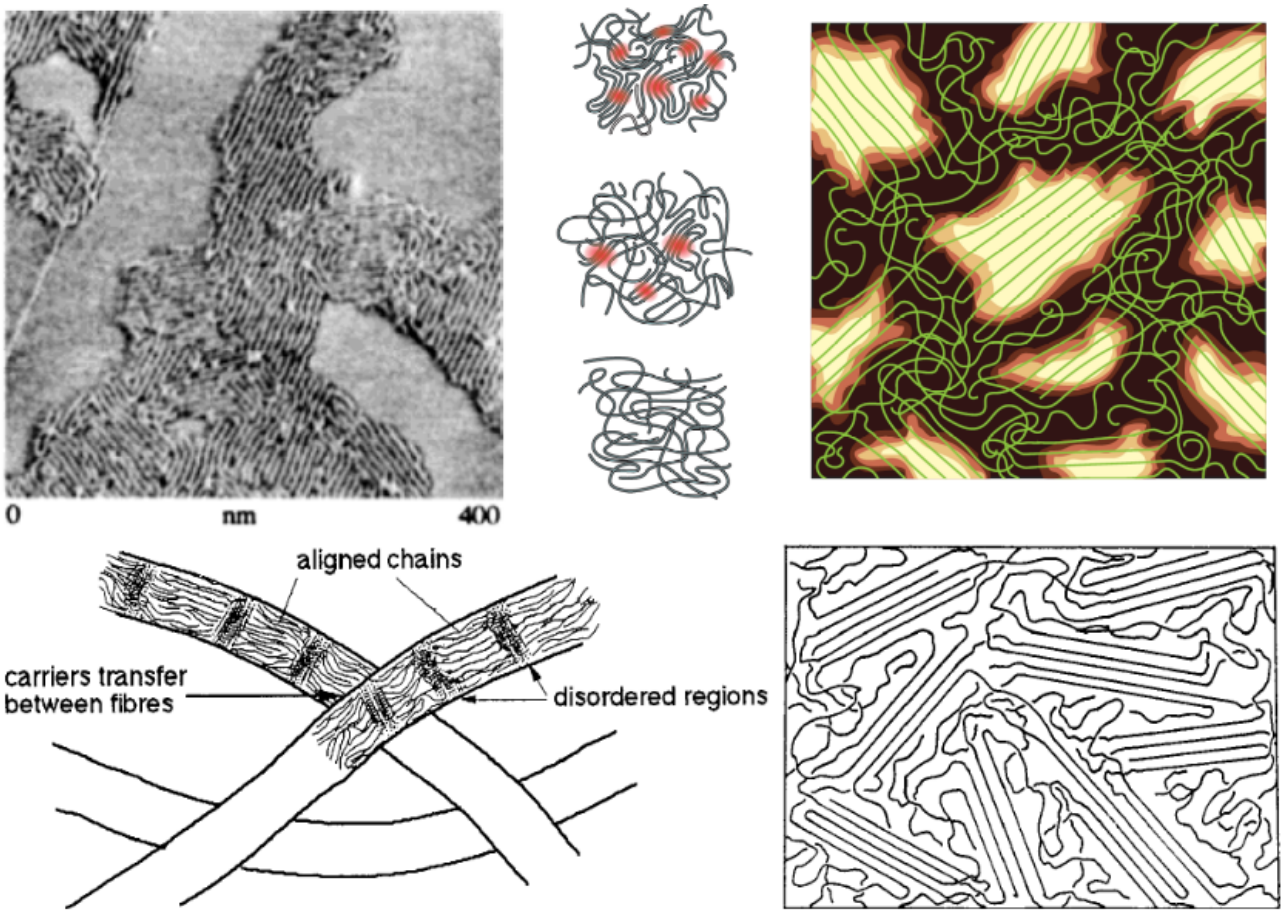


FIG. *2.15 : Coexistence de régions cristallines et amorphes : microscopie à effet tunnel par V. Percec et al.[88] ; schéma du polyacétylène fibrillaire[28,89,90] ; îlots cristallins.[73,91]*

Concernant la conduction le long d'une fibre hétérogène comprenant des sections en séries de grandes et faibles conductivités, l'expression de la résistivité électrique s'écrit alors :

$$\sigma(T)^{-1} = \rho(T) = \sum_i f_i \rho_i(T)$$

où le facteur géométrique s'exprime :

$$f_i = \frac{L_i A}{L A_i}$$

L et A sont respectivement la longueur et la section de l'échantillon caractérisé, et L_i et A_i sont les longueurs et sections des phases de conductivité σ_i pour les différentes régions de la fibre. Pour des polymères de morphologies autres que fibrillaire, différents modèles basés sur le même raisonnement ont été établis : ils consistent en la traversée par les charges de zones de différentes conductivités. Pour un matériau possédant des zones métalliques relativement vastes séparées par de fines barrières isolantes, A. B. Kaiser[28,96] propose une combinaison de conduction anisotrope quasi-1D et d'effet tunnel assisté par phonons s'exprimant de la forme :

$$\sigma(T)^{-1} = \rho(T) = f_1 \rho_m \exp\left(\frac{-T_m}{T}\right) + f_2 \rho_t \exp\left(\frac{T_t}{T + T_S}\right)$$

La conductivité par effet tunnel augmente avec la température tandis que la conductivité de type métallique diminue, ce modèle rend donc compte d'un maximum de conductivité à une température optimale.

Lors de la présence de domaines métalliques plus petits, la contribution de conduction par effet tunnel assisté par phonons est remplacée par l'effet tunnel mésoscopique limité par l'énergie de charge électrostatique et l'expression devient[97] :

$$\sigma(T)^{-1}=\rho(T)=f_1\rho_m\exp\left(\frac{-T_m}{T}\right)+f_2\rho_0\exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right]$$

3 Intérêt des polymères conjugués pour la thermoélectricité

Depuis leur découverte, pléthore de polymères conjugués dopés par diverses molécules et procédés ont été caractérisés selon diverses approches : mécanique, électrique, thermique, magnétique, et cetera. Le tableau ci-dessous regroupe quelques formulations de polymères conjugués accompagnées des propriétés thermoélectriques associées.

Polymère	Dopant	Conductivité électrique S/cm	Coefficient Seebeck µV/K	Conductivité thermique W/m K	Facteur de puissance W/m K²	ZT
Polyacetylene	Iode	200000				
Polyacétylène	Iode	7000	17		2,00E-04	
Polyacétylène	MoCl5	9580	11,4		1,20E-04	
Polyacétylène	FeCl3	28500				
Polyacétylène	ZrCl5	4990				
Polycarbazole	FeCl3	160	70		1,90E-05	
Polypyrrole	Benzènesulfonate	120	5		3,00E-07	
Polypyrrole	Cl04-	120	10		1,20E-06	
Polypyrrole	BF4-	126	6		4,50E-07	
Polypyrrole	PppTS	28	20			
Polypyrrole	PF6	150	7		7,00E-07	
P3HT	NOPF6	1	25		1,40E-07	
P3HT	Fetf	75	50	0,2	2,00E-05	
P3HT	AgClO4	18	61	0,8	7,00E-06	0,0026
Polyaniline	CSA	5,00E-04	21	0,6	1e-2 (40 K)	0,77 (40 K)
Polyaniline	HCl	0,03	36			
Polyaniline	HCl	32	-1			
Polyaniline	Iode	1,00E-02	55			
PEDOT	Tos	4500				
PEDOT	FeCl3	2000				
PEDOT nanowire	FeCl3	8797				
PEDOT	Cl04-	753	9	0,35		
PEDOT	Cl04-	230	35	0,35		
PEDOT	PF6	1000	11	0,22		
PEDOT	PF6	312	34	0,22		
PEDOT	BTFMSI	2074	14	0,19		
PEDOT	BTFMSI	708	42	0,19	1,47E-04	0,22
PEDOT	-	123	24		7,15E-06	
PEDOT-PSS	DMSO + EG	880	73	0,3	4,69E-04	0,42
PEDOT-PSS	EG + EG	885	63	0,3	3,51E-04	0,28
PEDOT-PSS	Sorbitol	722	10		7,26E-06	
PEDOT-PSS	HCOOH	1900	21	0,2	8,06E-05	0,32
PEDOT-PSS	CH3OH	1300	21	0,2	5,80E-05	0,25
PEDOT-PSS	H2SO4	3065				
PEDOT-PSS	H2SO4	4380				
PEDOT-PSS	H2SO4	4839	10	0,2	5,19E-05	0,08

TAB. *2.2 : Performances thermoélectriques de polymères conjugués.*[98]

On remarque dans le tableau 2.2 que l'intérêt porté par la communauté de la thermoélectricité sur les polymères conjugués conducteurs est justifié par l'association de potentielle forte conductivité électrique et de faible conductivité thermique, caractéristiques intéressantes s'approchant du concept d'*electronic crystal & phonon glass* évoqué dans le chapitre 1. Le coefficient Seebeck quant à lui semble relativement modulable à travers les effets de dopages primaire et secondaire grâce auxquels un facteur de mérite ZT record de 0,25 a été atteint pour le PEDOT-Tos réduit après sa synthèse à 22 % par l'agent réducteur TDAE.[99] On retrouve encore un ZT supérieur valant 0,4 pour le PEDOT-PSS traité au DMSO.[22]

4 Polymères étudiés dans le cadre de cette thèse

Comme il vient d'être illustré, la versatilité des propriétés attrayantes des polymères conjugués en fonction des dopages primaire et secondaire motive la recherche de nouvelles structures, la modulation de leurs dopages ainsi que la compréhension de l'origine des phénomènes de transport et leur nature exacte. C'est dans ce contexte que trois polymères conjugués (dont les acronymes seront développés dans les parties dédiées) ont été étudié durant ces travaux de thèse : le PEDOT, dopé au PSS ou plus généralement dans cette thèse au Tos, le C_{12}-PBTTT dopé au F_6TCNNQ et la PANI dopée au CSA. Loin d'être exhaustive, la présentation du PEDOT principalement étudié (pour des raisons historiques d'élaboration, d'abord associé par dopage au PSS puis au Tos) sera tout d'abord développée en évoquant sa polymérisation et diverses caractérisations physico-chimiques ayant permis de vérifier la pureté des produits de synthèse qui seront présentés ; et enfin ses propriétés de transport où seront incluses celles d'autres polymères conjugués à titre comparatif. Une brève présentation des deux autres polymères (C_{12}-PBTTT et PANI) viendra conclure ce chapitre accompagnée de mesures réalisées en marge de l'axe principal de recherche de cette thèse n'occasionnant pas la rédaction d'un chapitre exclusif. Les principes des techniques de mesures employées pour ces quelques caractérisations physiques seront développés dans le chapitre 3.

4.1 PEDOT-PSS[100]

Le poly(2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxane-5,7-diyl) ou poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) est l'un des polymères conjugués les plus étudiés en raison de l'attrait que suscitent ses propriétés physiques et son apparente simplicité de synthèse chimique. Il est transparent, conducteur et relativement stable à l'état oxydé. Son seul inconvénient est son insolubilité toutefois partiellement contournable lorsqu'il est dopé par le poly(styrène sulfonate) (PSS). À l'état neutre le PEDOT possède une bande interdite comprise entre 1,5 et 1,6 eV qui peut diminuer jusqu'à devenir inférieure à 1 eV lors de certains forts dopages. Des charges positives pouvant circuler le long de ses chaînes lorsqu'il est dopé, cette propriété en fait un semi-conducteur de type p. Le PEDOT (couplé au PSS par exemple, dont la structure chimique est représentée figure 2.16) est donc fréquemment intégré à de nombreuses applications comme les dispositifs électrochromes, les revêtements antistatiques, les modules photovoltaïques, les dispositifs électroluminescants, les capteurs ou actionneurs, les condensateurs à électrolyte solide ainsi que les transistors à effet de champ.

La synthèse du PEDOT-PSS se fait par polymérisation oxydante de l'éthylènedioxythiophène (EDOT) par le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) dans une solution aqueuse de poly(styrène sulfonate) de sodium (Na-PSS). En fonction de la vitesse de réaction et de la concentration des précurseurs, des chaînes de longueurs et de morphologies différentes peuvent être obtenues, modulant ainsi les longueurs de conjugaison et les propriétés de transport électrique et thermoélectrique du matériau final.

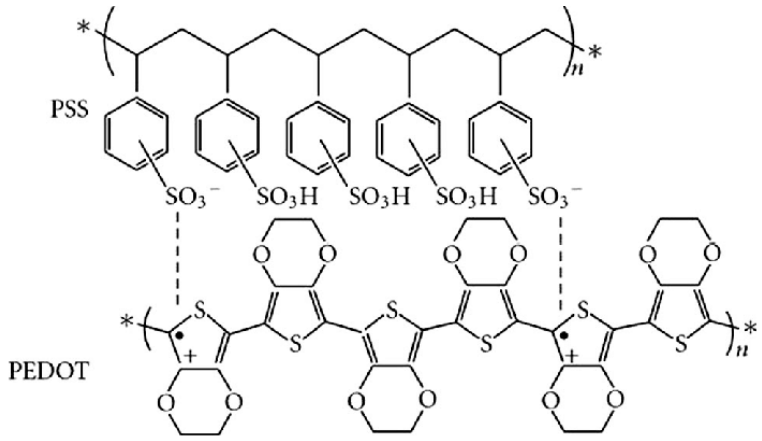


FIG. *2.16 : Structure chimique du PEDOT-PSS.*[101]

Diverses formulations de PEDOT-PSS à différents taux d'oxydation ont été étudiées dans le cadre de la thermoélectricité. Parmi la multitude d'études s'inscrivant dans cette progression, des résultats exceptionnels ont été obtenus par G. H. Kim *et al.*[22] qui rapportent un ZT à 300 K augmentant de 10^{-2} à 0,42 par dopage.[22] L'utilisation de molécules comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou l'éthylène glycol (EG) en co-solvant puis en post-traitement a permis d'aboutir à cette optimisation des propriétés thermoélectriques. En co-solvant, ces espèces ont le rôle de plastifiant sur les chaînes de PEDOT tandis qu'en post-traitement elles éliminent le PSS (isolant et amorphe) en excès. C. M. Palumbiny *et al.*[102] ont mis en évidence le rôle structurant de ces espèces dans les deux cas de figure qui ont finalement pour effet d'augmenter le taux de cristallinité du PEDOT-PSS.

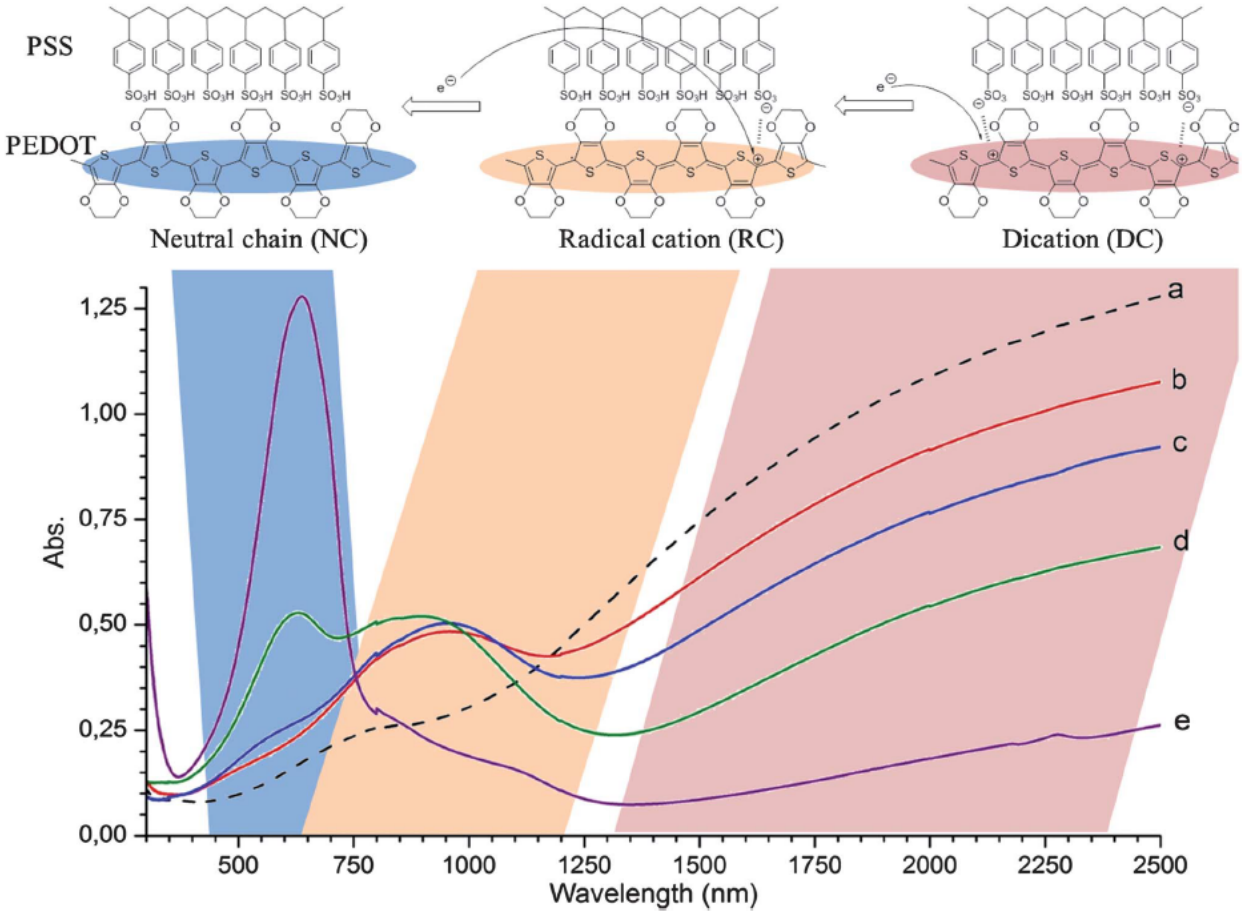


FIG. *2.17 : Spectres d'absorption de PEDOT-PSS ayant été exposés à différents réducteurs : (a) après synthèse, (b) $Na_2S_2O_3$, (c) Na_2SO_3, (d) $NaBH_4$, et (e) TDAE.*[103]

La figure 2.17 représente les spectres *UV-Vis-NIR* de films de PEDOT-PSS obtenus après synthèse ou réduits avec divers agents chimiques. Un code couleur associant les structures électrochimiques aux bandes visibles en spectroscopie permet de constater explicitement l'efficacité des agents réducteurs utilisés : la bande sortant entre 500 et 600 nm émane des transitions électroniques de la chaîne neutre ; la bande sortant entre 700 et 1250 nm émane des transitions électroniques dues à la présence d'un radical cation ; la bande sortant au-delà de 1300 nm émane quant à elle des transitions électroniques d'un dication. On peut alors classer ces dédopants par ordre croissant d'efficacité sur le PEDOT-PSS : $Na_2S_2O_3 < Na_2SO_3 < NaBH_4 <$ TDAE.

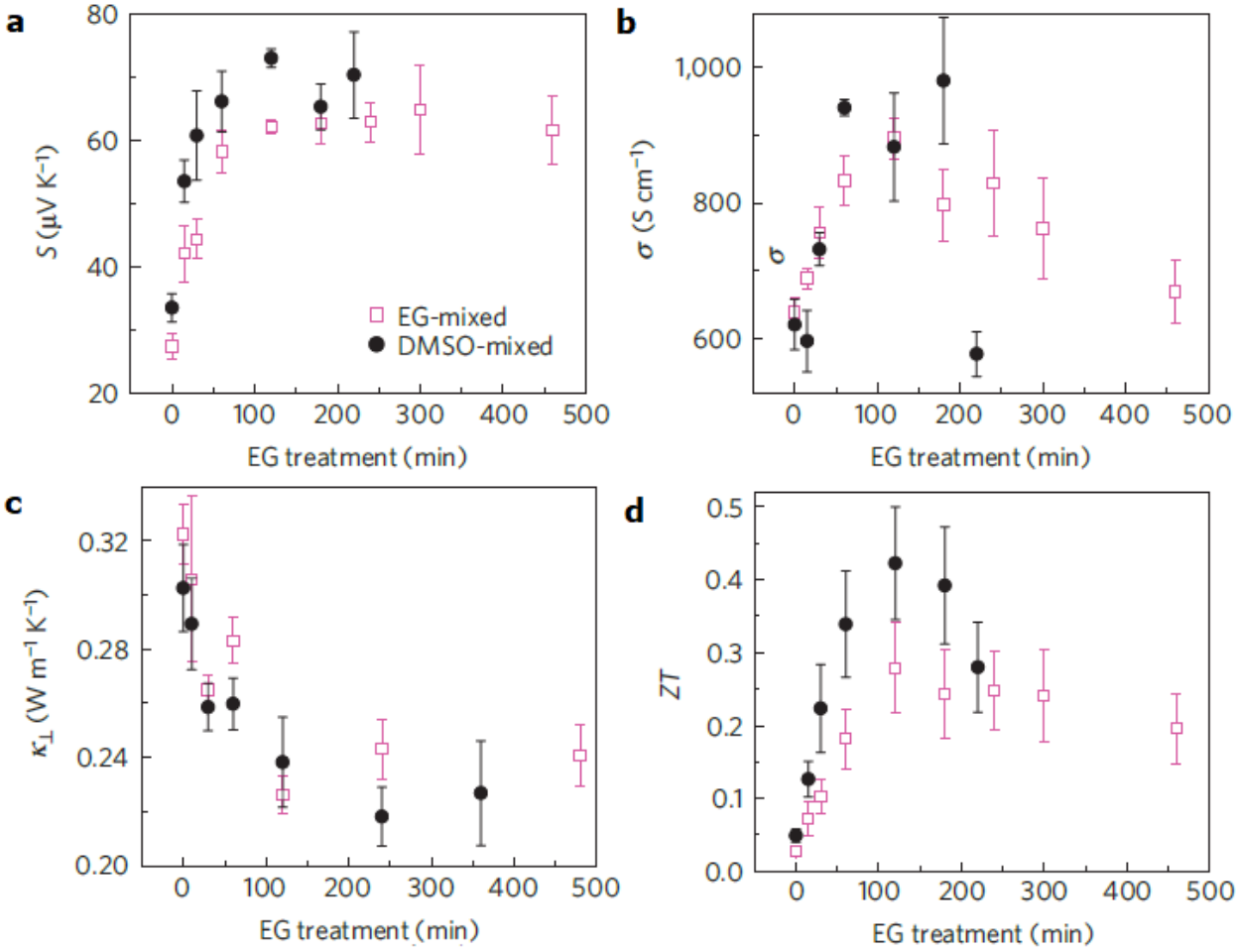


FIG. *2.18 : (a) Coefficient Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique et (d) facteur de mérite de PEDOT-PSS traités à l'EG pour des synthèses en présence d'EG ou de DMSO.*[22]

La figure 2.18 représente l'évolution des propriétés thermoélectriques du PEDOT-PSS selon son temps d'exposition à l'éthylène glycol ; exposition qui a pour effet d'améliorer son coefficient Seebeck et sa conductivité électrique ainsi que de diminuer sa conductivité thermique. Le facteur de mérite s'en voit alors amélioré généralement et plus particulièrement pour une exposition d'un temps optimal de cent-vingt minutes pour lequel on obtient un facteur de mérite ZT = 0,4.

D'autre part, des études en simulation numérique réalisées par A. de Izarra *et al.*[161] indiquent une amélioration des performances électriques en présence de liquides ioniques. Le PSS (isolant) forme une capsule autour des grains de PEDOT dopé (conducteur). L'échange ionique se produisant entre le liquide ionique et le PSS pourrait partiellement découpler ce dernier du PEDOT et conduire à l'expansion des domaines conducteurs qui présentent une très forte conductivité électrique.

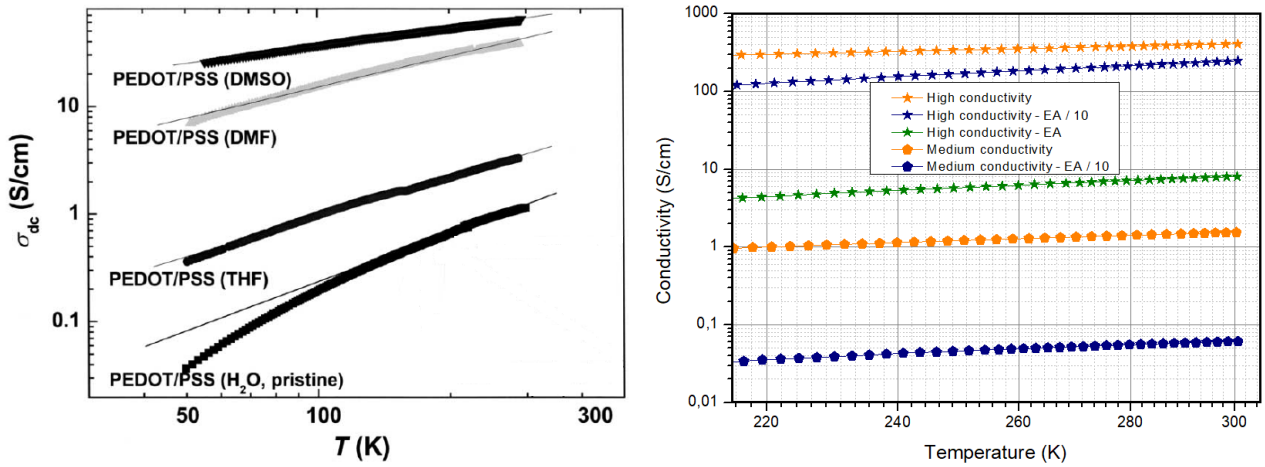


FIG. *2.19 : Dépendances en température de la conductivité électrique d'échantillons de PEDOT-PSS ayant subis différents traitements chimiques : DMSO, DMF ou THF issus de la littérature[104] (à gauche). Dépendances en température de la conductivité électrique de différents PEDOT-PSS commerciaux traités à l'éthanolamine mesurés au GREMAN durant cette thèse (à droite).*

Les premières mesures thermoélectriques en température sur des échantillons de PEDOT-PSS réalisées par J. Y. Kim *et al.*[104] reportées figure 2.19 de gauche montrent un mécanisme de conduction en *Mott's Variable Range Hopping* 1D. Ce type de comportement est également adopté lors d'une conduction électronique de type métal granulaire. Des mesures de transport électrique et thermoélectrique ont été réalisées durant cette thèse sur des films de PEDOT-PSS commerciaux avec l'option TTO du PPMS®. Les suspensions de PEDOT-PSS *high conductivity* et *medium conductivity* fabriquées par Sigma-Aldrich™ ont été étalées par *spin-coating* à une vitesse de 200 rpm pendant 30 s (accélération : 40 rpm.s^{-1}) sur des substrats de verre de manière à obtenir des films d'une épaisseur micrométrique mesurée précisément en profilométrie. Ces films ont ensuite subi des traitements réducteurs assurés par des solutions à base d'éthanolamine pure ou diluée dix fois en volume dans l'éthanol ayant pour objectif de diminuer le taux d'oxydation du polymère. Ce procédé permet d'obtenir des films de conductivité électrique variant de 0,06 à 300 S.cm^{-1} dont les valeurs sont reportées figure 2.19 de droite. La modélisation du transport électrique caractérisé sur cinq films permet de retrouver un comportement de métal granulaire analogue au *Mott's VRH 1D* sur une gamme de température allant de 220 à 300 K.

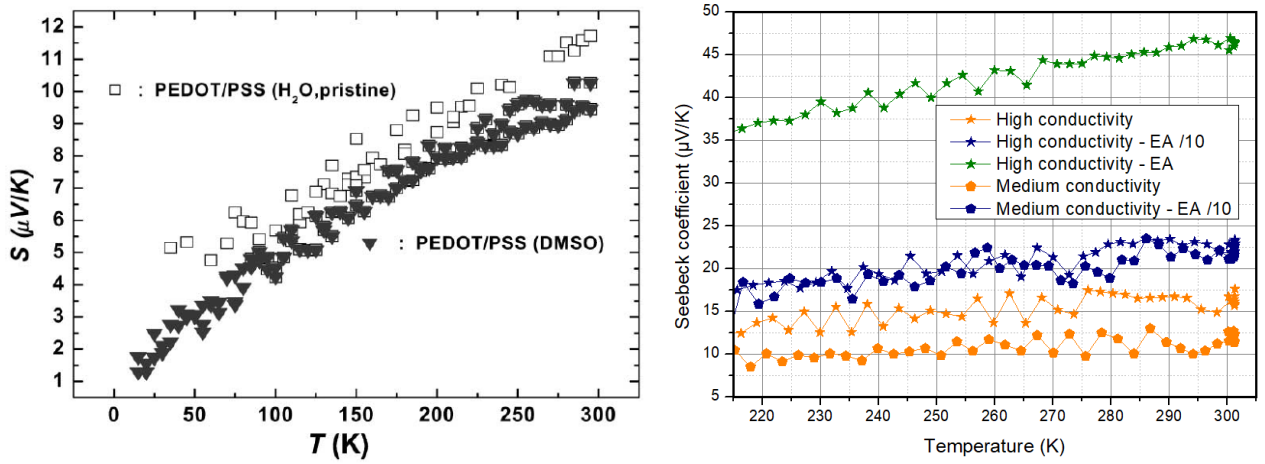


FIG. *2.20 : Dépendance en température du coefficient Seebeck pour des échantillons de PEDOT-PSS en présence ou en absence de DMSO[104] (à gauche). Dépendances en température du coefficient Seebeck de différents PEDOT-PSS commerciaux traités à l'éthanolamine mesurés au GREMAN durant cette thèse (à droite).*

Les premières mesures en température sur des échantillons de PEDOT-PSS réalisées par J. Y. Kim *et al.*[104] reportées figure 2.20 de gauche montrent un coefficient Seebeck linéaire en température apparenté à un comportement métallique. On observe un comportement de même nature sur les coefficients Seebeck mesurés au GREMAN durant cette thèse reportées figure 2.20 de droite. Les traitements chimiques "EA" et "EA /10" ont pour effet d'abaisser le taux d'oxydation du PEDOT. On remarque une augmentation du coefficient Seebeck lors de l'abaissement du taux d'oxydation du polymère tout en conservant un comportement de type métallique.

Ces mesures de conductivité électrique et de coefficient Seebeck indiquent d'ores et déjà un matériau du type métal granulaire pour le PEDOT-PSS. Cette observation sera éprouvée sur des films de PEDOT-Tos dans le chapitre 5.

4.2 PEDOT-Tos

4.2.1 Synthèse

Le PEDOT, dont une voie de synthèse a été développée dans la partie précédente, peut aussi être obtenu par couplage de molécules d'EDOT dihalogénées *via* un métal de transition ou en polymérisation oxydante de l'EDOT par des complexes de fer (III) ; l'oxydant le plus classique étant le chlorure de fer ($FeCl_3$) pour bon nombre de polymères conjugués. De part la présence du pont dioxyéthylène en position 3- et 4- de l'unité thiophène, la polymérisation de l'EDOT ne peut se faire que par les positions 2- et 5- et contrairement à son homologue de première génération (le polythiophène) il n'est pas nécessaire pour le PEDOT de contrôler la régiorégularité des couplages.

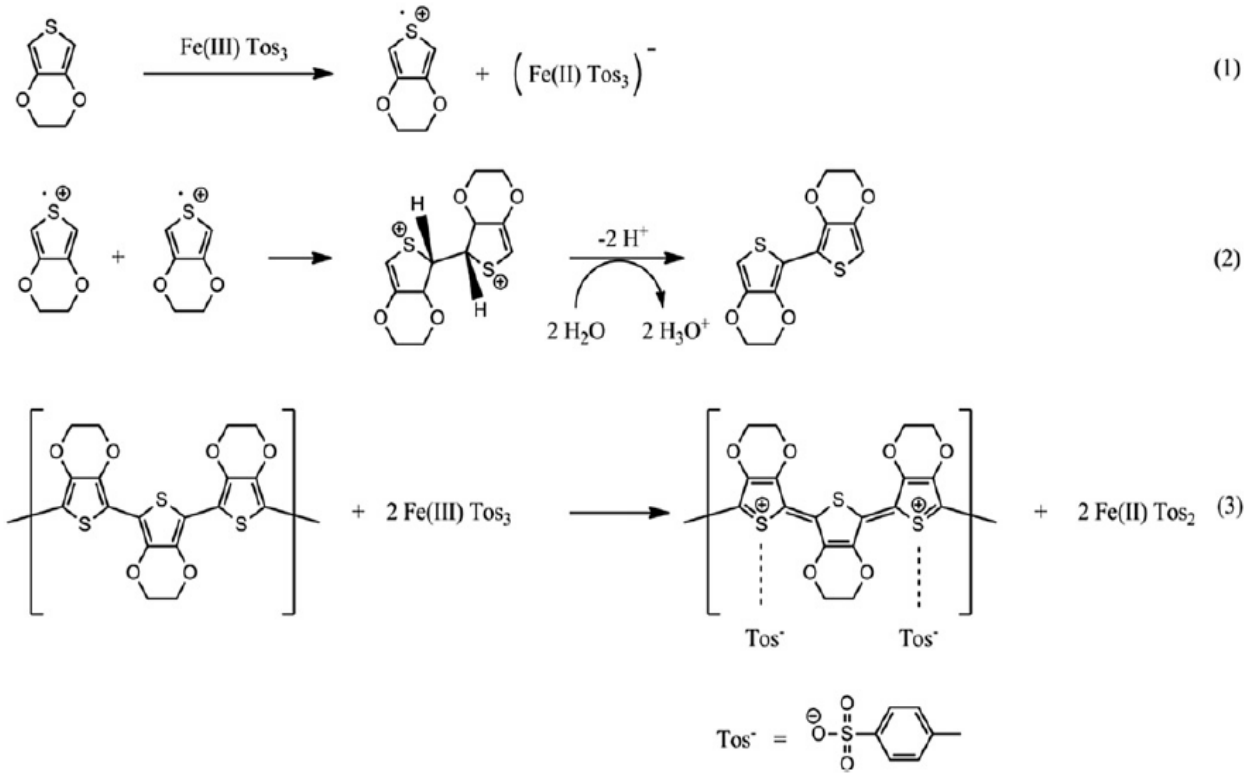


FIG. *2.21 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation de l'EDOT en PEDOT : (1) l'EDOT est oxydé par le Fe(III) et forme un radical cation ; (2) les radicaux cations forment des dimères ensuite déprotonés ; (3) le PEDOT polymérisé est dopé et des ions tosylate s'incorporent au film en contre-ions.*[105]

Les travaux de cette thèse portant principalement sur le PEDOT dopé aux ions tosylates (Tos), la voie de synthèse privilégiée pour l'étude du PEDOT-Tos fût naturellement la polymérisation oxydante de l'EDOT par le $Fe(Tos)_3$. Le mécanisme réactionnel de cette synthèse représentée figure 2.21 est décrit par M. Mueller *et al.*[105] : l'EDOT est dans un premier temps oxydé par le fer (III) ; deux radicaux cations d'EDOT réagissent pour former un dimère qui sera déprotoné par une base présente dans le milieu réactionnel (rôle joué par l'eau sur le schéma réactionnel) ; par répétition de ce processus, des chaînes de PEDOT se forment et les cations fer (III) oxydent les chaînes qui se dopent en anions tosylates. On note dès à présent l'intervention de l'eau dans la polymérisation dont le rôle sera présenté et analysé tout au long des sections et chapitres suivants concernant d'autres aspects des propriétés de ce matériau comme la morphologie par exemple.

Différents modes opérationnels permettent le bon déroulement du mécanisme décrit précédemment. Le PEDOT-Tos solide en poudre est par exemple obtenu lors d'une synthèse en ballon par déclenchement thermique. Les précurseurs sont généralement mélangés dans une solution à base d'alcool primaire en présence d'un inhibiteur ralentissant le procédé de polymérisation puis un chauffage permet de déclencher la polymérisation à un instant donné. D'autres méthodes décrites ci-après permettent d'obtenir ce même matériau sous forme de film.

Deux techniques peuvent mener à l'obtention de films minces de PEDOT-Tos :
- La polymérisation en *spin-coating* est la technique la plus citée dans la littérature : une solution alcoolique (méthanol, éthanol, butanol)[106] contenant le monomère, l'oxydant (tosylate de fer, chlorure de fer ou pentachlorure d'antimoine)[7,107,108] ainsi qu'un inhibiteur (pyridine, imidazole ou *N*-méthyl-2-pyrrolidone)[7,109,110] est étalée par centrifugation à la surface d'un substrat. L'évaporation de l'inhibiteur par chauffage permet de déclencher la polymérisation et mène à l'obtention d'un film du polymère dont l'épaisseur est fonction de la vitesse de rotation lors de l'étalement.
- La polymérisation en phase vapeur (*VPP*) est également assez répandue : l'oxydant est déposé par *spin-coating* sur un substrat, lequel est ensuite suspendu dans une enceinte dont l'hygrométrie, la pression et la température sont contrôlés précisément. Le monomère en phase gazeuse est enfin amené au contact de l'oxydant par évaporation lente. La polymérisation se produit lors de la condensation du monomère à la surface de la couche oxydante.

L'optimisation de la synthèse et le contrôle des dopages résident en la modulation des différents paramètres sous-jacents aux protocoles décrits précédemment : variation des proportions relatives des réactifs, choix du solvant principal, inhibiteurs, addition de solvant organique polaire, composition de l'atmosphère de réaction, température, pression, hygrométrie et enfin procédés de lavage et de séchage du matériau final. La modification de ces paramètres entraînent des variations de dopage primaire et secondaire. Dans l'étude qui sera présentée au chapitre 4, une synthèse optimale permet d'obtenir un film ayant une conductivité de 575 $S.cm^{-1}$ à 300 K pour un dopage estimé à ~35 %. Des traitements physico-chimiques en post-synthèse modifient le dopage primaire et/ou secondaire et engendrent des modifications de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique. Il n'est donc pas surprenant de trouver dans la littérature des valeurs de conductivité électrique allant par exemple de quelques dizaines à plusieurs milliers de $S.cm^{-1}$ pour des matériaux de composition chimique identique. De cette manière, il est permis par de multiples moyens de dresser des études systématiques afin de déterminer le réel impact des paramètres physico-chimiques sur la nature du matériau final et l'incidence de cette dernière sur ses propriétés physiques. Le tableau 2.3 compile les résultats d'une étude[112] de l'effet d'additifs dans le mélange réactionnel précédent la polymérisation du PEDOT-Tos en butanol sous forme de film. On y remarque une augmentation conjointe de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck et de la mobilité électronique manifestement corrélés à la cristallinité du matériau elle-même conditionnée par l'ajout de toluène, d'éthylène glycol, de diméthylformamide, de diméthylsulfoxyderidine ou encore de pyridine.

Additives	σ [S/cm]	S [µV/K]	μ x 10^{-4} [cm^2/Vs]	Relative crystallinity
No additive (Pristine)	230 ± 10	32.0 ± 5	2.4 ± 0.1	0.21
Toluene (Tol)	300 ± 10	32.6 ± 5	3.2 ± 0.3	0.33
Ethylene Glycol (EG)	355 ± 10	34.0 ± 5	3.6 ± 0.2	0.39
Dimethylformamide (DMF)	640 ± 10	35.1 ± 5	6.6 ± 0.4	0.42
Dimethylsulfoxide (DMSO)	605 ± 15	32.2 ± 5	6.5 ± 0.5	0.41
Pyridine (Pyr)	580 ± 20	40.0 ± 2	6.9 ± 0.3	0.56
Pyr + Tol	600 ± 20	40.5 ± 2	7.0 ± 0.3	0.58
Pyr + EG	890 ± 70	42.2 ± 5	9.8 ± 0.2	0.56
Pyr + DMF	1225 ± 40	44.0 ± 3	12.8 ± 0.9	0.99
Pyr + DMSO	1220 ± 30	44.0 ± 2	12.4 ± 1	1

TAB. *2.3 : Modulation des propriétés thermoélectriques par ajout de co-solvants.*[112]

De nombreuses caractérisations physico-chimiques du PEDOT-Tos sont entérinées dans la littérature. Certaines d'entre elles, utilisées dans le cadre de cette thèse sont développées ci-après. Les parties suivantes relatent une liste non exhaustive de différentes caractérisations physico-chimiques notables du PEDOT-Tos qui seront employées comme références dans la suite de cette étude.

4.2.2 Caractérisations physico-chimiques

Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer les fonctions et liaisons chimiques en présences dans un échantillons.

Dans le cas du PEDOT-Tos, sont attendues les bandes des liaisons et fonctions suivantes :
1720-1666 cm^{-1}, 1561-1545 cm^{-1}, 1532-1510 cm^{-1}: étirement asymétrique C_{α}=C_{β} dans le cycle thiophène,
1468 cm^{-1}, 1415-1430 cm^{-1} : vibration C_{α}=C_{β},
1371-1363 cm^{-1} : étirement C_{β}-C_{β} et C_{α}-C_{α} à l'intérieur des cycles aromatiques thiophène,
1269-1248 cm^{-1} : vibration asymétrique S=O de l'ion tosyle,
1160-1151 cm^{-1}, 1119-1117 cm^{-1}, 1060-1072 cm^{-1} : étirement, vibration et déformation C-O-C caractéristiques du pont éthylène glycol,
1034 cm^{-1} : vibration symétrique S=O de l'ion tosyle,
1012 cm^{-1} : vibration du soufre dans l'ion tosyle,
993 cm^{-1} : étirement et déformation des liaisons C-S-C du thiophène,
946 cm^{-1}, 923 cm^{-1} : étirement des liaisons C-O-C,
862 cm^{-1} : étirement et déformation des liaisons C-S-C du thiophène.

La figure 2.22 de gauche représente la transmittance du PEDOT dopé selon trois rapports oxydant/monomère ($FeCl_3$ /EDOT) lors de la polymérisation. La figure 2.22 de droite représente la transmittance de films de PEDOT-Tos exposés à diverses solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. On remarque sur ces deux graphiques de la figure 2.22 des variations

d'intensité de pics discrètes malgré des conditions de synthèse très différentes ou des traitements chimiques extrêmement disparates : de l'acide chlorhydrique à l'hydroxyde de sodium.

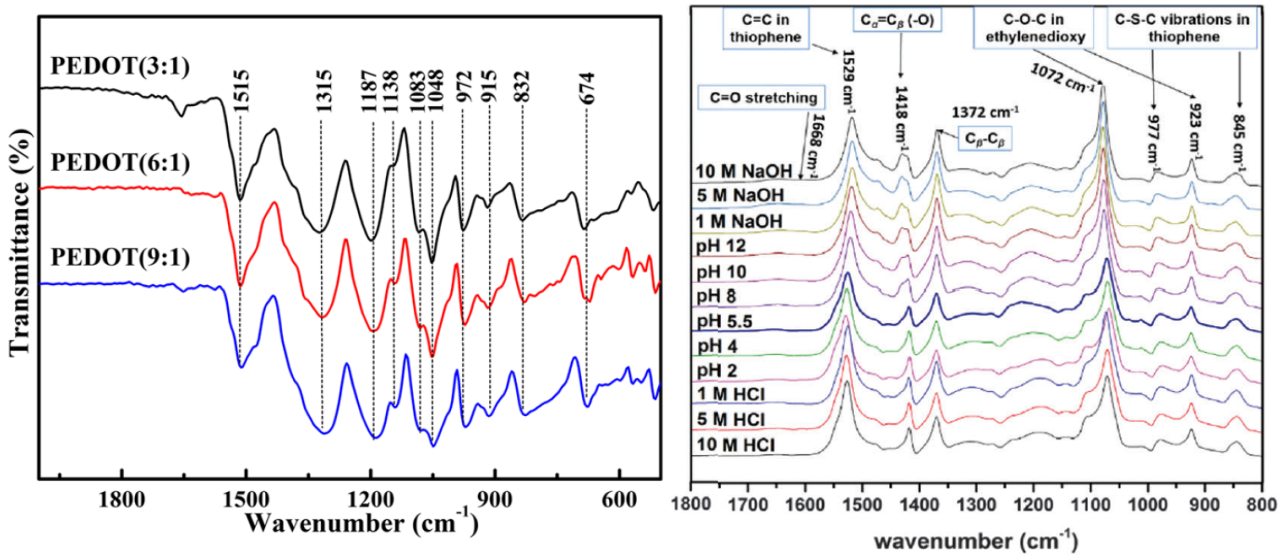


FIG. *2.22 : Spectres infrarouges de PEDOT pour des synthèses selon différentes proportions d'oxydants chlorés*[113] *(à gauche) ; et spectres IR de PEDOT-Tos pour différentes expositions à des acides (HCl) ou des bases*[114] *(NaOH) (à droite).*

La figure 2.23 représente un suivi infrarouge de l'absorbance du PEDOT au cours de sa polymérisation par voie électrochimique. On note naturellement une intensification du signal au cours de la polymérisation révélatrice de l'augmentation de la quantité de matière de PEDOT ainsi produit. La figure 2.23 de droite est un agrandissement de la zone la plus intéressante du spectre, regroupant l'intégralité des fonctions chimiques du PEDOT-Tos ; c'est sur cette gamme que seront donc caractérisés les échantillons synthétisés dans le cadre de cette thèse.

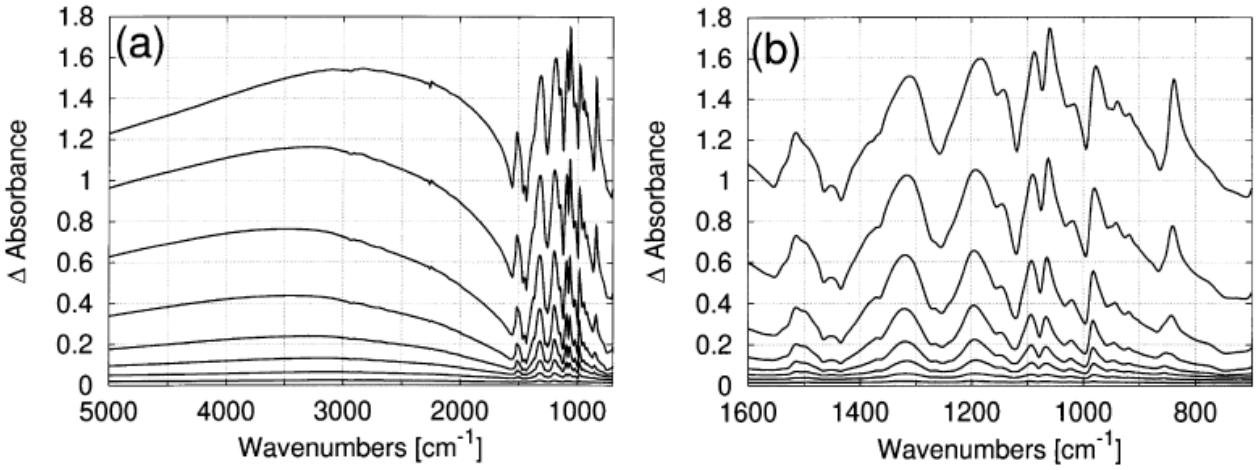


FIG. *2.23 : Spectres IR de PEDOT-Tos pour différents dopages obtenus par voie électrochimique.*[115]

La figure 2.24 regroupe deux études d'observation dans l'infrarouge du PEDOT ayant tendance à distinguer le spectre résultant du monomère seul de celui du polymère conjugué formé. De cette façon, on note de part et d'autre des pics plus fins lorsque l'on est en présence du monomère tandis que ces derniers s'élargissent nettement lors de la formation du polymère. Cette observation pourrait permettre de détecter la persistance de monomères qui n'auraient pas réagi ou d'estimer qualitativement les degrés de polymérisation relatifs entre échantillons.

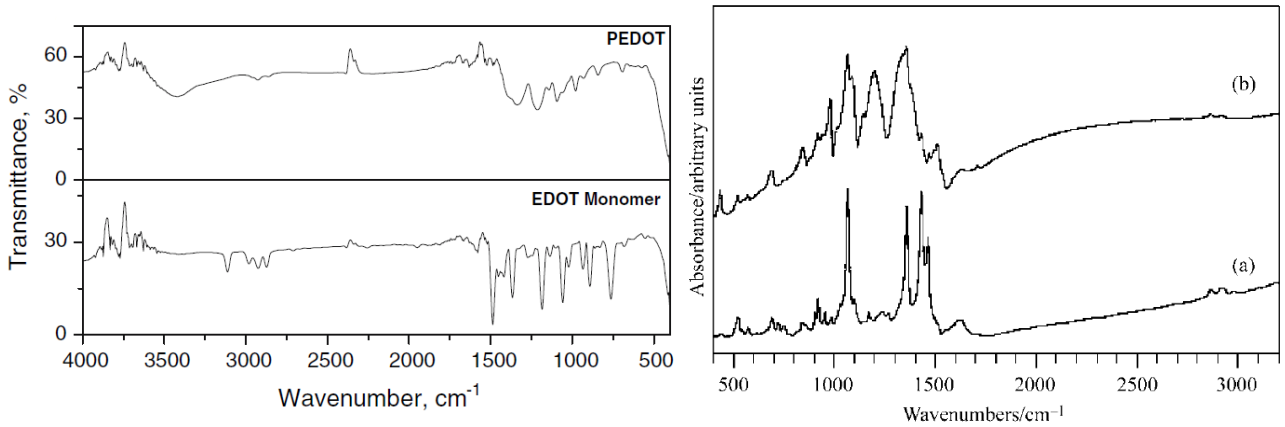


FIG. *2.24 : Spectres infrarouges du polymère PEDOT et du monomère EDOT (à gauche).*[116] *Spectres IR d'oligomères EDOT (a) et de PEDOT polymérisé au $FeCl_3$ et partiellement dédopé à l'ammoniaque 2 M (b) (à droite).*[117]

Ces diverses sources bibliographiques permettront de juger de la qualité et de la pureté chimique des échantillons de PEDOT-Tos synthétisés dont les caractérisations figurent dans le chapitre 4.

Spectroscopie *UV-Vis-NIR*

La spectroscopie *UV-Vis-NIR* permet d'estimer qualitativement le taux d'oxydation d'un polymère conjugué. Dans le cas du PEDOT-Tos, les bandes d'absorption permettent de révéler différentes formes ioniques dépendantes du taux d'oxydation. Plusieurs bandes apparaissent donc de cette manière : une bande résultante de la contribution des chaînes neutres (~ 600 nm) lorsque le PEDOT est réduit ainsi que des bandes polaroniques (~ 800 nm) et bipolaroniques (>1000 nm) lorsque le PEDOT est oxydé.

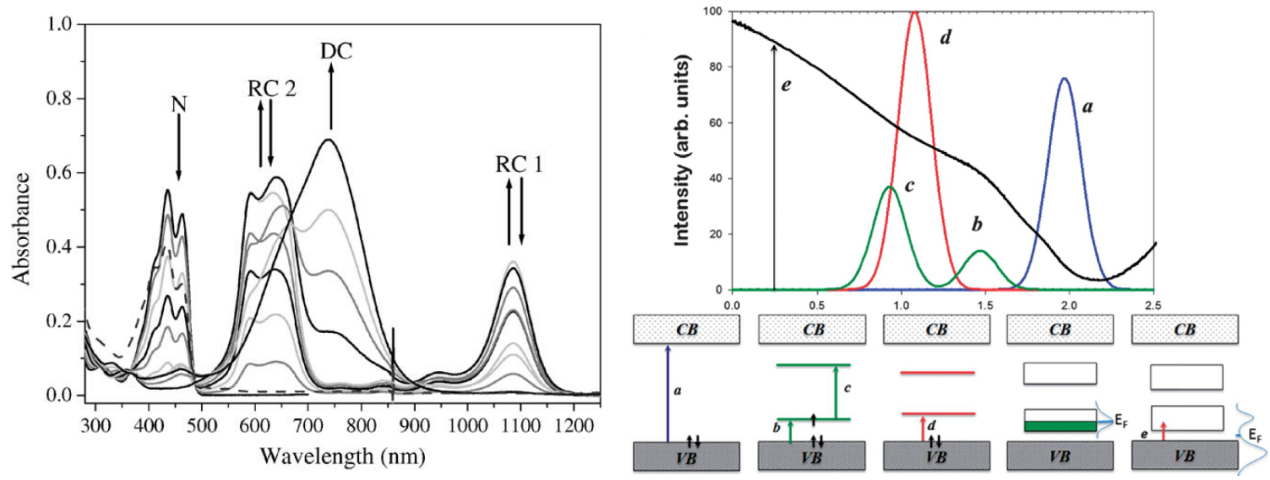


FIG. *2.25 : Spectres UV-Vis-NIR de PEDOT à différents taux d'oxydation mesurés*[118] *(à gauche) et simulés*[119] *(à droite).*

La figure 2.25 de gauche représente les bandes d'absorption des différentes formes ioniques d'un trimère de PEDOT pouvant être observées en spectroscopie *UV-Vis-NIR (à gauche)* ou simulées (à droite). Quatre zones indexées apparaissent : la bande notée N correspond à la contribution des chaînes neutres du polymère ; les deux bandes notées RC1 et RC2 correspondent aux polarons ou autrement appelés cations radicaux ; la bande notée DC correspond aux bipolarons

autrement appelés dications. Lors d'une mesure sur un matériau contenant des chaînes plus grandes, les bandes sont décalées vers le rouge (grandes longueurs d'ondes) : en effet, une augmentation de la longueur de conjugaison entraîne une diminution du *gap*. Cette méthode permet une évaluation quantitative de la largeur de bande interdite d'un matériau donné et une estimation qualitative du taux de dopage d'un polymère.

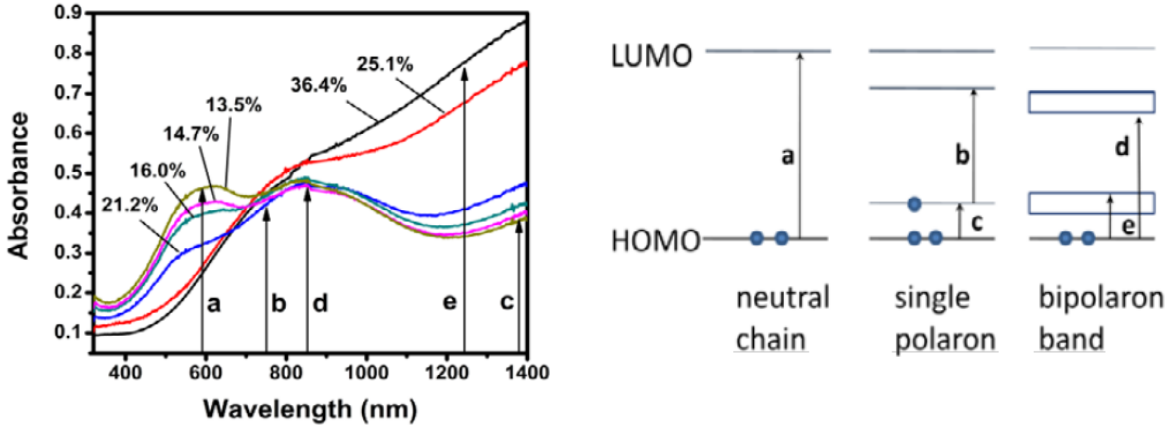


FIG. *2.26 : Spectres UV-Vis-NIR de PEDOT-Tos à différents taux d'oxydation (à gauche). Schéma des transitions électroniques responsables de l'apparition des bandes (à droite).*[7]

La figure 2.26, tirée des informations supplémentaires de O. Bubnova *et al.*[7] représente les bandes d'absorption précédemment décrites pour six films minces de PEDOT-Tos dont le taux d'oxydation a été modulé par réduction aux vapeurs de TDAE auxquelles sont indexées les transitions électroniques concernées.

Spectrométrie photoélectronique X

Les mesures *XPS* permettent l'évaluation quantitative du taux de dopage à la surface du polymère. Dans le cas du PEDOT-Tos, une focalisation sur le signal du doublet du soufre permet de déterminer le rapport entre les atomes de soufre situés sur le cycle thiophène du PEDOT (163-166 eV) et les atomes de soufre des contre-ions dopants du Tos (166-170 eV) présents dans le matériau.

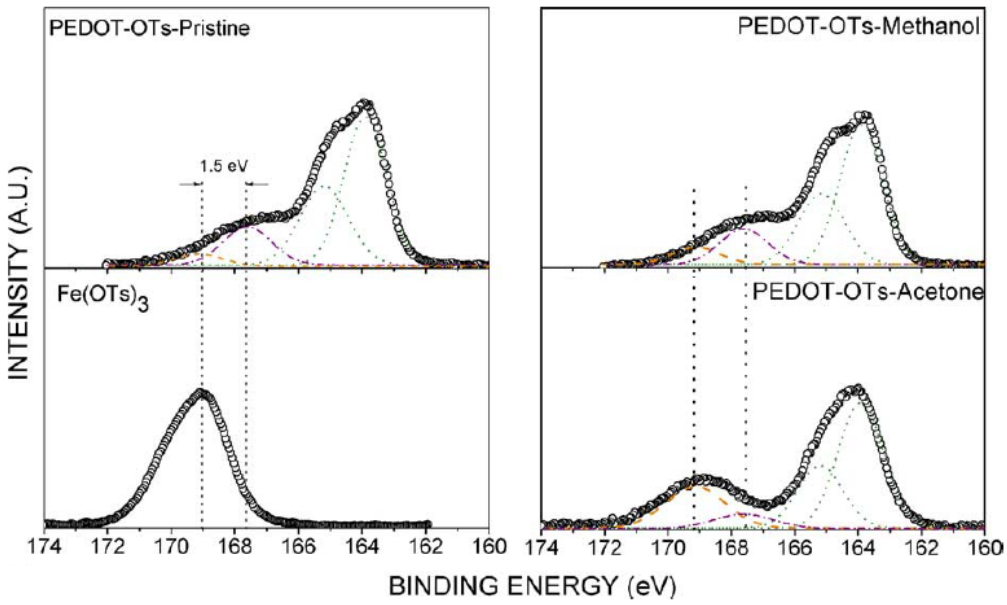


FIG. *2.27 : Spectres XPS du $Fe(Tos)_3$ et de PEDOT synthétisés dans différents solvants : butanol, méthanol ou acétone.*[106]

Les figures 2.27 et 2.28 représentent respectivement les spectres *XPS* d'échantillons de PEDOT-Tos synthétisés dans différents solvants et selon différents taux de fer dans le milieu réactionnel. On observe dans chacune de ces situations des variations conséquentes sur l'allure des spectres permettant d'estimer quantitativement le taux de dopage du polymère à travers le dénombrement de l'origine des atomes de soufre en présence. L'étude portant sur le choix du solvant représentée figure 2.27 indique que le PEDOT-Tos synthétisé dans un milieu à base d'acétone possède un dopage de 6 % tandis que l'on a un dopage optimal de 20 % pour une synthèse en butanol. Ce résultat signifie qu'une large fraction du tosylate de fer en solution n'est pas impliquée dans le dopage lorsque la polymérisation se déroule en milieu cétone, faisant de ce solvant un mauvais milieu réactionnel en raison de la trop faible dissociation ionique que ce dernier permet. En milieu alcool, la dissociation du Fe^{3+} et du Tos^- est favorisée par la formation de liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène du groupe sulfonate et la fonction alcool du solvant permettant un bon dopage en raison de la disponibilité des contre-ions dopants en solution. La seconde étude représentée figure 2.28 propose de suivre le taux d'oxydation du PEDOT-Tos en fonction du rapport oxydant/monomère pour des polymérisations réalisées dans un milieu à base de butanol. Il apparaît que l'augmentation de ce rapport engendre une hausse du dopage du polymère obtenu pour des concentrations en masse du tosylate de fer croissantes de 1 à 80 %. On note également un accroissement de la taille des particules de polymère formé de 50 à 300 nm.[120]

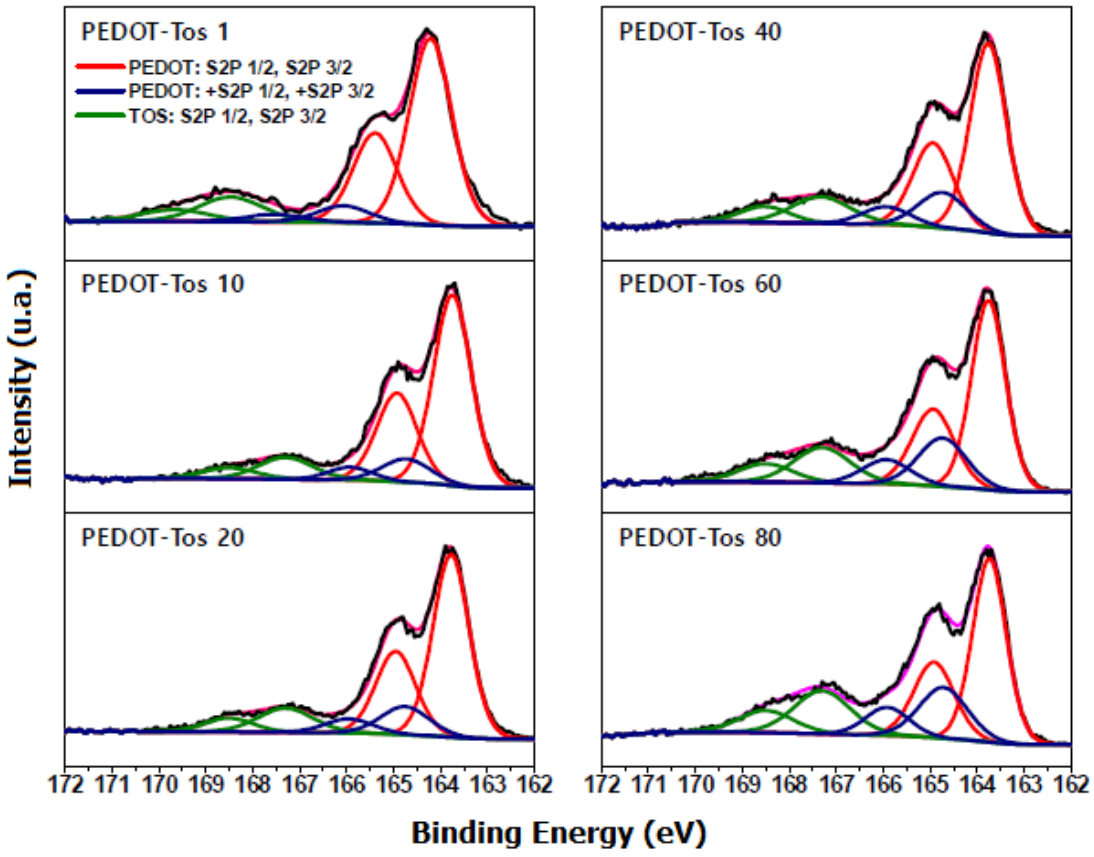


FIG. *2.28 : Spectres XPS de PEDOT-Tos à différents taux d'oxydation.*[120]

Un étalonnage a été établi par O. Bubnova *et al*.[7] entre mesures *XPS* et mesures *UV-Vis-NIR* de manière à estimer plus efficacement le taux de dopage à partir de mesures *UV-Vis-NIR* moins chronophages et énergivores que les mesures *XPS*. Les spectres *XPS* et *UV-Vis-NIR* de cette méthode sont répertoriés figure 2.29 pour cinq taux de dopage différents du PEDOT-Tos réduit au TDAE : 9 % ; 14,3 % ; 16,2 % ; 28,4 % et 36,4 % permettant de dresser la courbe d'étalonnage reliant l'absorbance à 600 nm en spectroscopie *UV-Vis-NIR* et le rapport tosylate/thiophène directement représentatif du taux d'oxydation.

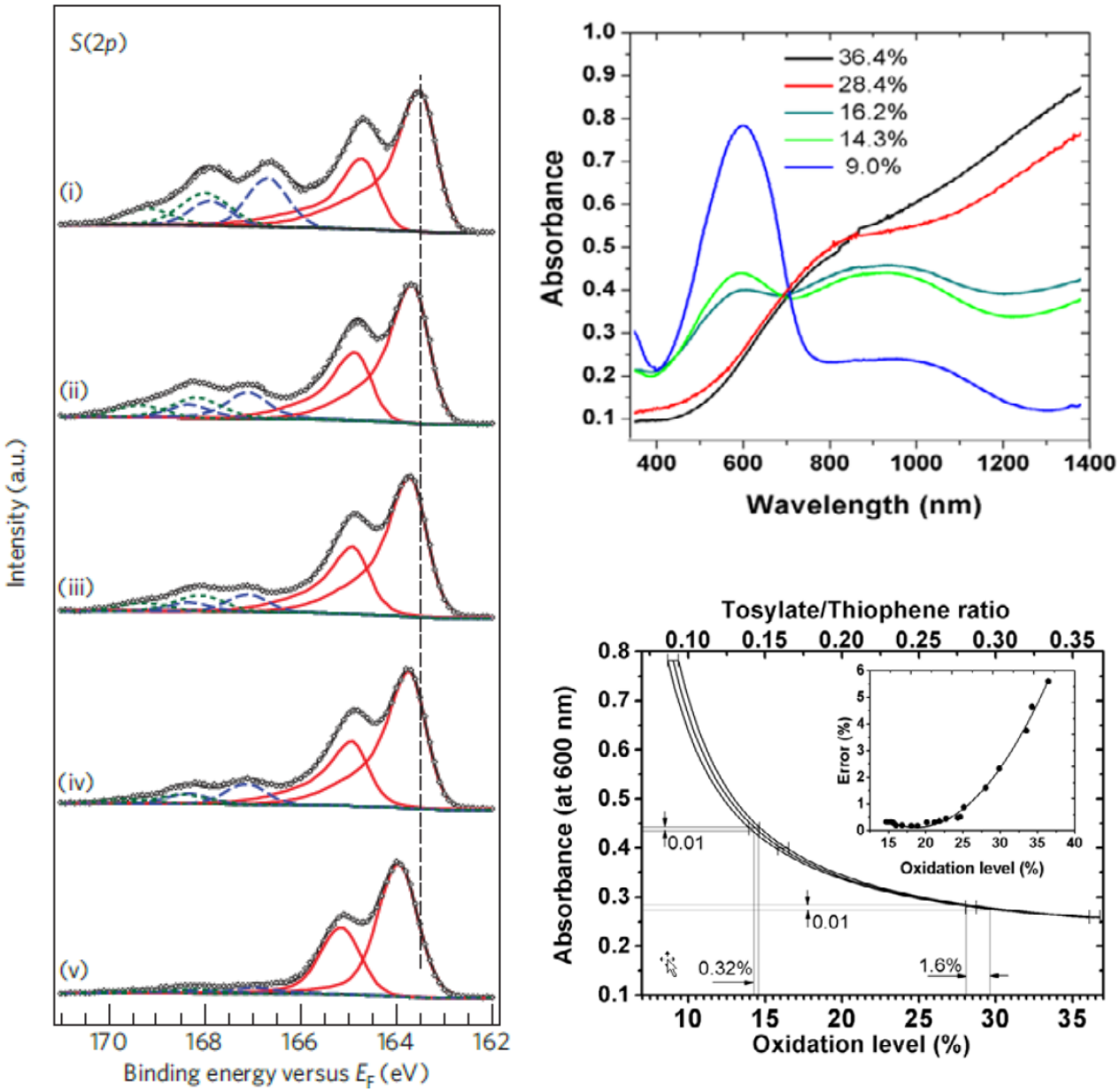


FIG. *2.29 : Spectres XPS et UV-Vis-NIR pour des mêmes échantillons de PEDOT-Tos à différents taux d'oxydation ainsi que la courbe d'étalonnage par interpolation.*[7]

La bande absorbante à 600 nm visible en spectroscopie *UV-Vis-NIR* représentée figure 2.29 indiquant la présence de portion neutre de PEDOT décroît de façon non linéaire avec le taux d'oxydation. Le PEDOT-Tos obtenu après synthèse présente une forte densité de bipolarons comme l'indique la bande large dans le domaine *NIR* du spectre d'absorption. De cette façon, la vitesse de formation des chaînes neutres au début du processus de réduction est particulièrement lente car les bipolarons sont tout d'abord transformés en polarons et non directement en segments neutres. Approchant un faible taux d'oxydation, la densité bipolaronique devient très faible et le processus de réduction transforme soudainement tous les polarons subsistants en segments neutres de sorte que l'absorbance à 600 nm augmente brusquement. Finalement, le rapport tosylate/thiophène obtenu en *XPS* sert d'étalonnage afin d'estimer le taux d'oxydation d'échantillons caractérisés en absorbance grâce à la courbe d'interpolation. Les taux d'oxydation dont il sera question au chapitre 4 seront estimés à l'aune de ces résultats.

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, complémentaire à la spectroscopie infrarouge, permet elle aussi d'étudier les modes vibrationnels des liaisons chimiques en présence.

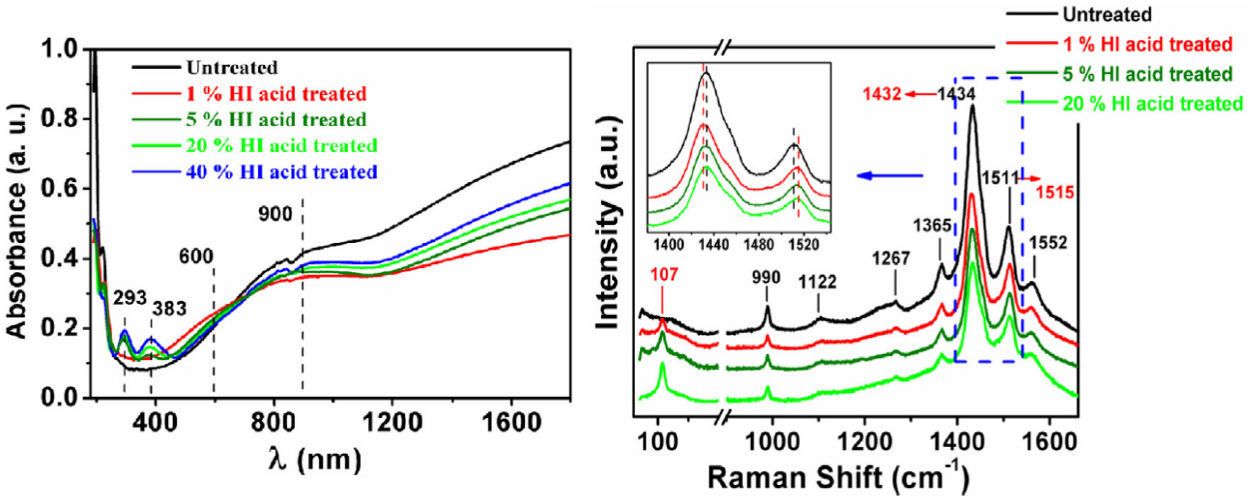


FIG. *2.30 : Spectres UV-Vis-NIR (à gauche) et Raman (à droite) de PEDOT-Tos pour différents traitements surdopants à l'acide iodique.*[121]

La figure 2.30 rassemble les spectres *UV-Vis-NIR* et Raman de PEDOT-Tos pour des traitements surdopants à l'acide iodique. La spectroscopie Raman révèle des décalages des pics dépendants du taux d'oxydation du polymère. Également, on remarque sur les spectres *UV-Vis-NIR* que l'insertion d'acide (ici iodique) dans la structure génère l'apparition de bandes entre 200 et 400 nm. Il n'est pas improbable que cette observation soit commune à l'acide tosylique comme permettront de le supposer les études en dopage du chapitre 4. Il est toutefois pertinent de signaler dès à présent que le monomère EDOT isolé fournit également un signal dans cette zone de longueur d'onde.[146] Une interprétation rigoureuse de la présence de cette bande dans le cas du PEDOT-Tos peut donc être entravée au vu de la coprésence de plusieurs causes de la manifestation de ce signal.

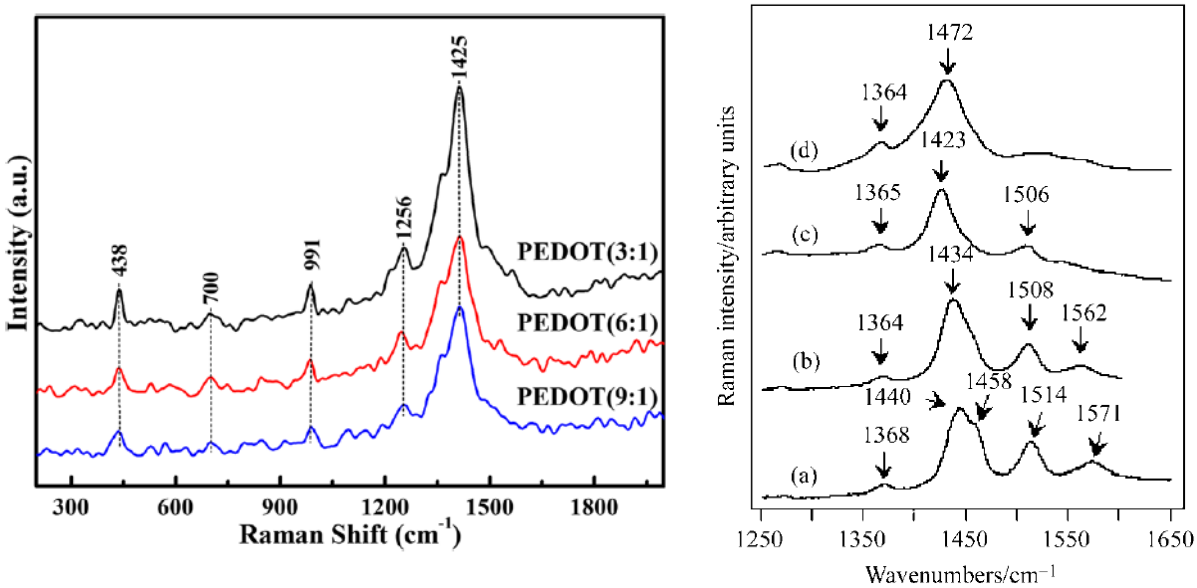


FIG. *2.31 : Spectres Raman de PEDOT-Tos pour des synthèses selon différents rapports oxydant/monomère (à gauche).*[113] *Position de la bande d'étirement symétrique C_α=C_β en fonction de la longueur d'onde du laser : (a) 457 nm, (b) 514 nm, (c) 676 nm, (d) 1064 nm pour le PEDOT dédopé à l'ammoniaque concentrée à 2 M.*[117]

La figure 2.31 de gauche regroupe les spectres Raman d'échantillons de PEDOT-Tos polymérisés à partir de solutions contenant des rapports oxydant/monomère de 3:1 ; 6:1 ; 9:1. On ne note, d'après cette étude, pas de variations concernant les sorties de pics en fonction du paramètre variant exploité. La figure 2.31 de droite montre l'évolution de l'énergie de sortie des pics en fonction de la longueur d'onde du laser employé. La bande Raman relative à l'étirement des liaisons doubles liant les carbones de la chaîne du polymère est sensible à la longueur d'onde d'excitation. L'étude de son décalage en fonction de ce paramètre renseigne donc de la longueur de conjugaison au sein de la chaîne carbonée. Les courtes longueurs de conjugaison sont remarquables lors d'une sollicitation par des photons de hautes énergies (courtes longueurs d'onde) et inversement. On note ici qu'entre une source bleue et une source infrarouge, le décalage de cette bande n'est que de 17 cm^{-1} signifiant que l'échantillon présenté possède de courtes longueurs de conjugaison, cohérent avec l'article[117] dont il est question qui stipule l'étude d'un oligomère de PEDOT.

Le tableau 2.4 récapitule les fréquences de sorties des différentes fonctions chimiques du PEDOT en spectroscopie infrarouge ainsi qu'en spectroscopie Raman ; données qui serviront ici encore à juger de la qualité et de la pureté chimique des échantillons de PEDOT-Tos synthétisés dont les caractérisations figurent dans le chapitre 4.

Localisation de la vibration	Activité IR	Activité Raman	fréquences expérimentales cm^{-1}	fréquences calculées cm^{-1}	Description de la vibration
Cycle thiophène	-	faible	1517	1509	étirement C=C (antisymétrique)
	-	forte	1428	1444	étirement C=C (symétrique)
	-	moyenne	1364	1366	étirement C-C
	-	faible	1264	1267	étirement inter-cycle C-C
	-	très faible	1226	1228	étirement inter-cycle C-C
	-	faible	962	691	déformation C-S-C
	-	faible	440	440	
	forte	-	1465	1468	étirement C=C (antisymétrique)
	forte	-	1433	1408	étirement C=C (symétrique)
	forte	-	-	1350	étirement C-C
	moyenne	-	1029	1015	déformation du cycle
	faible	-	955	962	étirement C-S
	moyenne	-	921	911	étirement C-S
Pont Éthylènedioxy	faible	-	2972	-	étirement CH2 symétrique
	faible	-	2923	2932	étirement CH2 asymétrique
	faible	-	2862	-	étirement CH2 symétrique
	-	faible	1570-1548	-	torsion CH2
	forte	épaulement	15458-1465	-	-
	forte	-	1359	-	torsion CH2
	faible	faible	1267	-	-
	faible	très faible	1240	-	-
	moyenne	faible	1105	1110	étirement C-C
	forte	-	1069	1070	étirement C-O
	faible	très faible	1029	1061	étirement C-O
	-	moyenne	991	988	déformation éthylènedioxy
	faible	faible	860	865	déformation O-C-C
	très faible	-	816	802	étirement éthylènedioxy
	très faible	faible	780	788	déformation éthylènedioxy
	faible	-	722	-	balancement CH2
	faible	faible	576	565	déformation C-O-C
	faible	très faible	522	525	-
	-	faible	440	440	déformation C-O-C

TAB. *2.4 : Fréquences calculées et mesurées en spectroscopies IR et Raman (source à 1064 nm) pour le PEDOT neutre.*[117]

4.2.3 Structures cristallographique et électronique

Synchrotron et diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X rend compte de la structuration du matériau à l'échelle de la longueur d'onde des rayons émis, c'est-à-dire de l'ordre de l'ångström (10^{-10} m).

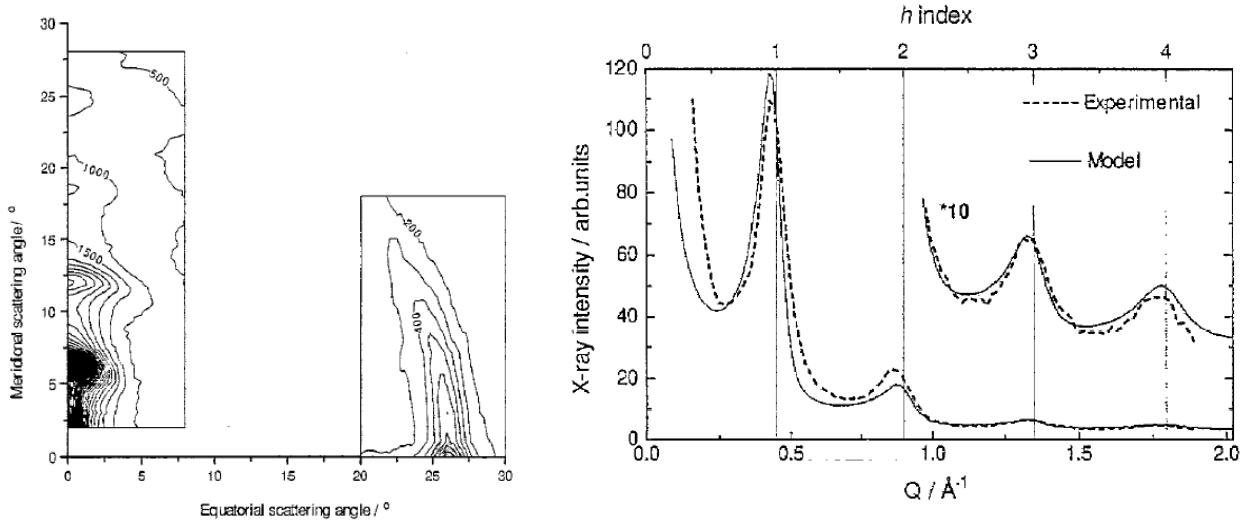


FIG. *2.32 : Diffraction bidimensionnelle d'une couche de PEDOT-Tos ; le plan équatorial est tangent à la surface du film tandis que le plan méridional est normal à cette dernière (à gauche). Diffractogrammes aux petits angles de PEDOT-Tos en film réalisé sur synchrotron et simulé (à droite).*[122]

La figure 2.32 de gauche représente une diffraction bidimensionnelle d'un film de PEDOT-Tos. Les auteurs, K. E. Aasmundtveit *et al.*[122], indiquent une mise en évidence flagrante d'une organisation spatiale anisotrope du polymère par l'apparition dans le plan équatorial du pic relatif au *π-stacking* indiquant un espacement de 3,4 Å entre deux plans inter-atomiques. Dans le plan normal à la surface du polymère ressortent les pics relatifs à l'espacement lamellaire ainsi qu'à la répétition des motifs du monomère. Cette analyse indique ainsi une organisation *edge-on* du PEDOT-Tos. La figure 2.32 de droite représente les pics de diffraction que l'on retrouve dans le plan méridional. Au vu de la largeur à mi-hauteur, il est discuté d'une conformation du polymère en phases paracristallines. Ceci implique que l'on parle d'une distribution de la distance inter-atomique s'étalant autour d'une valeur moyenne et non pas d'une distance précisément définie et rigoureusement identique dans l'intégralité du film de PEDOT-Tos. Pour la mesure présentée, les auteurs suggèrent une taille des domaines de l'ordre de la cinquantaine d'ångström, c'est-à-dire une taille nanométrique équivalente à 5 nm. Le PEDOT-Tos a donc tendance à s'organiser préférentiellement en deux dimensions en formant des cristaux de quelques nanomètres de côté. Ces observations suggèrent des propriétés intrinsèques très probablement anisotropes et indiquent une conformation structurale paracristalline.

La figure 2.33 regroupe des diffractogrammes obtenus par diffraction de rayons X. Le taux d'oxydation des films de PEDOT-Tos caractérisés est modulé par voie électrochimique avec un électrolyte aqueux composé de trifluorométhylsulfonate de lithium et de poly(oxyméthylène-oligo-oxyéthylène) abrégé POMEO.

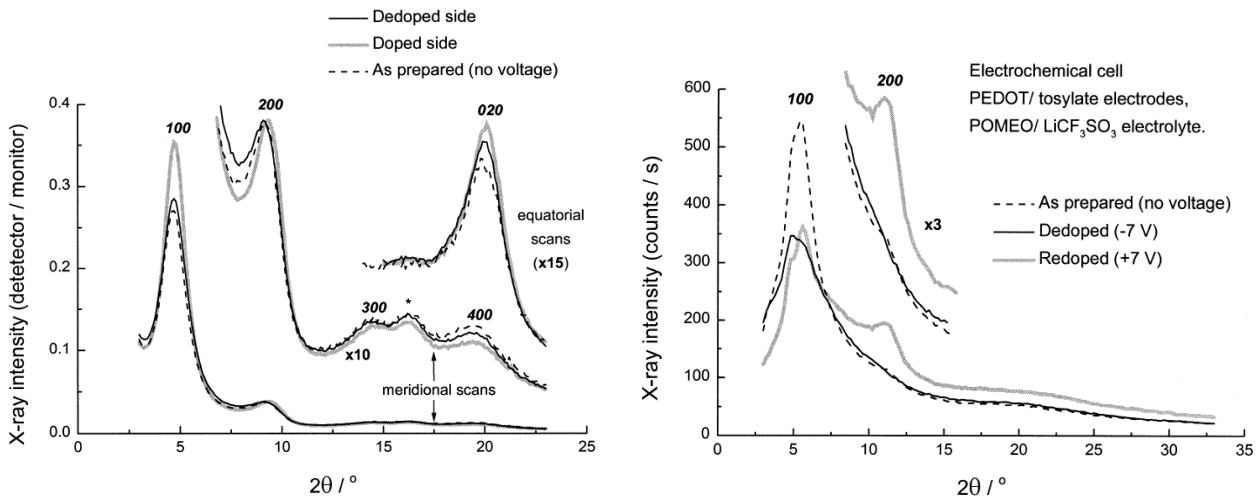


FIG. *2.33 : Diffractogrammes de PEDOT-Tos en film pour différents dopages réalisés à partir d'une source radiative au cuivre.*[123]

Par affinement structural, ces mesures réalisées par K. E. Aasmundtveit *et al*.[123] ont permis d'identifier une structure cristalline orthorhombique avec les paramètres de maille a = 14 Å ; b = 6,8 Å ; c = 7,8 Å représentée figure 2.34. On remarque néanmoins un décalage des pics selon la technique de préparation du film. Cependant, pour une même préparation les auteurs déduisent de ces mesures qu'aucune variation notable n'a lieu lors d'un dopage ou d'un dédopage et soulignent qu'aucune réorganisation structurale ne se produit lors d'un changement du taux d'oxydation.

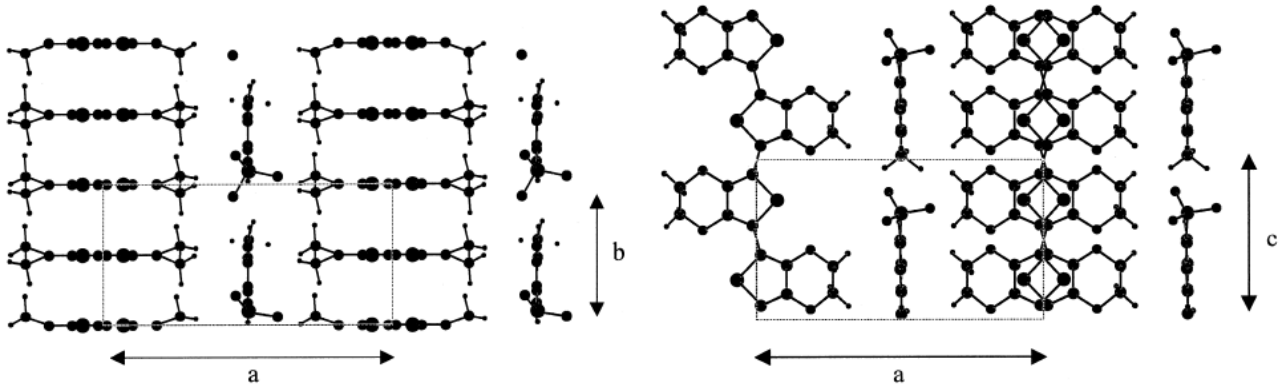


FIG. *2.34 : Structure orthorhombique du PEDOT-Tos proposée par K. E. Aasmundtveit et al.*[122]

K. E. Aasmundtveit *et al*.[122] donnent dès 1999 la primeur d'une structure orthorhombique pour le PEDOT-Tos représentée figure 2.34. La distance inter-lamellaire est indexée selon l'axe a et le *π-stacking* selon l'axe b. La chaîne carbonée se propage selon l'axe c. On remarque que les contre-ions dopants de tosylates sont insérés dans l'espace inter-lamellaire, c'est-à-dire à une distance de 7 Å du centre de la chaîne principale du polymère où se trouvent les charges électriques à contrebalancer.

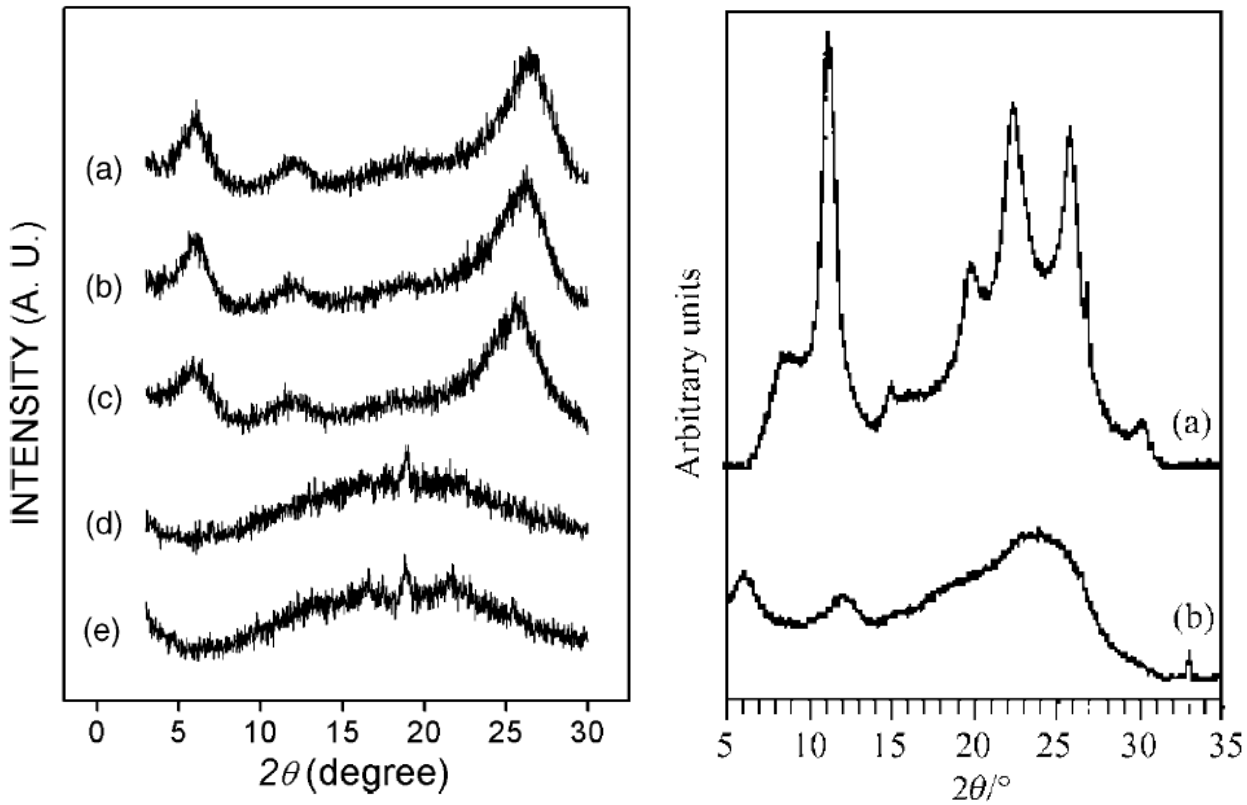


FIG. *2.35 : Diffractogrammes du PEDOT-Tos pour des synthèses effectuées en : (a) méthanol, (b) ethanol, (c) butanol, (d) acétone, (e) méthyléthylcétone (à gauche).*[106] *Diffractogrammes d'EDOT (a) et de PEDOT polymérisé au $FeCl_3$ et dédopé à l'ammoniaque 2 M (b) (à droite).*[117]

Les diffractogrammes de la figure 2.35 de gauche confirment à nouveau la structure orthorhombique qu'adopte le PEDOT-Tos et indiquent une dépendance notable à la nature du solvant employé pour constituer le milieu réactionnel. Ici, les pics caractéristiques sont situés aux angles $2\theta \approx 6{,}1°$; 12,1° et 25,8° et sont attribués aux plans de réflexion (1 0 0) ; (2 0 0) et (0 2 0) avec des paramètres de maille tels que a = 14,3 Å ; b = 6,8 Å et c = 7,8 Å ; ils correspondent respectivement à : la répétition de la structure dimère ; l'empilement inter-lamellaire ; l'empilement en *π-stacking*. L'étude révèle que des synthèses en milieux réactionnels à base de cétones rendent les échantillons totalement amorphes tandis que les milieux à base d'alcools permettent l'apparition de phases cristallines. Les mesures de transport électrique associées montrent que les échantillons les plus cristallins sont également les plus conducteurs. On observe les mêmes angles de diffraction sur le diffractogramme du PEDOT obtenu par polymérisation oxydante au $FeCl_3$ puis réduit à l'ammoniaque représenté sur la figure 2.35 de droite.

Calcul *ab-initio*

La *DFT* (*Density Functional Theory*) est une méthode de calcul *ab-initio* permettant l'étude de la structure électronique des matériaux par résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Ainsi, pour des agencements spatiaux précis d'atomes aux degrés d'oxydation connus, il est possible d'établir la structure électronique permise par le système considéré. En se basant sur des études structurales (dont celles développées précédemment), E.-G. Kim et J.-L. Brédas[124] ont réalisés ces calculs de structure électronique pour le PEDOT isolé ainsi que pour le PEDOT dopé au Tos. Cette section regroupe donc les conclusions obtenues par ces auteurs concernant les structures électronique et cristallographique en développant notamment leurs variations associées en fonction du degré de polymérisation et du taux de dopage.

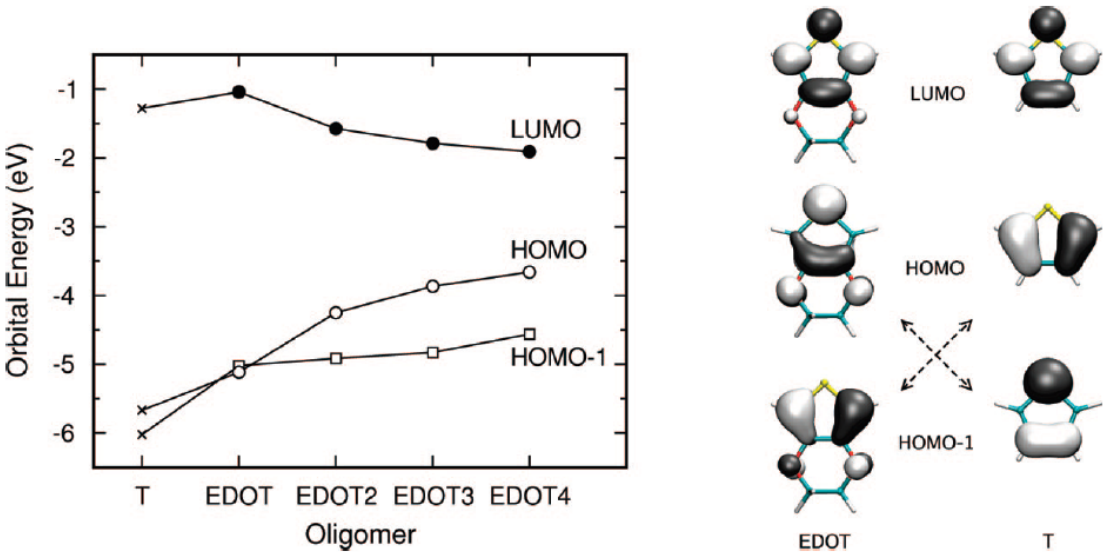


FIG. *2.36 : Évolution du niveau d'énergie des orbitales HOMO et LUMO en fonction de la longueur de chaîne du PEDOT en comparaison au thiophène.*[124]

La figure 2.36 représente l'évolution du niveau d'énergie des orbitales *HOMO* et *LUMO* en fonction du degré de polymérisation du PEDOT : du monomère d'EDOT au quadrimère en comparaison au cycle thiophène. Le passage d'un cycle thiophène à un cycle EDOT diminue le *gap* en raison d'une élévation inégale des niveaux *HOMO* et *LUMO* puis la polymérisation de l'EDOT entraîne une diminution du niveau de la *LUMO* ainsi qu'une augmentation du niveau de la *HOMO* menant à une diminution *in fine* du *gap*. Les structures de bandes électroniques rendant compte de la largeur de la bande interdite ainsi constituée pour un haut degré de polymérisation du PEDOT et du PT sont représentées figure 2.37.

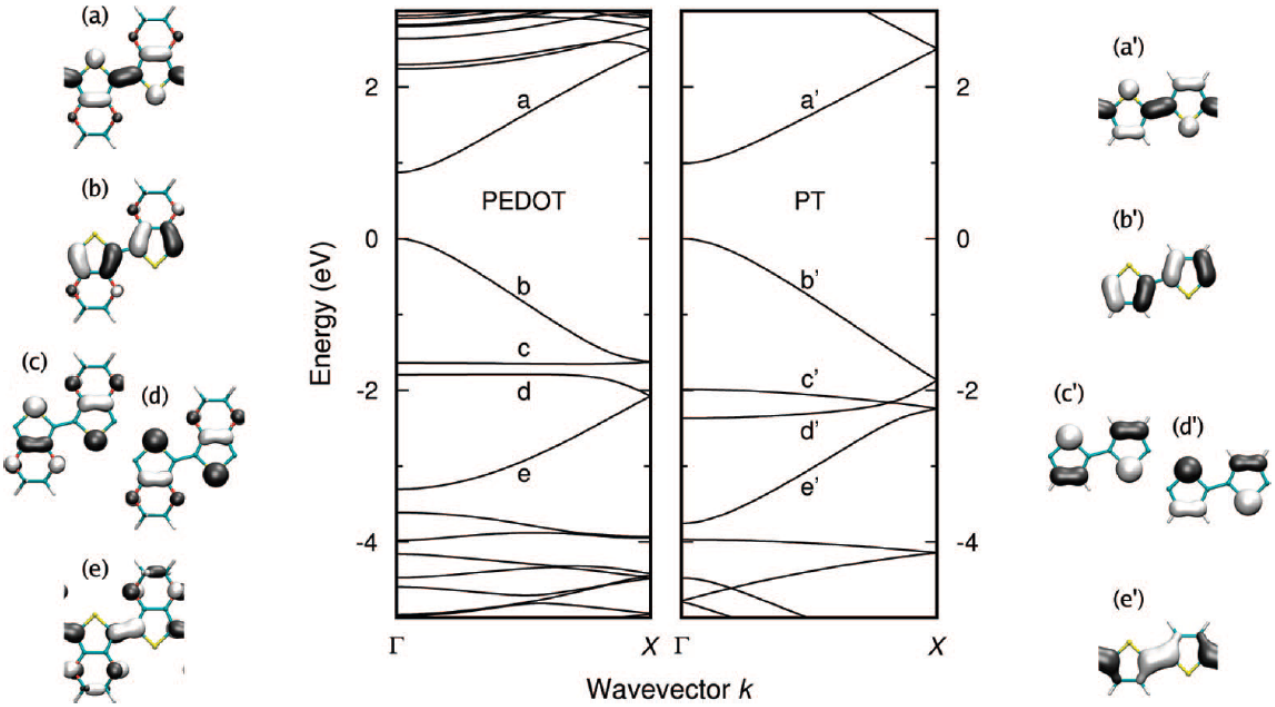


FIG. *2.37 : Comparaison des structures de bandes du PEDOT et du PT ; schématisation des fonctions d'ondes concernées.*[124]

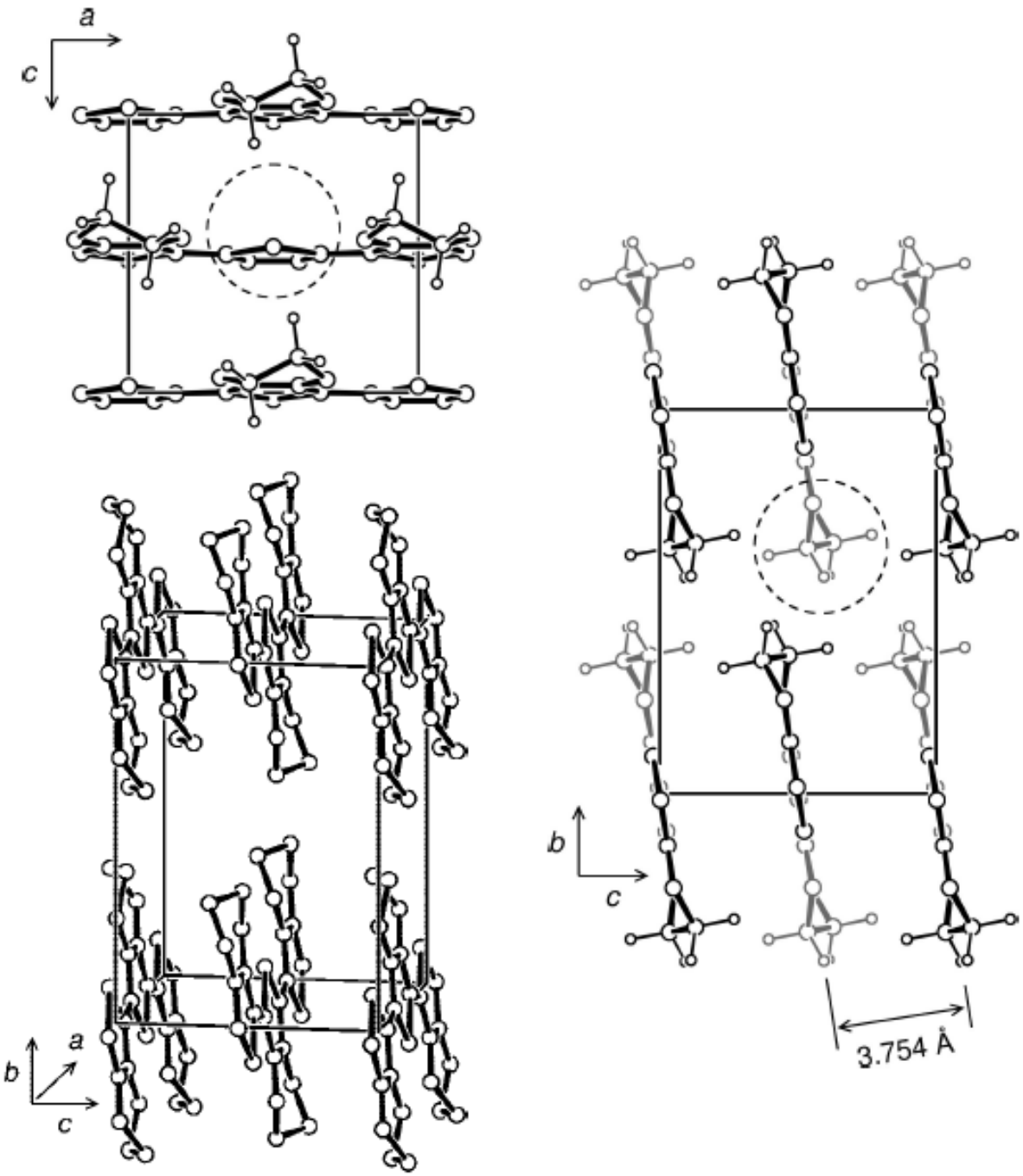


FIG. *2.38 : Structure monoclinique du PEDOT pur (dopage primaire à 0 %).*[124]

D'après E.-G. Kim et J.-L. Brédas[124], l'optimisation du paramètre de maille "a" fournit finalement une structure monoclinique dans le cas du PEDOT pur, c'est-à-dire à un taux d'oxydation nul (absence totale de tosylate) tandis que les résultats expérimentaux montrent jusqu'alors une structure orthorhombique. Les nouveaux paramètres de maille théoriques pour la structure monoclinique calculée sont : a = 12,978 Å ; b = 7,935 Å ; c = 7,6 Å et β = 125,85°. Ces résultats représentés figure 2.38 sont cependant purement théoriques et aucun cas pratique n'a pour l'heure renseigné d'une structuration monoclinique du PEDOT. Les auteurs[124] prendront à ce titre la structure orthorhombique en considération dans la suite de l'étude pour faciliter la comparaison des systèmes dopé et dédopé entre eux ainsi qu'avec les données expérimentales.

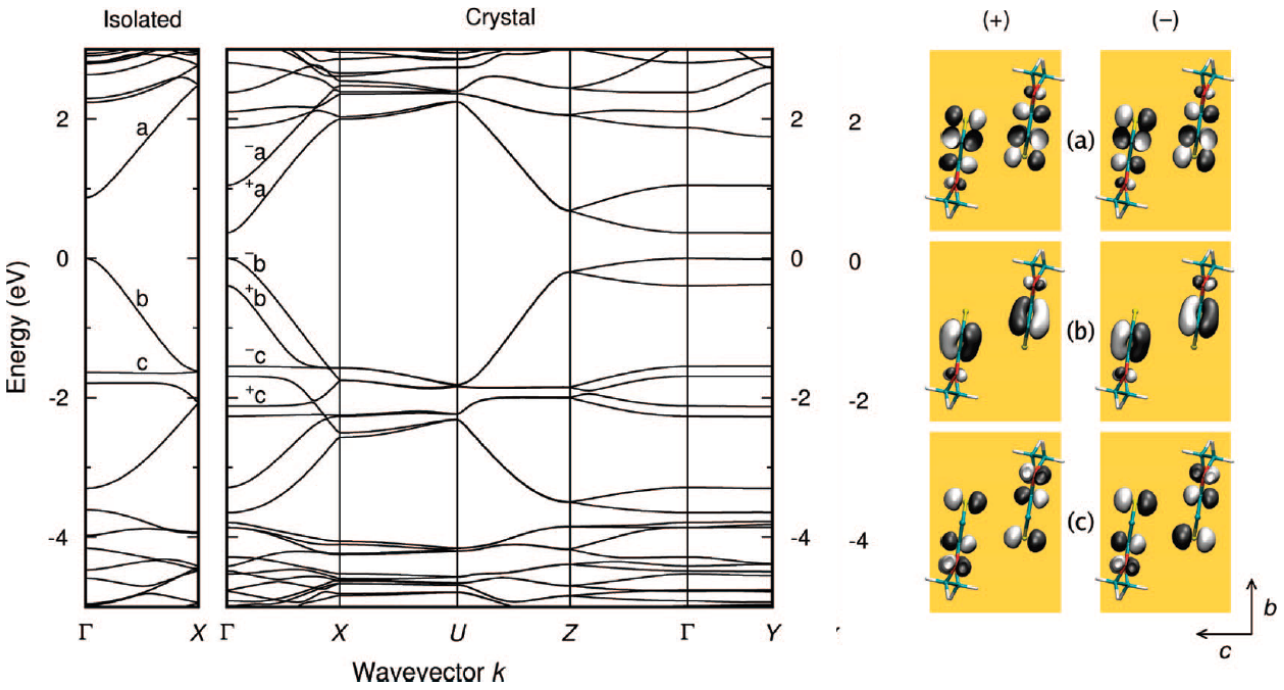


FIG. *2.39 : Structure électronique du PEDOT pur (isolé) cristallisé ainsi que les fonctions d'ondes concernées.*[124]

La figure 2.39 représente la structure des bandes électroniques du PEDOT cristallin pur (dopage à 0%) selon l'organisation d'un réseau orthorhombique de manière à le rendre ultérieurement comparable à la structure de bande du PEDOT-Tos qui possède une structure cristalline orthorhombique. Les deux conséquences des interactions entre chaînes sont d'une part l'augmentation des largeurs de bandes et d'autre part la réduction de la bande interdite. Comme évoqué auparavant, on décèle deux interactions inter-chaîne distinctes pour un polymère conjugué cristallin : une liée au *π-stacking* (se faisant selon l'axe c d'après la figure 2.38) et une liée à l'interaction inter-lamellaire (se faisant selon l'axe b d'après la figure 2.38). Dans le cas présent, c'est le *π-stacking* qui est majoritairement responsable de l'évolution de la structure de bandes électroniques et non l'interaction inter-lamellaire comme l'indiquent respectivement les divisions des sous-bandes dans les directions ΓZ et ΓY. En effet, la comparaison des deux sous-bandes de valence supérieures (apparentées *HOMO*) et des deux dernières sous-bandes de conduction (apparentées *LUMO*) dans la direction ΓZ indiquent que le couplage dans la direction d'empilement du *π-stacking* est 1,7 fois plus élevé.

Comme développé précédemment dans les paragraphes consacrés aux études par diffraction de rayons X, l'établissement de la structure fût permis par les mesures de K. E. Aasmundtveit *et al.*[122] Les calculs *ab-initio* de E.-G. Kim et J.-L. Brédas[124] permettent d'affiner la description de cette structure représentée sur la figure 2.40 où les chaînes de PEDOT sont polymérisées selon l'axe a, s'empilent par *π-stacking* selon l'axe c, et forment des lamelles juxtaposées selon l'axe b entre lesquelles s'insèrent les contre-ions Tos. La structure ainsi formée comporte un rapport de quatre monomères d'EDOT pour un ion Tos (c'est-à-dire un dopage primaire à 25%) et est donc cohérente avec les différentes mesures de "dopage après synthèse" de la littérature. Le PEDOT-Tos s'organise en définitive en structure orthorhombique du groupe d'espace $Pmn2_1$ avec les paramètres de maille suivants : a = 7,9 Å ; b = 28,0 Å ; c = 6,8 Å. Une telle structure suggère une variation du paramètre b lors d'une variation conséquente du dopage primaire. Enfin, E.-G. Kim et J.-L. Brédas[124] valident et choisissent une structuration des chaînes de type *edge-on* au regard du substrat conformément aux conclusions de K. E. Aasmundveit *et al.*[122]

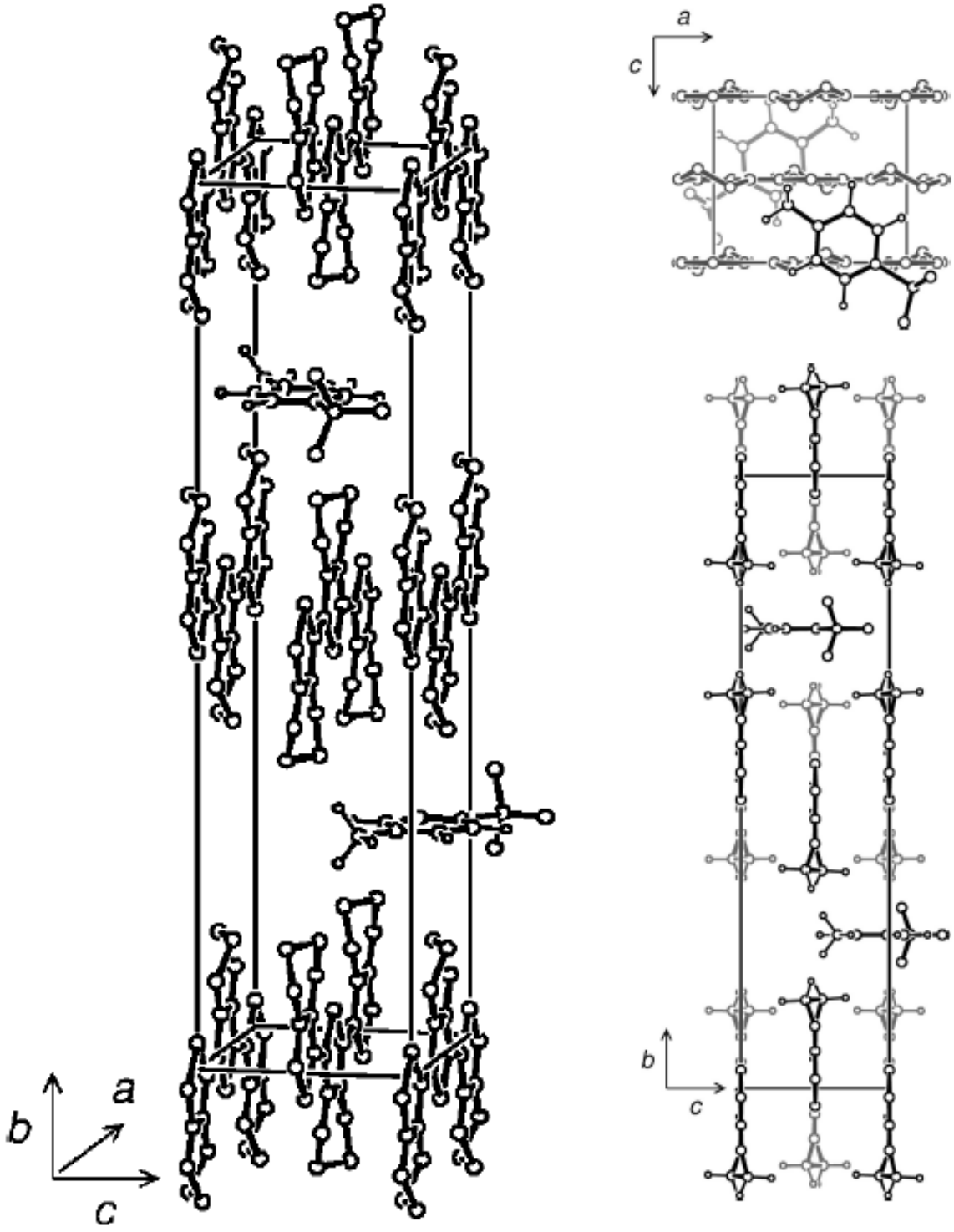


FIG. *2.40 : Structure orthorhombique du PEDOT-Tos dopé à 25 %.*[124]

La figure 2.41 montre que le dopage mène à l'allongement des liaisons doubles et à la contraction des liaisons simples liant les atomes de carbone du squelette de la chaîne. Les auteurs notent également des modifications des longueurs des liaisons au niveau du pont dioxyéthylène : les lacunes électroniques induites par le dopage déforment le nuage électronique des atomes d'oxygène qui se rapprochent du squelette carboné et distancent le pont éthylène en raison de cette variation de l'interaction électrostatique.

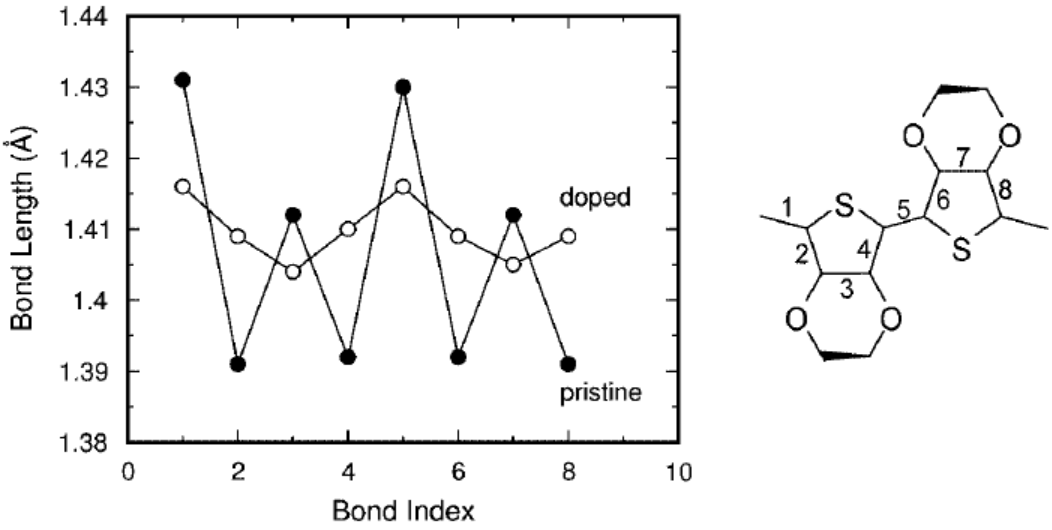


FIG. *2.41 : Effet du dopage sur les longueurs des liaisons covalentes dans le PEDOT-Tos.*[124]

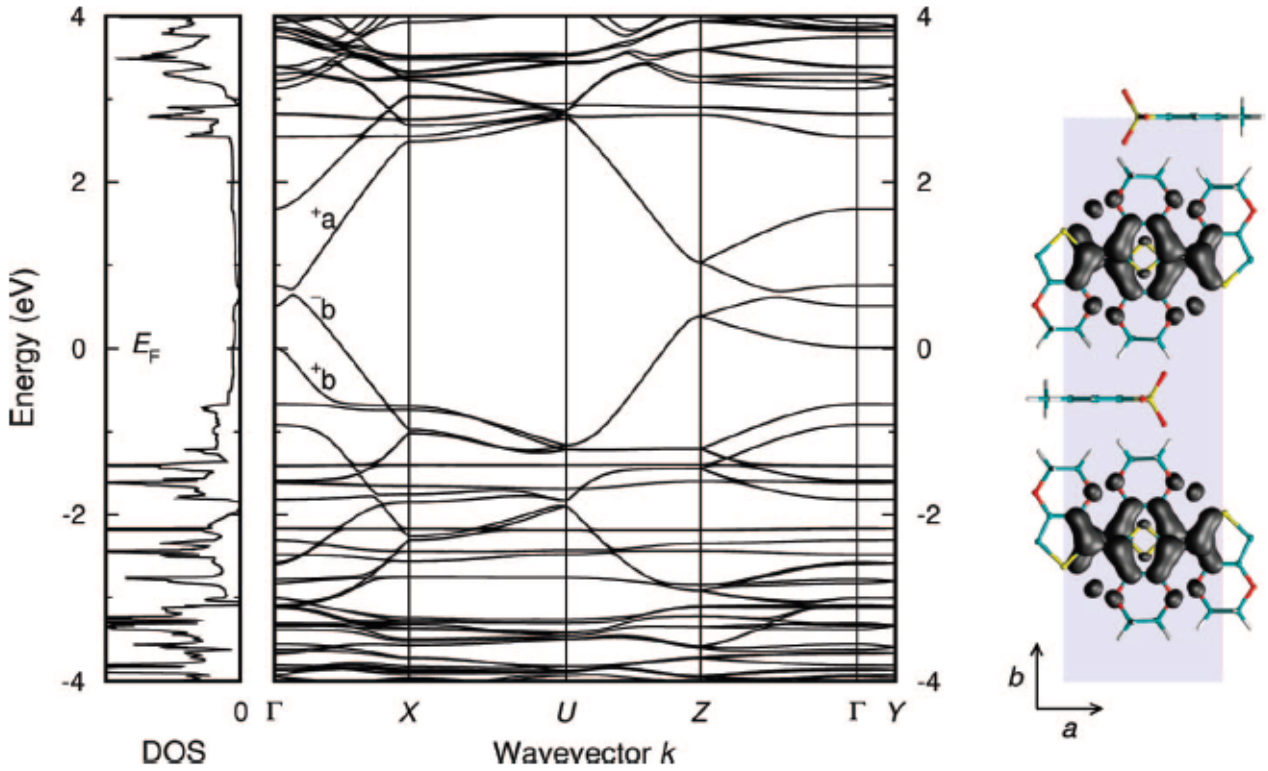


FIG. *2.42 : Structure électronique du PEDOT-Tos et fonctions d'ondes concernées.*[124]

La structure de bande représentée figure 2.42 montre que le PEDOT-Tos (dopé à 25%) est métallique lorsque le transport de charges se produit selon l'axe des chaînes et celui du *π-stacking.* D'après cette description le PEDOT-Tos est donc un métal bidimensionnel. Cette conclusion repose sur l'hypothétique insertion du tosylate selon la géométrie décrite. Les auteurs[124] soulignent que la nature métallique et anisotrope du matériau est en accord avec des mesures de réflectivité optique ainsi que des mesures de transport renseignant d'une très grande conductivité comparée à celle du PEDOT-PSS. Les bandes provenant du PEDOT conservent leur forme après dopage auxquelles s'ajoutent les bandes induites par l'insertion des ions Tos. Le dopage affecte la largeur des bandes intra-chaînes et inter-chaînes *via* deux facteurs : l'insertion du contre-ion Tos et la contraction de la maille cristalline.

4.2.4 Propriétés de transport

De nombreuses mesures de transport électrique et thermoélectrique sont répertoriées pour le PEDOT-Tos et quelques-unes se distinguent nettement en raison des performances toujours inégalées qu'elles révèlent. C'est le cas de résultats publiés en 2011 par O. Bubnova *et al.*[7] représentés figure 2.43 portant sur une optimisation des propriétés thermoélectriques par traitement chimique : après sa synthèse sous forme de film, le PEDOT-Tos est exposé à des vapeurs réductrices de tétrakis-diméthyklaminoéthylène (TDAE). La réduction du PEDOT entraîne une hausse du coefficient Seebeck initialement de 50 $\mu V.K^{-1}$ jusqu'à près de 800 $\mu V.K^{-1}$ accompagnée d'une baisse de la conductivité électrique partant de 300 $S.cm^{-1}$ à quelques 10^{-4} $S.cm^{-1}$. Au taux d'oxydation optimal, ces valeurs associées à une conductance thermique évaluée à 0,2 $W.m^{-1}K^{-1}$ fournissent un facteur de mérite record de 0,25 à température ambiante.

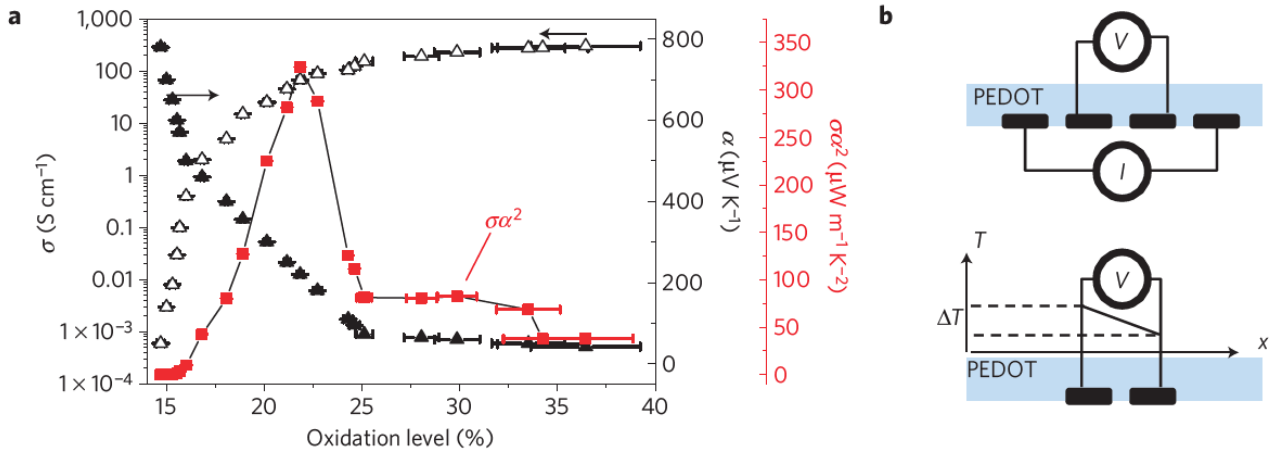


FIG. *2.43 : Coefficient Seebeck, conductivité électrique et facteur de puissance du PEDOT-Tos (à gauche). Principes des techniques de mesures employées (à droite).*[7]

En 2014, O. Bubnova *et al.*[64] proposent une explication à l'origine des propriétés thermoélectriques attrayantes du PEDOT-Tos. L'étude représentée figure 2.44 montre que des polymères conjugués particulièrement cristallins peuvent se comporter dans certains cas comme des semi-métaux ainsi que manifester simultanément un coefficient Seebeck relativement haut et une grande conductivité électrique. Cette association d'atouts permet au facteur de puissance du PEDOT-Tos d'approcher celui des dérivés du remarquable Bi_2Te_3 représentés figure 2.44 de gauche.

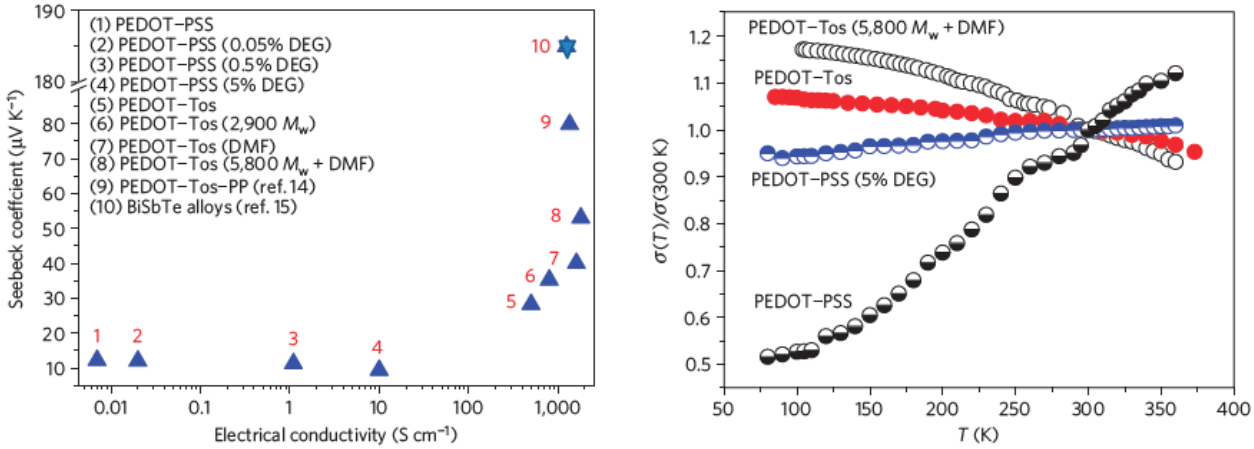


FIG. *2.44 : Coefficient Seebeck en fonction de la conductivité électrique de différents matériaux à base de PEDOT et de BiSbTe (à gauche). Dépendance en température de la conductivité électrique normalisée à 300 K de différents matériaux à base de PEDOT : dopage primaire en PSS ou en Tos ; dopage secondaire assuré par le DEG ou le DMF (à droite).*[64]

Également, des mesures de conductivité électrique en température représentées figure 2.44 de droite montrent un comportement métallique du PEDOT-Tos. On note que la dérivée $d\sigma/dT$ décroît lorsqu'une modification structurale par traitement chimique engendre une augmentation de la cristallinité du PEDOT-Tos comme discuté dans l'article de référence.[64] Le caractère métallique du polymère croît donc conjointement à sa cristallinité, c'est-à-dire en fonction du dopage secondaire.

La compréhension des phénomènes de transport électrique et thermique dans le PEDOT (et dans les polymères conjugués plus généralement) est essentielle pour parvenir à une optimisation éclairée de ses propriétés. L'analyse des conductivités électriques seules demeurent hasardeuses en raison de morphologies se manifestant souvent en des microstructures hétérogènes : grains cristallins de tailles variables disséminés dans une matrice amorphe. De plus, comme il le sera développé dans le chapitre 4 dédié aux résultats physico-chimiques expérimentaux, des variations infinitésimales de nombreux paramètres de mesures jusqu'alors considérés comme négligeables (comme la pression qui n'est que rarement mentionnée dans la littérature) pourraient avoir un impact considérable sur l'évaluation des propriétés de transport électrique. Les polymères conjugués peuvent être en effet à considérer d'un point de vue mécanique comme de la matière molle[157] et non de la matière condensée à proprement parler non seulement lors de l'interprétation des mesures mais aussi lors de la réalisation des échantillons. Le vaste intérêt porté aux propriétés thermoélectriques des polymères conjugués permet de palier à cet éphémère encombre en s'intéressant à l'interdépendance liant le coefficient Seebeck à la conductivité électrique pour une large variété de dopages et de structurations afin d'en tirer des comportements emblématiques en liens directs. Les premiers travaux de ce type ont été réalisés par A. B. Kaiser[96] en 1989 qui, en collectant des mesures effectuées sur des échantillons de polyacétylène, polypyrrole et polyacene, établit le diagramme représenté figure 2.45 de droite. En 2015, A. M. Glaudell *et al.*[125] adoptent le même procédé d'analyse pour des dérivés de polythiophène et mettent en lumière une loi de puissance de la forme $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$ représentée figure 2.45 de gauche déjà implicitement suggérée par A. B. Kaiser[96] dès 1989 dans le cas du polyacétylène comme l'indique le tracé reliant les points de mesure de la figure 2.45 de droite.

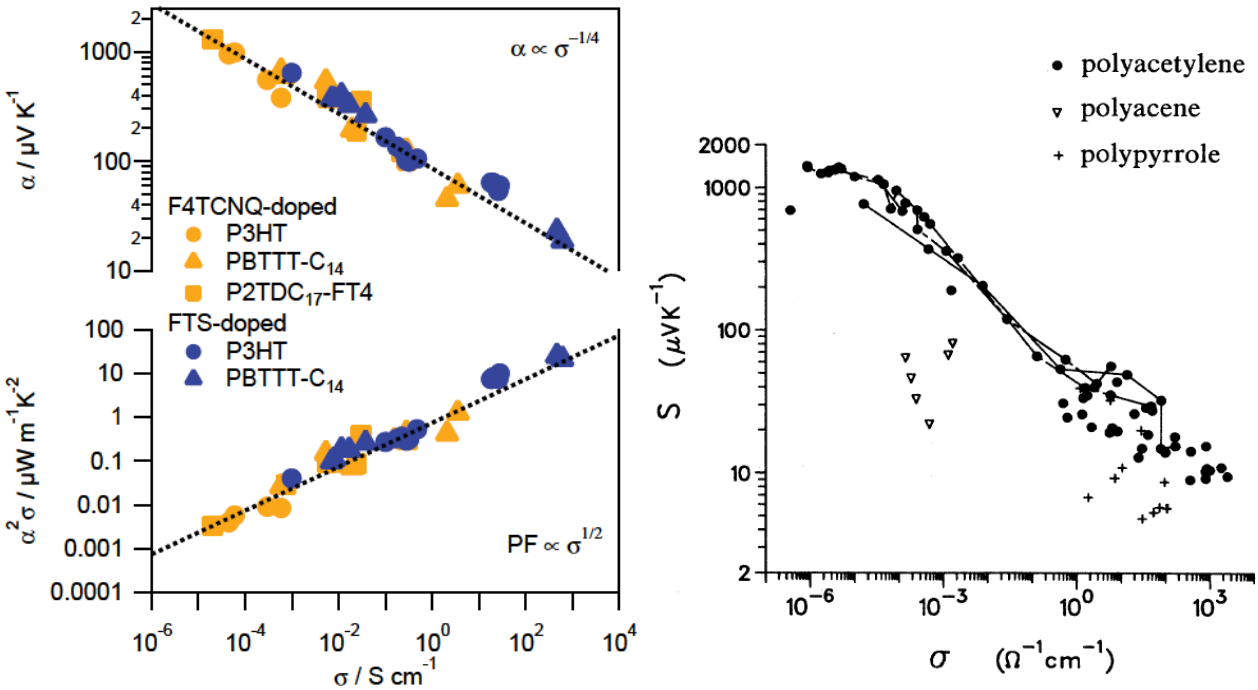


FIG. *2.45 : Coefficient Seebeck en fonction de la conductivité électrique selon une double échelle logarithmique d'après A. M. Glaudell et al.[125] (à gauche) et A. B. Kaiser[96] (à droite).*

Pour clarifier cette approche semi-classique mêlant le coefficient Seebeck et la conductivité électrique, S. D. Kang et G. J. Snyder[91] ont démontré qu'une loi semblable de type $\alpha \propto \sigma^{-1/s}$ peut s'appliquer aux données susmentionnées. Les auteurs indiquent que l'exposant $s=3$ donne un meilleur ajustement aux données que $s=4$ et soulignent que ce modèle rend compte d'électrons conventionnels diffusés par des impuretés ionisées non écrantées dans le cadre d'un modèle de bandes électroniques tridimensionnelles. En outre, ils signalent un comportement fondamentalement différent dans les données[7] précédemment rapportées mesurées sur le PEDOT-Tos (et également sur le PEDOS-C_6) pour lesquelles l'emploi d'un exposant $s=1$ est nécessaire à l'ajustement du modèle. La compilation des mesures sur lesquelles se basent les auteurs[91] est représentée figure 2.46 ainsi que la forme développée de l'équation d'interdépendance également rapportée ci-dessous :

$$\alpha = \frac{k_B}{q}\frac{\pi^2}{3} s \left(\frac{\sigma}{\sigma_{E_0}} \right)^{-1/s}$$

où σ_{E_0} est une fonction de transport regroupant les caractéristiques des quasi-particules responsables du transport telle que :

$$\sigma_{E_0} = \nu_0^2 g_0 q^2 \tau_0 \frac{(k_B T)^s}{E_\tau^\theta E_\nu^\nu E_g^\gamma}$$

avec les énergies caractéristiques E_τ , E_ν , E_g et les constantes τ_0 , ν_0 et g_0 respectivement relatives au temps de relaxation, à la vélocité et à la densité d'états des quasi-particules.

Enfin, l'exposant $s=\theta+\nu+\gamma$ est la somme des grandeurs θ , ν et γ respectivement les exposants des dépendances en énergie du temps de relaxation, de la vélocité des quasi-particules et de la densité d'états s'exprimant :

$$\tau_E = \tau_0 \ (E/E_\tau)^\theta \qquad \nu_{x,E}^2(E) = \nu_0^2 \ (E/E_\nu)^\nu \qquad g_E = g_0 \ (E/E_g)^\gamma$$

Une description plus complète de la loi d'interdépendance $\alpha \propto \sigma^{-1/3}$ défendue par S. D. Kang et G. J. Snyder[91] ainsi qu'une analyse complémentaire développée dans le cadre de cette thèse justifiant l'emploi de la loi d'interdépendance $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$ et de son domaine de validité feront l'objet de la section 3 du chapitre 5.

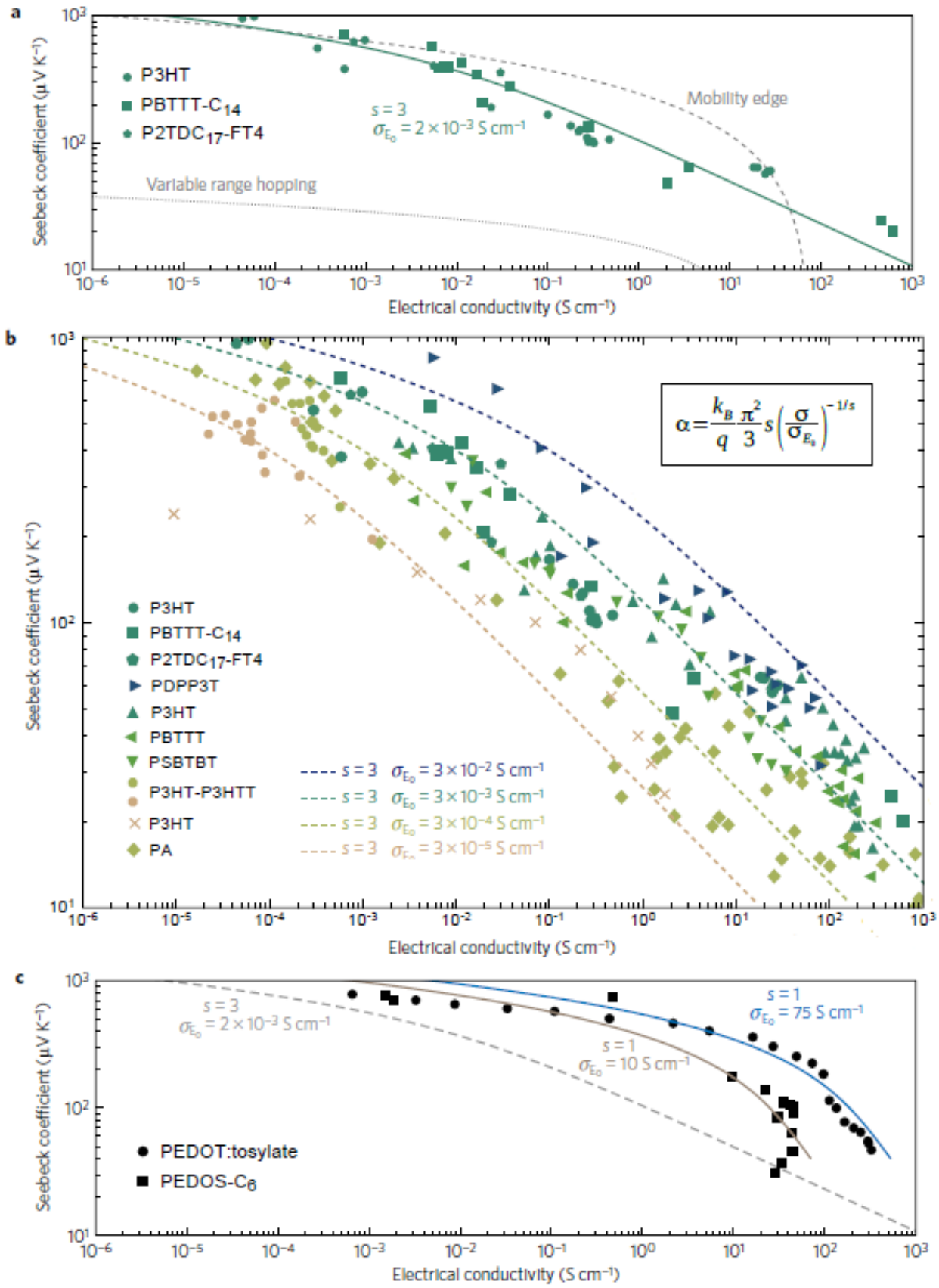


FIG. *2.46 : Coefficient Seebeck en fonction de la conductivité électrique à température ambiante pour différents modèles basés sur divers polymères conjugués dérivés du polythiophène, du polyacétylène, et du polysélénophène, d'après S. D. Kang et G. J. Snyder.*[91]

4.3 C_{12}-PBTTT-F_6TCNNQ

Le C_{12}-poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-*b*]-thiophene), abrégé C_{12}-PBTTT, polymère conjugué de troisième génération, possède un monomère constitué de l'agencement d'une unité thiénothiophène et de deux unités thiophènes dans l'objectif d'obtenir une bande interdite moins large qu'elle ne le serait pour ces deux monomères isolés l'un de l'autre. En outre, une chaîne dodécyle est greffée sur la position 3- des cycles thiophènes afin d'augmenter la solubilité du polymère ainsi que sa malléabilité une fois celui-ci déposé en couche mince. Sa structure chimique est représentée figure 2.47 ci-dessous.

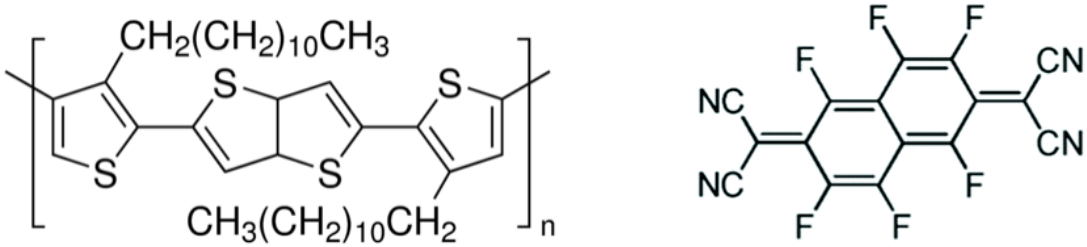


FIG. *2.47 : Structures chimiques du C_{12}-PBTTT et du F_6TCNNQ.*

En vertu de sa plasticité, ce polymère peut être étudié en fonction de son taux de cristallinité ou de son orientation cristalline dès lors révélatrice d'anisotropie. De nombreuses méthodes dont le brossage à chaud permettent de contrôler l'orientation et le degré de cristallinité de films minces menant ainsi à l'obtention de différents types de morphologies pour une même composition chimique : des sphérulites aux fibres orientées. L'anisotropie d'un tel système une fois dopé à l'hexafluorotétracyanonaphthoquinodiméthane (F_6TCNNQ) après un brossage a pu être constatée grâce à la méthode de maîtrise accrue de l'ordre structural sur le C_{12}-PBTTT développée par l'équipe de M. Brinkmann à l'institut Charles Sadron de Strasbourg ; cette thèse étant en lien avec le projet ANR *Anisotherm* donnant lieu à une collaboration entre le laboratoire de chimie PCM2E, le laboratoire de physique GREMAN et l'Institut Charles Sadron. La technique de brossage employée est schématisée figure 2.48. Les mesures de transport électrique ont permis de relever que la conductivité électrique dans la direction du brossage était cinquante à quatre-cents fois plus grande que la conductivité électrique perpendiculaire au brossage (de 10 à 70 $S.cm^{-1}$ parallèlement contre en moyenne 0,2 $S.cm^{-1}$ perpendiculairement) en fonction du duo d'échantillons considérés. En marge de ces résultats, l'observation d'un vieillissement notable souligne l'instabilité de ces systèmes lorsqu'ils sont soumis à l'air, l'humidité, la chaleur ou encore une dépressurisation abrupte (vide secondaire de 10^{-8} bar) ; contraintes inhérentes aux méthodes de mesures employées pour ce travail. Le C_{12}-PBTTT-F_6TCNNQ qui présente une conductivité électrique d'environ 2500 $S.cm^{-1}$ quelques minutes après son dopage se réduit et ne conduit plus qu'à 1800 $S.cm^{-1}$ après quarante-huit heures en atmosphère inerte (argon ou diazote). Une exposition à l'air ambiant accélère la réduction du polymère et sa conductivité descend à environ 100 $S.cm^{-1}$ en quelques heures. Après huit semaines de vieillissement à l'air on mesure une conductivité d'environ 1 $mS.cm^{-1}$.

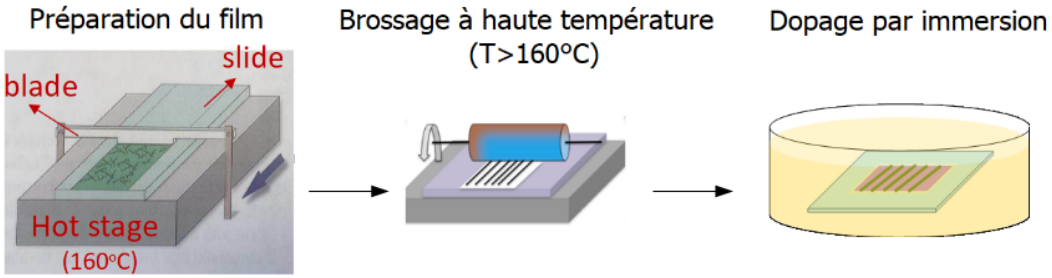
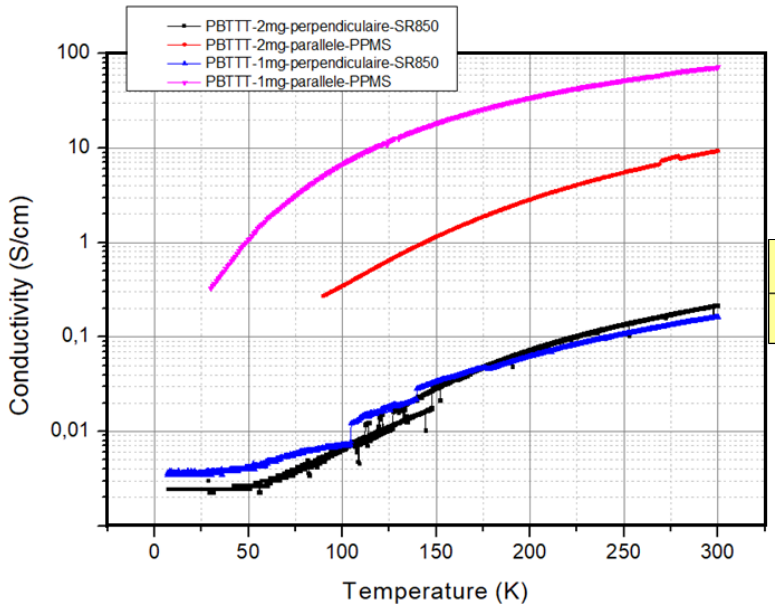


FIG. *2.48 : Préparation d'un film de C_{12}-PBTTT par Doctor Blade puis brossage et dopage par immersion dans une solution de F_6TCNNQ en acétonitrile.*



[F_6TCNNQ] en acétonitrile	Chaînes de C_{12}-PBTTT parallèle	perpendiculaire
1 mg/ml	70 S/cm à 300 K	0,2 S/cm à 300 K
2 mg/ml	10 S/cm à 300 K	0,2 S/cm à 300 K

FIG. *2.49 : Dépendance en température de la conductivité électrique de films de C_{12}-PBTTT brossés puis dopés par des solutions de F_6TCNNQ en acétonitrile de différentes concentrations : 2 mg/ml ou 1 mg/ml (à gauche). Tableau des propriétés à 300 K sous 10^{-8} bar (à droite).*

La figure 2.49 rapporte les dépendances en température des conductivités électriques de quatre films de C_{12}-PBTTT-F_6TCNNQ. La trop haute résistance des films brossés perpendiculairement au passage du courant a nécessitée des mesures de transport selon la méthode deux pointes en raison de leur faible conductivité ainsi que de leur finesse (épaisseur < 30 nm). On observe des comportements de type isolant sur les quatre échantillons provoquant d'ailleurs une saturation du signal en deçà de 150 K pour les films les plus résistifs. La contre-intuitive observation d'une conductivité électrique moindre sur des films théoriquement plus dopés (par leur immersion dans une solution plus concentrée en dopant) peut être expliquée par les phénomènes de vieillissement. L'effet conséquent de dédopage en fonction du temps évoqué dans le paragraphe précédent stipule qu'un échantillon de conductivité initiale de 2500 S.cm^{-1} possède une conductivité d'environ 100 S.cm^{-1} après quelques heures à l'air. L'échantillon dopé par la solution à 2 mg/ml ayant été mesuré quarante-huit heures après celui dopé par la solution à 1 mg/ml, il n'est donc pas surprenant d'observer une telle différence de conductivité électrique. Ce phénomène handicape très largement une étude plus rigoureuse des propriétés de transport en température par ces méthodes.

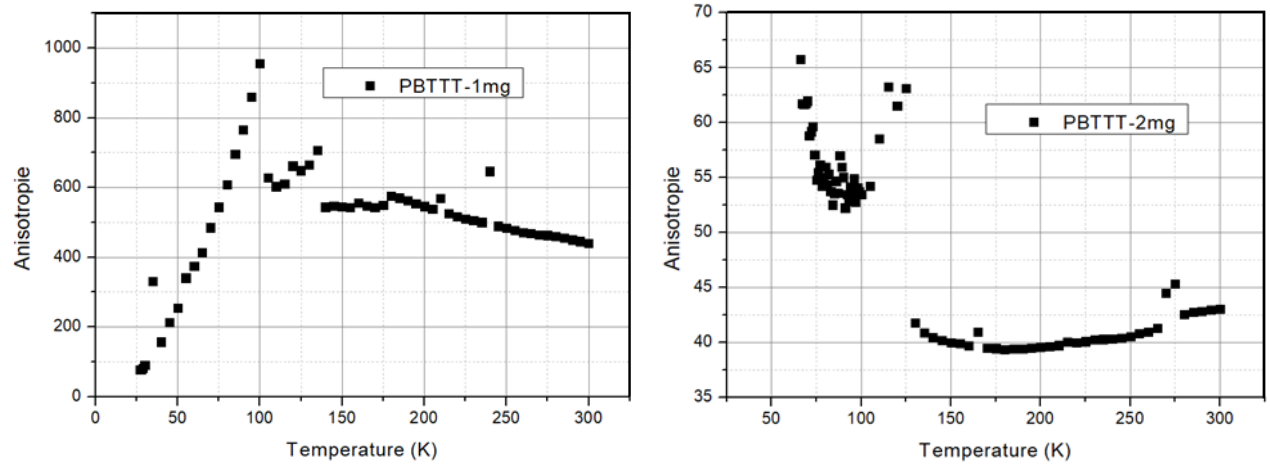


FIG. *2.50 : Dépendance en température de la conductivité électrique de films de C_{12}-PBTTT brossés puis dopé par des solutions de F_6TCNNQ en acétonitrile de différentes concentrations : 2 mg/ml ou 1 mg/ml.*

La figure 2.50 montre l'anisotropie observée sur les films possédant deux dopages distincts. On y remarque une anisotropie variant peu en température de 300 à 150 K. Les valeurs sous 150 K ne sont pas fiables en raison du phénomène de saturation mentionné précédemment. Ces valeurs sont très différentes pour les deux dopages ; à savoir un rapport de 400 pour un dopage assuré par une solution à 1 mg/ml contre 40 pour un dopage assuré par une solution à 2 mg/ml. Toutefois, l'instabilité des matériaux ne permet pas de tirer des conclusions sur ces observations. On retiendra simplement de ces mesures le constat de différences notables entre les conductivités électriques intra-chaîne et inter-chaîne mises en lumière par l'effet du brossage à travers l'anisotropie observée ; ainsi que des effets de vieillissement colossaux (diminution de la conductivité électrique d'un facteur 10^6) observés sur ces échantillons.

4.4 PANI-CSA

La polyaniline[126] (PANI) est un polymère conjugué aux multiples applications en raison de sa stabilité chimique, de sa bonne conductivité électrique ainsi que des facilités de synthèse et de modulation de dopage ; sa structure chimique est représentée figure 2.51. Elle est constituée de l'aniline (monomère de première génération) qui se polymérise en formant des liaisons amine et/ou imine entre ses cycles aromatiques. C'est la proportion relative entre ces deux types de liaisons qui détermine le degré d'oxydation du polymère. Si l'on désigne par *m* la fraction de liaisons imines (état oxydé) et par *n* la fraction de liaisons amines (état réduit) alors on peut distinguer trois états d'oxydation distincts :
- (m ; n) = (0 ; 1) correspond à la leucoéméraldine avec 100 % de liaisons amines : état totalement réduit.
- (m ; n) = (0.5 ; 0.5) correspond à l'éméraldine base avec 50 % de liaisons amines et 50 % de liaisons imines.
- (m ; n) = (1 ; 0) correspond à la pernigraniline avec 100 % de liaisons imines : état totalement oxydé.

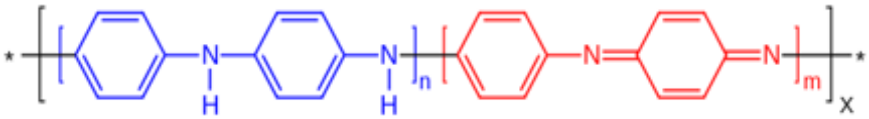


FIG. *2.51 : Structure éméraldine de la polyaniline.*

Parmi ces différentes formes de polyaniline, celle qui représente un réel intérêt technologique est l'éméraldine en raison de sa stabilité à température et atmosphère ambiantes et de sa haute conductivité électrique. Le dopage acido-basique de la polyaniline étant réversible, celle-ci peut se dédoper en milieu basique et se doper en milieu acide aisément grâce respectivement à l'ammoniaque ou l'acide chlorhydrique ou encore l'acide camphresulphonique dans le cadre de l'étude qui suit.

Une infime partie des travaux réalisés dans cette thèse, ayant pour but de démontrer la bonne répétabilité de mesures thermoélectriques traite de la polyaniline dopée à l'acide camphresulphonique. La synthèse, les mesures publiées ainsi que la modélisation ont été réalisés par D. Brault dans le cadre de ses travaux de thèse.[50]

La polyaniline a d'abord été synthétisée à 223 K selon le protocole de Adams *et al.*[127] Inévitablement dopée à l'acide chlorhydrique après sa synthèse, un dédopage à l'ammoniaque fût nécessaire pour procéder ensuite à un dopage en acide camphresulphonique en présence de méta-crésol selon le protocole de Holland *et al.*[128] comme illustré figure 2.52. L'étude a permis d'établir des liens de causalité entre les propriétés thermoélectriques et les dopages primaire et secondaire pour des taux d'oxydation allant de 30 % à 90 %.

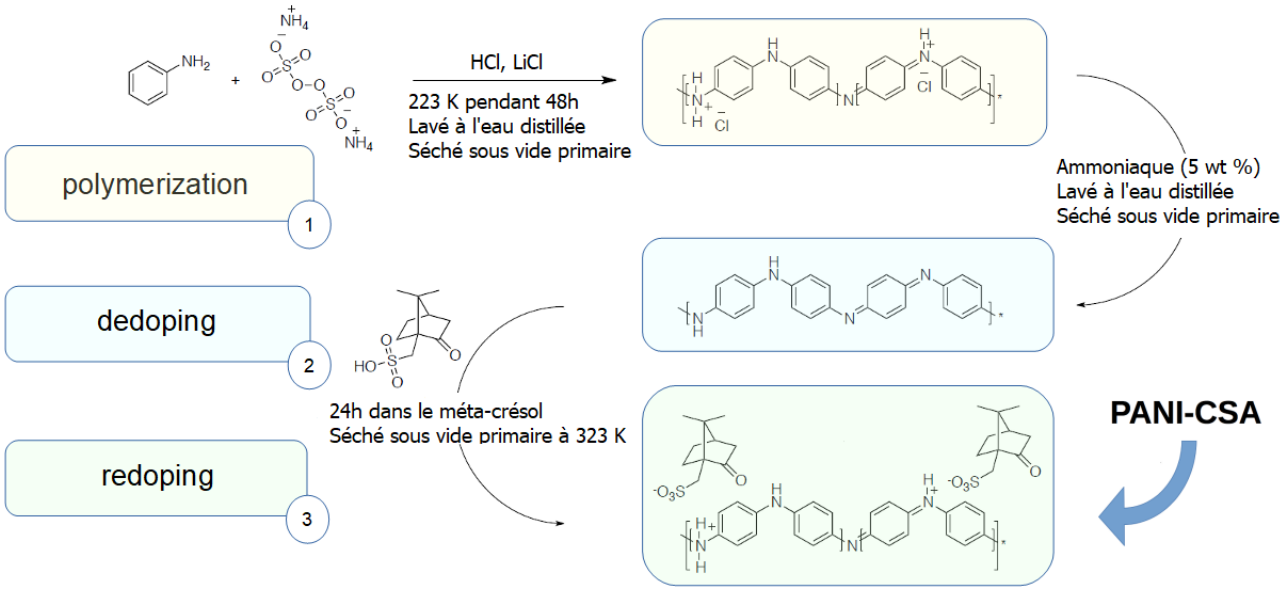


FIG. *2.52 : Schéma du protocole de synthèse, dédopage, dopage de la PANI-CSA.*

La figure 2.52 représente schématiquement la synthèse, le dédopage et le dopage de la PANI-CSA en poudre. Des poudres à différents taux de dopage en CSA ont été compressées sous une pression uni-axiale de 1 GPa pour former des pastilles postérieurement caractérisées en diffraction de rayons X. Les pics apparaissant sur les diffractogrammes représentés figure 2.53 de droite sont au nombre de trois. Ces pics sont larges et centrés à 2θ = 15° ; 20° et 25° conforment aux observations réalisées dans d'autres études de référence représentées figure 2.53 de gauche. Leur définition est fonction du taux de dopage. Le plus haut taux de cristallinité est atteint pour un dopage primaire avoisinant 60 % au vu de l'intensité des pics et de leur largeur à mi-hauteur. Le degré d'organisation structurale décroît au-delà et en deçà de ce taux d'oxydation de 60 %.

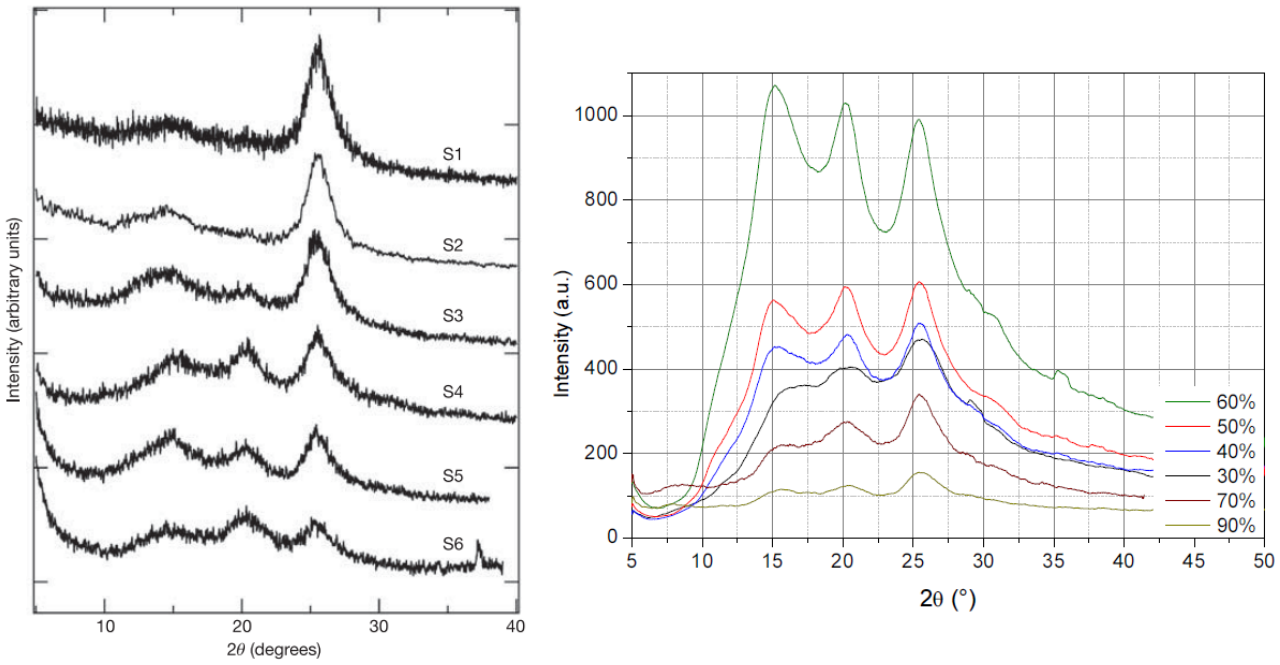


FIG. *2.53 : Diffractogrammes de PANI-CSA synthétisées selon différentes méthodes dont la conductivité électrique possède un comportement métallique à haute température (à gauche).*[129] *Diffractogrammes de PANI-CSA synthétisées dans le cadre de la thèse de D. Brault (à droite).*[130]

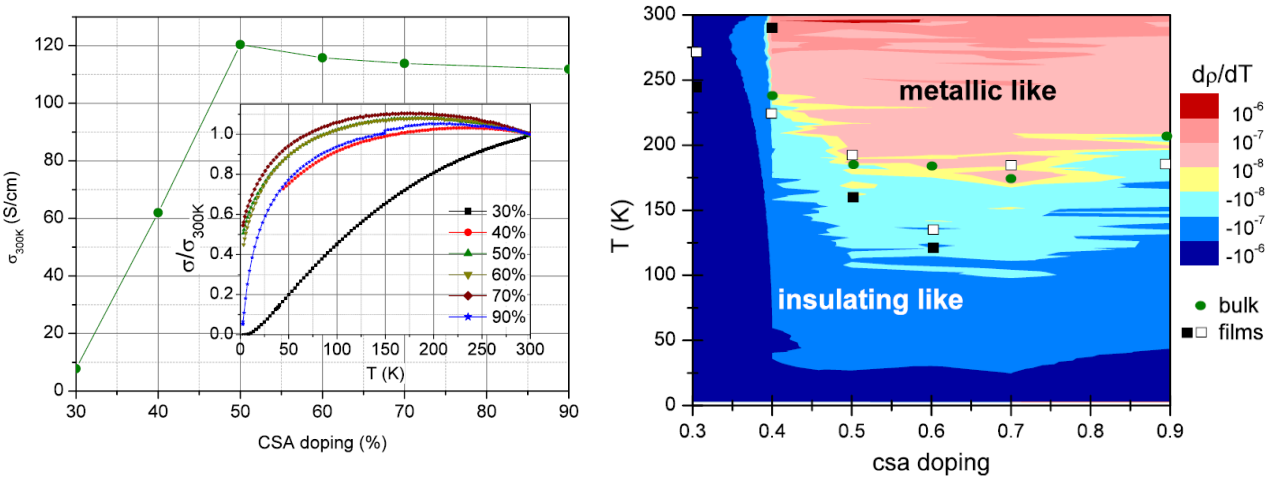


FIG. *2.54 : Conductivité électrique de PANI-CSA à 300 K en fonction du taux de dopage. L'encart représente les dépendances en température de la conductivité électrique normalisées à 300 K (à gauche). Diagramme illustrant le crossover métal-isolant en fonction de la température et du taux de dopage (à droite).*[130]

La figure 2.54 de gauche montre la variation de conductivité électrique à 300 K sous 10^{-8} bar en fonction d'un dopage en CSA allant de 30 à 90 %. Ces valeurs, utilisées pour renormaliser les dépendances en température figurant dans l'encart, sont typiquement deux fois plus basses que les valeurs usuellement reportées pour des films de PANI-CSA en raison d'un dopage secondaire différent. On discerne un *crossover* métal-isolant qui est fonction du dopage et de la température. La métallicité ainsi que le caractère isolant (ou semi-conducteur) liés à la pente $d\rho/dT$ sont quantifiés et reportés figure 2.54 de droite. La dépendance en taux de dopage du *crossover* permet de dresser deux hypothèses. D'une part, l'augmentation de la température de Fermi engendrée par la hausse de la densité de porteurs de charge elle-même liée au dopage permet de franchir le seuil de mobilité séparant les états localisés des états délocalisés et concède ainsi à la PANI-CSA un transport de type métallique. D'autre part, l'insertion d'anions CS^- favorise une conformation étendue des chaînes de PANI pouvant alors entraîner une croissance des régions métalliques. Cependant, un dopage allant au-delà de la limite d'oxydation permise par le polymère provoque un écrantage des sites aminés par le CSA en excès et conduit à une contraction des chaînes provoquant *in fine* une baisse conjointe de la cristallinité et de la conductivité électrique ; hypothèse vérifiée par l'observation de ces phénomènes en mesure de transport comme en diffraction de rayons X.

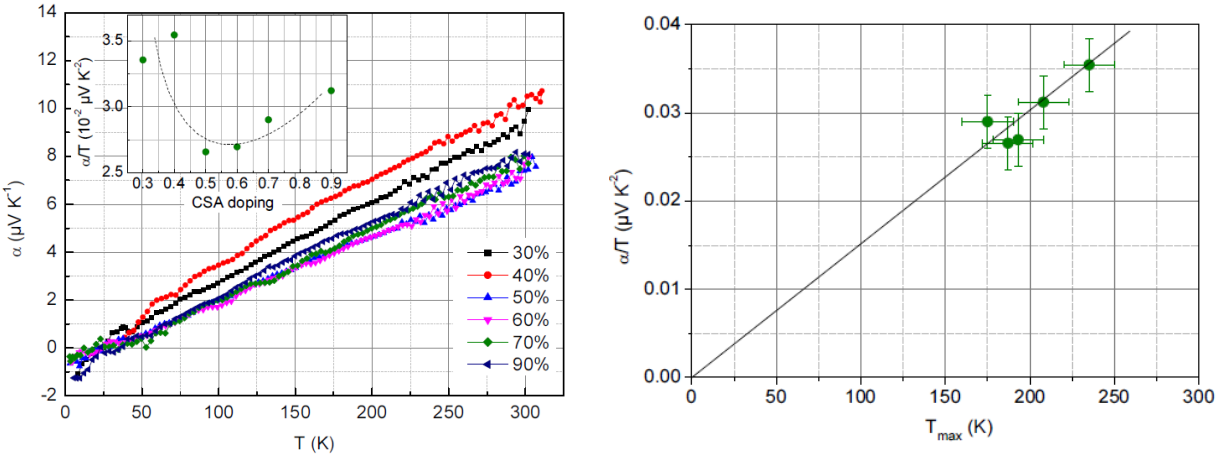


FIG. *2.55 : Dépendance en température du coefficient Seebeck de la PANI pour différents dopages en CSA. L'encart représente $d\alpha/dT$ en fonction du dopage (à gauche). Évolution de $d\alpha/dT$ en fonction de T_{max} défini au maximum de conductivité électrique. La droite suggère une proportionnalité entre ces valeurs (à droite).*[130]

La figure 2.55 de gauche montre la dépendance en température du coefficient Seebeck pour différents dopage en CSA de la PANI. Les coefficients Seebeck s'étalent de 7 à 10 $\mu V.K^{-1}$ à 300 K sous 10^{-8} bar et présentent tous une dépendance linéaire en température quelque soit le dopage considéré. Dans l'encart, on constate en moyenne une diminution de $d\alpha/dT$ de 30 à 60 % en dopage puis une augmentation de 60 à 90 %. La pente $d\alpha/dT$ est, dans ce type de système, inversement proportionnelle à l'énergie de Fermi. L'augmentation de la densité de charges engendrée par la hausse du taux de dopage cause un accroissement du niveau de Fermi jusqu'à une valeur optimale à 60 %. Si l'on considère la PANI-CSA comme un métal isotrope, la diminution de $d\alpha/dT$ au-delà de 60 % peut alors être expliquée comme fonction du libre parcours moyen des charges allant diminuant du fait de la contraction des chaînes que cause l'introduction en excès de CSA. L'analyse des diffractogrammes conjointe à cette dernière observation suggère une forte dépendance du coefficient Seebeck à la conformation du polymère. En outre, la dépendance linéaire en température du coefficient Seebeck indique une origine métallique des propriétés de conduction de PANI-CSA comme cela a déjà été évoqué dans l'analyse précédente. Enfin, la dépendance vraisemblablement linéaire liant α/T et T_{max} visible sur la figure 2.55 de droite indique que l'augmentation du degré de métallicité de PANI-CSA entraîne des diminutions relativement équivalentes de ces deux grandeurs.

Au terme de cette étude, un *crossover* métal-isolant a été mis en lumière soulignant la versatilité du matériau en fonction du désordre et du dopage chimique. Le caractère métallique de la PANI atteint son paroxysme pour un dopage en CSA de 60 %. En deçà de cette valeur, l'ajout d'acide camphresulphonique augmente la densité de charges et améliore la cristallinité. Au-delà d'un dopage à 60 % on observe la disparition du caractère métallique très probablement engendrée par l'augmentation du désordre résultant d'un excès de dopants dans la structure.

5 Conclusion

Les études portant sur les matériaux organiques ont récemment démontré les motifs de l'attractivité de leurs propriétés thermoélectriques pour des applications en conditions ambiantes. Le facteur de mérite de plusieurs polymères conjugués a par exemple été optimisé par le contrôle des dopages primaire et secondaire jusqu'à approcher significativement celui des meilleurs matériaux inorganiques dans certains cas. Le PEDOT en particulier est le polymère conjugué qui a suscité le plus d'intérêt durant cette dernière décennie en raison de sa conductivité électrique très élevée et de son bon coefficient Seebeck lorsqu'il est convenablement structuré et dopé. D'un point de vue économique et écologique, il est recensé jusqu'à présent comme un matériau peu coûteux et non toxique. Il est donc réaliste, au vu des excellents résultats observés dans une discipline relativement jeune, d'imaginer un remplacement des matériaux inorganiques usuels employés pour l'électronique par des matériaux exclusivement organiques ou encore de voir naître une exploitation rentable inédite de la conversion thermoélectrique durant les prochaines décennies. L'optimisme porté par de telles performances ainsi que la nécessité de comprendre plus encore le comportement intrinsèque de ces matériaux ont motivé les études relatées dans cette thèse. La présentation des propriétés générales des polymères conjugués conducteurs, l'état de l'art des plus emblématiques d'entre eux et les premières mesures exposées dans ce chapitre 2 justifient cet investissement scientifique. Ces quelques éléments introduisent la genèse des résultats expérimentaux répartis dans les chapitres 4 et 5 qui suivront le prochain chapitre 3 consacré aux techniques expérimentales employées pour la réalisation de ces travaux.

Chapitre 3 : TECHNIQUES D'INVESTIGATION

Les principales techniques instrumentales utilisées dans le cadre de cette thèse sont présentées dans ce troisième chapitre, à commencer par une description sommaire des principes physiques des appareils de caractérisation physico-chimique. Tenant une place prépondérante dans ce travail, l'appareil de mesure physique PPMS® sera ensuite présenté. Les techniques de pompage et de cryogénie s'y rapportant sont décrites dans l'annexe 3. Les principes des mesures de transport ainsi que la préparation des échantillons seront enfin détaillés pour terminer avec la présentation de la mesure dite "3ω" ainsi que les premiers résultats des essais permis par l'avancement du développement instrumental réalisé.

1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie FTIR (*Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. On place l'échantillon à caractériser sur le chemin optique d'un faisceau de lumière constitué de plusieurs fréquences. On mesure l'absorption de ce faisceau par l'échantillon à de multiples reprises pour différentes longueurs d'ondes.

Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre de Michelson qui est un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière. Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences destructives ou constructives. Différentes longueurs d'onde sont ainsi obtenues, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent. L'interférogramme brut (c'est-à-dire le signal de la lumière absorbée en fonction de la position du miroir), doit être transformé en données exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde). Ce procédé requiert un algorithme commun : la transformée de Fourier, donnant son nom à cette technique.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge ; nommées ainsi relativement au spectre visible :
-L'infrarouge lointain allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} (1000 – 25 µm, en pratique sur la gamme 1000 – 30 µm), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle.
-Le rayonnement infrarouge moyen allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} (25 – 2,5 µm, en pratique sur la gamme 30 – 1,4 µm) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rovibrationnelle associée.
-Le proche infrarouge, plus énergétique allant approximativement de 14000 à 4000 cm^{-1} (2,5 – 0,7 µm, en pratique sur la gamme 1,4 – 0,8 µm) peut exciter les vibrations harmoniques.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, des masses atomiques et par le couplage vibronique associé. Afin que

le mode vibrationnel d'une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent. En particulier, dans les approximations de Born-Oppenheimer et harmonique, lorsque l'hamiltonien moléculaire correspondant à l'état fondamental électronique, il peut être approximé par un oscillateur harmonique au voisinage de la géométrie moléculaire d'équilibre, les fréquences de résonance sont déterminées par les modes normaux correspondant à la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique moléculaire. Néanmoins, les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison et aux masses atomiques. La fréquence des vibrations peut donc être associée à une liaison particulière.

Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule liaison qui peut être étirée. Les molécules les plus complexes possèdent plus de liaisons dont les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques pouvant être liées à des groupements chimiques. Par exemple, les atomes d'un groupement CH_2 que l'on trouve communément dans les composés organiques peuvent vibrer de six manières différentes : étirements (*stretching*) symétriques et antisymétriques, cisaillement (*scissoring*), bascule (*rocking*), agitation hors du plan (*wagging*) et torsion (*twisting*). Ainsi, chaque pic d'absorption est caractéristique de la sollicitation d'une liaison covalente et permet d'identifier les fonctions chimiques constituantes du matériau caractérisé.

Les spectres présentés ont été réalisés avec un spectromètre à transformée de Fourier *IR-TN Perkin Spectrum™ One* entre 600 et 3500 cm^{-1} (rayonnement infrarouge moyen) avec une résolution de 2 cm^{-1} et muni d'un dispositif *ATR* (*Attenuated Total Reflectance*) sur des solides autoportés ou déposés sur des substrats de verre.

2 Spectroscopie ultraviolet-visible-proche infrarouge : *UV-Vis-NIR*

La spectroscopie communément dite "ultraviolet-visible" est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde peuvent être dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) et du proche infrarouge (750 nm – 1 400 nm). Les matériaux soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde sont susceptibles de subir des transitions électroniques d'un état fondamental à un état excité. Cette spectroscopie fait donc partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les échantillons analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse ou à l'état solide. Le spectre obtenu représente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Un spectrophotomètre *UV-Vis-NIR* mesure l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant au travers d'une référence. La référence est une réplique du récipient et du solvant utilisé pour l'échantillon, dans le cas d'une espèce liquide ou bien une réplique du substrat dans le cas d'une espèce solide. Le rapport des deux est la transmittance et permet de retrouver l'absorbance du matériau caractérisé.

Le spectrophotomètre est constitué d'une source lumineuse, d'un porte-échantillon, d'un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) servant à séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière et d'un détecteur. La source de radiation peut être un filament de tungstène (émettant dans la zone 350 – 1 700 nm), une lampe à arc au deutérium qui émet un spectre continu dans la région ultraviolette (190 – 400 nm), ou plus récemment une lampe à arc au xénon utilisable dans toute la région UV-Visible ou encore de diodes électro-luminescentes pour les longueurs d'onde du visible. Le détecteur est typiquement une photodiode, un photomultiplicateur ou un dispositif à transfert de charge *CCD* (*Charge-Coupled Device*). Les photodiodes sont utilisées

avec des monochromateurs qui sélectionnent une seule longueur d'onde perçue par le détecteur. Néanmoins on utilise plus récemment les *CCD* et barrettes de photodiodes qui peuvent enregistrer le spectre complet en quelques millisecondes.

Les derniers spectrophotomètres sont à double faisceau : la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un "blanc" (c'est-à-dire la référence : même cuve et même solvant que l'échantillon), l'autre passe par l'échantillon. Certains instruments à double faisceau ont deux détecteurs (photodiodes ou photomultiplicateurs), et les faisceaux de référence et d'échantillonnage sont mesurés en même temps. Dans d'autres instruments équipés d'un seul détecteur, les deux faisceaux passent par un séparateur optique, qui bloque l'un des faisceaux afin de mesurer l'autre séparément : le détecteur alterne entre la mesure du faisceau échantillon et celui du "blanc."

Les spectres présentés ont été réalisés avec un spectrophotomètre *Jasco™ V-670* entre 300 et 1500 nm avec une résolution de 1 nm sur des films déposés sur des substrats de verre.

3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière s'y propageant. Ce décalage en fréquence est l'effet Raman ; phénomène optique découvert indépendamment en 1928 par les physiciens Chandrashekhara Venkata Râman et Leonid Mandelstam et qui fut prédit par Adolf Smekal en 1923. L'apparition du laser dans les années 1960 a permis le développement de la spectroscopie Raman, consistant à envoyer une lumière monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse du décalage en fréquence permettent de remonter à certaines propriétés des matériaux. Le décalage en fréquence de l'onde électromagnétique traversant un milieu matériel correspond à un échange d'énergie entre les photons (l'onde électromagnétique) et le matériau qu'ils traversent (le milieu de propagation) : le photon a alors une diffusion inélastique. L'échange énergétique peut avoir plusieurs origines : vibrations du cristal ou bien excitations magnétiques. Dans le cas particulier où la diffusion est due à des ondes acoustiques, on parle de diffusion Brillouin. La diffusion Raman est donc la diffusion inélastique d'un photon par un milieu. Le fait que la diffusion soit inélastique implique un échange d'énergie entre le photon incident et le matériau *via* l'excitation vibrationnelle ou bien, en état solide, la création ou l'annihilation d'un phonon optique. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas :
-Le décalage Stokes : la lumière est décalée vers le rouge (abaissement de l'énergie du photon) avec l'excitation vibrationnelle ou la création d'un phonon.
-Le décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu (augmentation de l'énergie du photon) avec la désexcitation vibrationnelle ou l'absorption d'un phonon.
Le nom Stokes provient du physicien George Stokes qui a démontré en 1852 que la fluorescence implique un décalage vers le rouge. S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le matériau et le photon incident, alors la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. On parle dans ce cas de diffusion Rayleigh ; nom provenant du physicien anglais : John William Strutt.

En diffusion Raman, le décalage en longueur d'onde dépend du matériau et non pas de la longueur d'onde d'excitation, ce qui rend possible une analyse de la composition chimique d'un échantillon à partir de la façon dont il diffuse la lumière. L'intensité des raies Raman dépend seulement du nombre de molécules dans les différents modes vibrationnels qui leur sont associées. L'utilisation de la distribution de Boltzmann permet de rendre compte du rapport d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes : les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les

raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes. Les photons incidents peuvent être diffusés mais peuvent aussi modifier les vibrations dans l'échantillon étudié, par exemple en état solide par la création (processus Stokes) ou la destruction (processus anti-Stokes) des phonons. Les raies Raman (Stokes ou anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques.

Les spectres présentés ont été réalisés avec un *LabRAM™ HR Raman spectrometer* dont la source laser possède une longueur d'onde λ_{laser} = 514 nm, entre 400 et 2000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1}.

4 Diffraction de rayons X

La cristallographie aux rayons X, abrégée *XRD* pour *X-ray diffraction* ou DRX en français, est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons, qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non-cristallins, on parlera plutôt de diffusion. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que, dans une certaine mesure, la nature de ces atomes, leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique ou encore d'autres informations structurales. L'appareil de mesure s'appelle chambre de diffraction quand il est photographique et diffractomètre quand il comporte un système de détection des photons. Les données collectées avec ce dernier forment un diffractogramme.

Les diffractogrammes présentés ont été réalisés avec un *D8 Bruker™ diffractometer* exploitant la radiation monochromatique du cuivre Cu K_α fournissant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda_{Cu\,K_\alpha} = 1{,}5406\,\text{Å}$. Les acquisitions ont été réalisées entre 2θ = 3 et 50° avec une résolution de 0,02° et un temps d'acquisition d'environ dix secondes à température ambiante et pression atmosphérique.

5 PPMS® : cryogénie, pompage, amplificateur à détection synchrone

5.1 Éléments de cryogénie

Les principaux liquides cryogéniques utilisés sont l'hélium liquide (pour refroidir les supraconducteurs classiques, entre 0,5 et 4,2 K) et l'azote liquide (pour les écrans thermiques à 77 K, et pour refroidir les supraconducteurs à haute température critique), moins fréquemment l'hydrogène liquide (qui permet d'explorer une plage de température comprise entre 14 et 20 K). De plus, les deux isotopes de l'hélium (^{3}He et ^{4}He) sont utilisés, soit séparément soit ensemble dans les cryostats à dilution. Les propriétés physiques de ces éléments sont répertoriés dans le tableau 3.1.

	$T_{liquéfaction}$ [K]	$T_{solidification}$ [K]	$T_{inversion}$ [K]	Densité
N_2	77,36	63,3	621	0,808
^{4}He	4,21	superfluide à 2,17 K	51	0,121
^{3}He	3,18	superfluide à 2,6 mK	23	0,082
H_2	20,36	14,02	205	0,07

TAB. *3.1 : Caractéristiques des liquides cryogéniques usuels.*

Du fait de la chaleur absorbée par les bains cryogéniques, ces derniers subissent tout d'abord une évaporation qui absorbe une énergie proportionnelle à la quantité de liquide évaporé, du fait de la chaleur latente de cette transition de phase. Le gaz se trouve alors à la température de liquéfaction et commence à se réchauffer, au maximum jusqu'à la température extérieure. Un système cryogénique complet utilise généralement l'azote et l'hélium. Ce dernier est souvent utilisé en circuit fermé en raison de son prix. On le liquéfie au cours d'un cycle thermodynamique incluant un prérefroidissement au-dessous de sa température d'inversion, puis par une détente de Joule-Thomson : au cours de ce processus les pressions initiale (200 bar) et finale (1 bar) sont maintenues constantes. L'azote, quant à lui, provient de l'air liquéfié par un cycle thermodynamique et dont l'oxygène est séparé grâce à sa température de liquéfaction plus élevée de 13 K (~ 90 K).

Écrans thermiques

Un écran thermique est constitué d'un objet placé entre une zone froide et une zone chaude, et maintenu à une température intermédiaire. Il renvoie généralement par réflexion une fraction importante de la chaleur émise par la zone chaude, alors que lui-même ne rayonne qu'une puissance thermique beaucoup plus faible en direction de la zone froide. La surface de l'écran sera donc traitée de manière à présenter une réflectivité aussi élevée que possible. Le principe de fonctionnement d'un écran thermique est schématisé figure 3.1 ci-dessous.

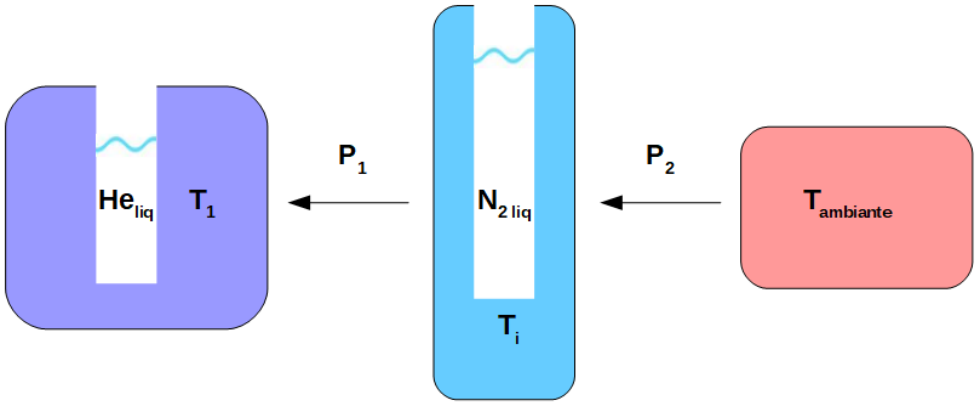


FIG. *3.1 : Puissances transportées en présence d'un écran thermique.*

Cryostat à hélium

Les premiers cryostats utilisés dans le cadre de la recherche en basse température étaient fondés sur le principe de la bouteille inventée par le physicien écossais James Dewar. Ce récipient est formé d'une double paroi de verre argenté (de façon à réfléchir le rayonnement thermique incident), l'espace entre les parois étant amené à un vide poussé (pour éviter la conduction et la convection). Les cryostats utilisant ce type de matériel comportent deux bouteilles de dewar emboîtées, la plus petite contenant l'hélium liquide alors que celle qui l'entoure est remplie d'azote liquide et sert d'écran thermique. L'utilisation du verre (mauvais conducteur thermique) permet de réduire la pénétration de chaleur par conduction dans les parois du cryostat. Toutefois, la fragilité de ces bouteilles les rend impropre à la plupart des applications industrielles. Depuis une trentaine d'années, des cryostats métalliques de tailles et de formes diverses ont été développés selon les besoins. Dans un petit cryostat métallique utilisé pour la recherche sur les supraconducteurs, un col assez long surmonte le réservoir d'hélium liquide : constitué d'une tôle d'acier aussi fine que possible, il permet de limiter à un niveau supportable la conduction thermique par les parois du réservoir. Un dispositif cryogénique de ce type utilisant l'hélium 4 et l'azote est schématisé figure 3.2 ci-après.

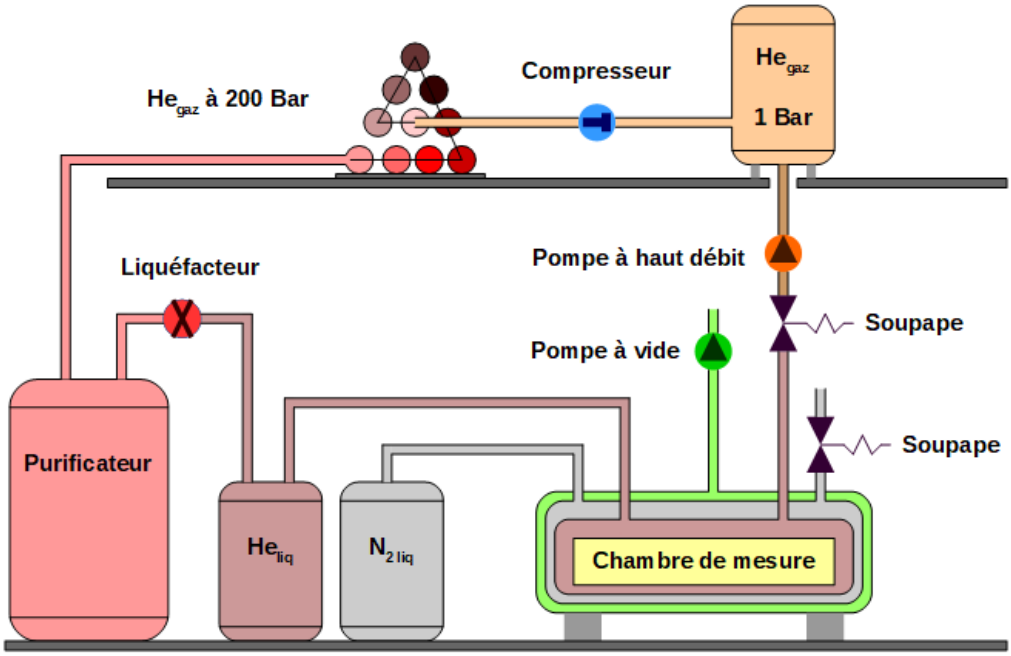


FIG. *3.2 : Dispositif cryogénique complet utilisant l'hélium 4 et le diazote à l'état liquide.*

Vide de paroi

L'espace qui entoure le réservoir d'hélium et celui qui entoure le réservoir d'azote sont vidés en plusieurs étapes. Un pompage mécanique, puis par pompe à diffusion turbomoléculaire, permet d'abaisser la pression au-dessous de 10^{-8} bar. Par la suite , l'introduction de l'azote puis surtout celle de l'hélium produisent un cryopompage : les gaz à faible pression qui se trouvent encore dans l'espace considéré vont se condenser sur les parois refroidies ; ils ne pourront donc plus contribuer à la conduction ni à la convection entre parois chaudes et parois froides, même s'ils se trouvent encore à l'intérieur de la zone vidée. Le cryopompage abaisse la pression au-dessous de 10^{-11} bar.

Effet des vapeurs froides

Les performances d'un cryostat seront grandement influencées par la température à laquelle l'hélium évaporé va en sortir. Le tableau 3.1 montre par exemple que pour l'hélium, l'énergie évacuée par la chaleur latente de vaporisation est 74 fois plus faible que celle qui sert à réchauffer le gaz de 4,2 à 300 K. Pour bénéficier de cette dernière, il convient donc de contraindre le gaz à se réchauffer avant de sortir du cryostat. À cet effet, on dispose sur le chemin des vapeurs froides un certain nombre d'écrans thermiques (situés au col du cryostat, pour la géométrie de la figure 3.3) reliés aux pièces qui reçoivent le plus de chaleur de l'extérieur. En particulier, les amenées de courant peuvent être soudées sur ces écrans de manière à être refroidies par l'hélium évaporé, ce qui augmente leur conductivité électrique et permet ainsi d'en réduire la section pour un courant donné. Il résulte des considérations précédentes qu'une optimisation poussée des amenées de courant nécessite la prise en compte de la géométrie des écrans thermiques, du gradient thermique le long du conducteur, des dépendances en température des conductivités thermique et électrique, et cetera.

Descentes de courant

Comme le montre sommairement la figure 3.3, le col du cryostat sert de passage à différents conduits reliant l'intérieur du réservoir d'hélium à l'extérieur (tube de transvasage, alimentation électrique de l'échantillon et/ou des bobines magnétiques, fils de mesure). La forte différence de température qui existe entre les deux extrémités de ces conduits provoque un transfert de chaleur

entre l'extérieur et l'hélium froid. On peut limiter la puissance thermique transportée par les tuyaux et autres dispositifs non-électriques, en utilisant des matériaux mauvais conducteurs de chaleur. En revanche, les amenés de courant constituent à cet égard un point critique du montage, la bonne conductivité électrique allant généralement de pair avec une bonne conductivité thermique. Le dimensionnement des amenées de courant passe en premier lieu par une optimisation de la section : une section trop grande amènera une quantité excessive de chaleur, de l'extérieur vers l'hélium, alors qu'avec une section trop faible, c'est l'échauffement par effet Joule (compte-tenu du courant à transporter) qui apportera un surplus de chaleur au bain cryogénique, préjudiciable à son maintien.

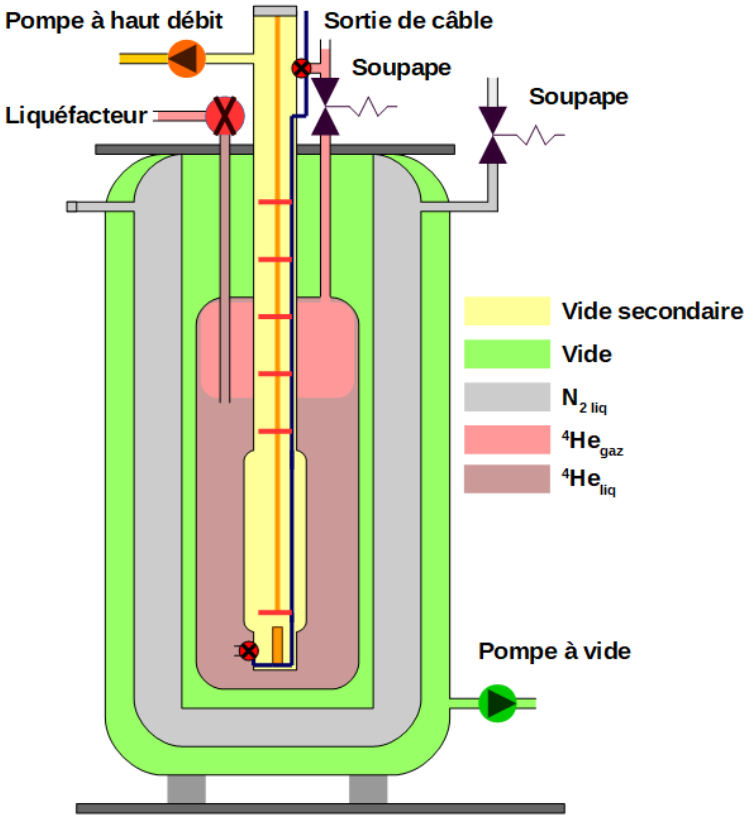


FIG. *3.3 : Cryostat métallique destiné à la recherche.*

Abaissement de la température par pompage

Il est possible d'abaisser la température du bain cryogénique en le maintenant à une pression réduite. Les pompes à grand débit permettent d'atteindre typiquement, sur un bain d'hélium, une pression d'environ 10^{-4} bar. Il en découle que ce procédé de refroidissement ne permet guère de descendre au-dessous de 1 K. Le maintien d'une pression faible sur un liquide implique l'évacuation ininterrompue de vapeur en volume considérable sur un cryostat de grande dimension. Lorsque l'objet refroidi est assez petit, il est possible de le placer dans un réservoir séparé qui seul sera refroidi par pompage. Les deux réservoirs d'hélium sont reliés par un tube capillaire permettant de maintenir, par perte de charge, une différence de pression entre eux ; ce mode de refroidissement est représenté figure 3.4 ci-dessous.

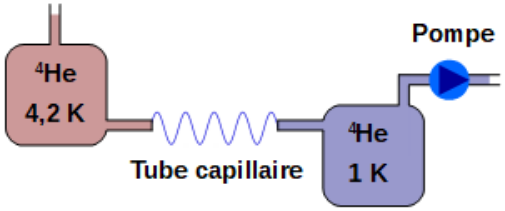


FIG. *3.4 : Cryostat à pompage local.*

5.2 *Cryocooler* & PPMS®

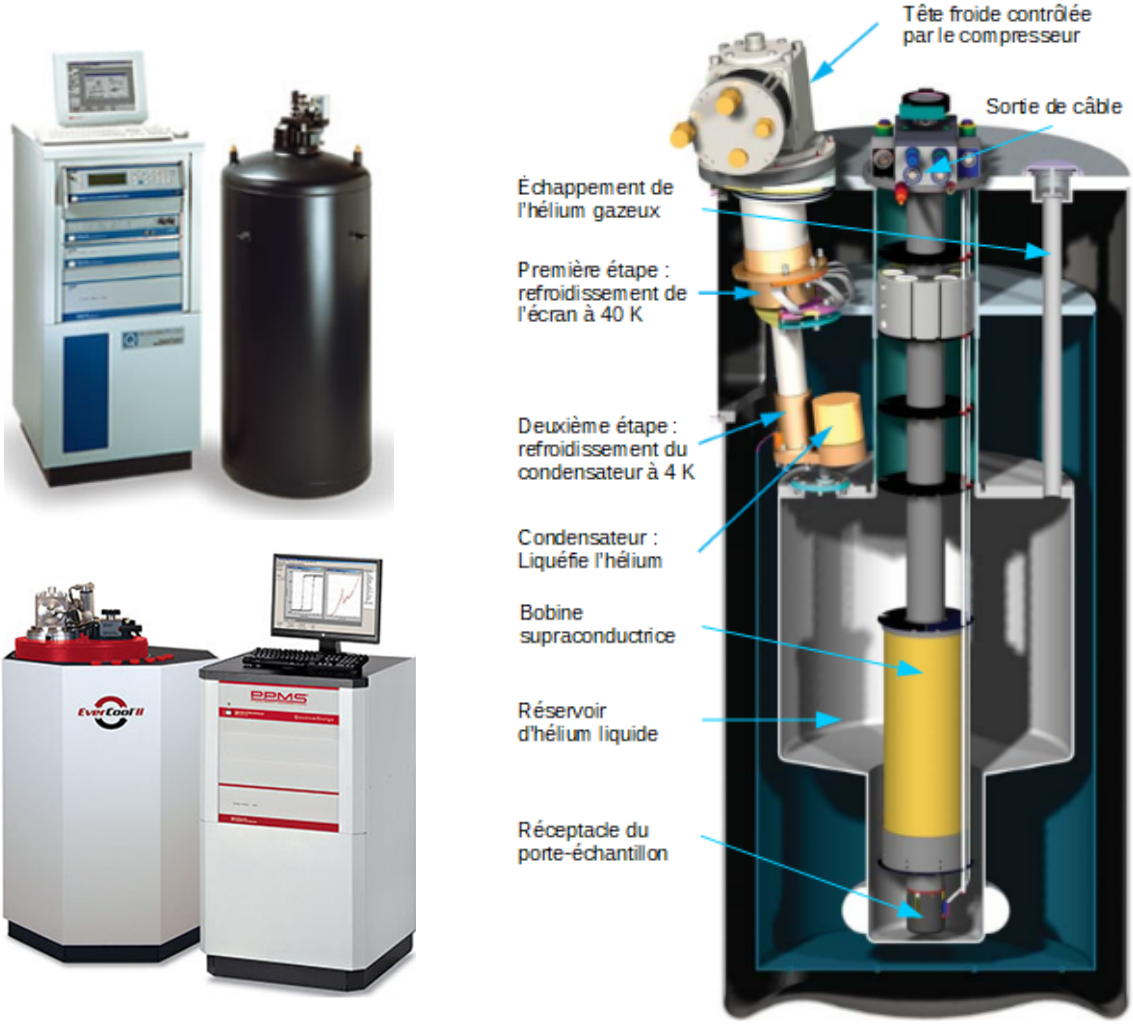


FIG. *3.5 : Photographies des deux modèles de PPMS® employés et vue en coupe du cryostat du modèle Evercool II.*

Deux cryostats ont été utilisés pour les mesures présentées dans les chapitres suivants. Le premier est constitué d'une cuve quadruple peau identique à celle représentée figure 3.5 en haut à gauche. Il possède donc un écran thermique rempli d'azote liquide, deux écrans thermiques sous vide ainsi qu'un réservoir d'hélium liquide au centre. Le remplissage de ce dernier doit régulièrement être assuré manuellement *via* une canne de transfert équipée d'une électrovanne reliée à un liquéfacteur d'hélium. Le système de pompage de la chambre de mesure de ce cryostat permet d'obtenir un vide primaire de 10^{-2} bar. Le second cryostat utilisé pour les mesures exclusivement reportées chapitre 5 appartient aux dernières générations de dispositifs cryogéniques fonctionnant sur le même principe que celui évoqué ci-dessus en liquéfiant de l'hélium gazeux (typiquement ~ 5 litres) mais sans azote liquide. En outre, le cycle de liquéfaction de l'hélium est asservi à la consommation réel du cryostat afin de minimiser les besoins en hélium. La chambre de mesure de ce cryostat est équipée d'une pompe cryogénique qui permet d'obtenir un vide secondaire maintenu de 10^{-8} bar. La vue en coupe figure 3.5 à droite du cryostat met notamment en évidence le réservoir d'hélium liquide dans la partie la plus centrale du dewar, qui est connecté à la tête froide contrôlée par un compresseur. À l'intérieur du réservoir est immergée la bobine supraconductrice permettant de générer des champs magnétiques continus jusqu'à ± 9 T. Un tel cryostat permet ainsi de mesurer des propriétés physiques en fonction de la température de 2 à 400

K. Le système électronique permettant l'asservissement des paramètres physiques du cryostat est le *model 6000* développé par Quantum Design, Inc. et leur assemblage forme le dispositif de mesure nommé PPMS® (*Physical Properties Measurement System*®) représenté figure 3.5 en bas à gauche.

5.3 Techniques de mesure

5.3.1 Mesure du transport électrique et thermoélectrique

Les mesures des propriétés de transport sont généralement réalisées à l'aide de quatre contacts : deux contacts pour le courant électrique et deux contacts pour la mesure de tension. Ce type de montage permet de s'affranchir des résistances de contact en série (au niveau des contacts de courant) avec l'échantillon. Un courant électrique compris entre 10 µA et quelques dizaines de mA est usuellement appliqué pour ce type d'expériences. Ainsi, des résistances couvrant la gamme de l'ohm au Mégaohm peuvent être mesurées. La connaissance des paramètres géométriques de l'échantillon incluant sa section et la distance séparant les contacts de tension permettent de déduire de la mesure de résistance la résistivité électrique de l'échantillon qui caractérise de manière intensive ses propriétés de transport électrique. L'asservissement des paramètres électriques de la mesure est assuré par le *lock-in amplifier model 7100* du PPMS®. Deux options ont été exploitées pour réaliser les mesures de transport, elles sont décrites ci-dessous.

Mesure du transport électrique et thermoélectrique en TTO (*Thermal Transport Option*)

L'option TTO du PPMS® permet de réaliser la mesure des propriétés de transport thermique, thermoélectrique et électrique avec un unique montage selon la méthode quatre pointes. Les contacts thermiques/électriques sont des barreaux de cuivre collés sur l'échantillon à l'époxy d'argent et vissés dans des dominos reliés aux thermocouples, au chauffage et à la masse. La borne de courant I+ est portée par le *heater* qui peut éventuellement chauffer l'échantillon par effet Joule grâce à une résistance r de 2,2 kΩ. Les bornes de potentiels V+ et V- font également office de thermomètres et permettent ainsi de relever en plus de la tension U le gradient thermique ΔT. Les masses électrique et thermique I- sont confondues et fixées sur un unique plot. On notera que cette option de mesure comprenant des aspects thermiques nécessite un vide secondaire (10^{-8} bar) ainsi que des écrans thermiques à l'intérieur de la chambre de mesure (six au total) pour limiter les phénomènes de conduction et de convection. Le principe de cette mesure est schématisé figure 3.6.

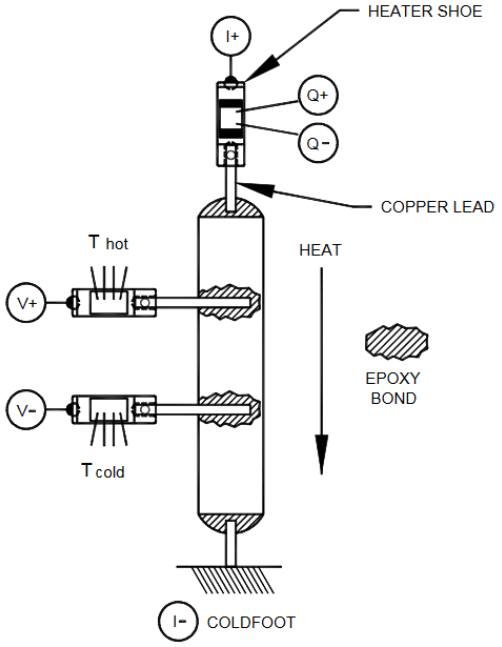


FIG. *3.6 : Schéma de principe de la mesure TTO.*

Le système corrige également l'effet du rayonnement de l'échantillon *via* la prise en compte de son émissivité. Les précisions sont de l'ordre de 5 % pour le coefficient Seebeck dans la gamme $1\ \mu V.K^{-1} \leq \alpha \leq 10^3\ \mu V.K^{-1}$ et de l'ordre du mΩ pour les résistances évaluées (~ kΩ) à partir de la tension U et du courant I. Le chauffage d'une extrémité de l'échantillon permettant l'application d'un gradient thermique à 1 % de la température de l'échantillon est modulé par le passage d'un courant I_{heat} variant de 0,7 à 3 mA. Cela équivaut donc à une puissance de chauffage de l'ordre du milliwatt. La résistivité de l'échantillon est mesurée en appliquant un courant alternatif basse fréquence (entre 1 Hz et 1 kHz) et d'intensité comprise entre 10 µA et quelques dizaines de mA. Plusieurs corrections sont appliquées aux mesures afin de pallier l'effet Seebeck des fils et les diverses pertes de chaleur. Les fils sont constitués de manganin et leur signal est inférieur à $1\ \mu V.K^{-1}$. Les pertes de chaleur quant à elles sont essentiellement causées par la conduction dans les contacts (K_{cuivre}) et le rayonnement de l'échantillon (P_{rad}). La résistivité électrique ρ, le coefficient Seebeck α et la conductivité thermique κ sont donc corrigés et obtenus selon :

$$\rho = \frac{U}{I}\frac{s}{L} = R\frac{s}{L}$$

où s et L sont respectivement la section du matériau et la distance séparant les thermomètres/contacts V+ et V- ; R représente la résistance constituée par le volume du matériau.

$$\alpha = \frac{\Delta V_\infty}{\Delta T_\infty} - \alpha_{manganin}$$

avec ΔT_∞ et ΔV_∞ définis selon :

$$\Delta T_{model} = \Delta T_\infty \left(1 - \frac{\tau_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \tau_2 e^{\frac{t}{\tau_2}}}{\tau_1 - \tau_2}\right) \quad \text{et} \quad \Delta V_{model} = \Delta V_\infty \left(1 - \frac{\tau_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} \pm \tau'_2 e^{-\frac{t}{\tau'_2}}}{\tau_1 - \tau'_2}\right) + bt + c$$

où τ_1 et τ_2 sont respectivement les délais de diffusion thermique dus à l'échantillon et aux contacts, b représente la dérive linéaire du potentiel prenant en compte les potentiels thermiquement induits dans les fils ainsi que la dérive de l'électronique, et c représente l'*offset* de la tension.

$$\kappa(T) = \frac{s}{L}\left(\frac{r I_{heat}^2 - P_{rad}}{\Delta T_\infty} - K_{cuivre}(T)\right) \quad \text{avec} \quad P_{rad}(T) = \sigma \epsilon \left(\frac{A}{2}\right)\left(T_{hot}^4 - T_{cold}^4\right)$$

où A est l'aire de l'échantillon, σ est la constante de Stefan-Boltzmann, ϵ est l'émissivité.

Enfin, ces mesures se déroulent par périodes automatiquement ajustées d'un maximum de 1430 secondes et suivent une rampe thermique de $0{,}1\ K.min^{-1}$. Des temps de refroidissement sont rigoureusement respectés de manière à éviter l'apparition d'un effet Thomson. Le suivi de la température des thermomètres et des paramètres physiques associés en fonction du temps ainsi qu'un schéma d'échantillon en mesure sont représentés figure 3.7.

Dans le cas de mesures sur films déposés sur substrat de verre (comme il sera exclusivement le cas dans les travaux présentés aux chapitres suivants), la conductivité thermique mesurée sera celle du substrat de verre et non celle du matériau y étant déposé. En effet, la conductivité thermique du verre étant plus grande que celle des polymères conjugués étudiés et la section de verre étant bien supérieure à celle du film déposé, la mesure thermique en est court-circuitée.

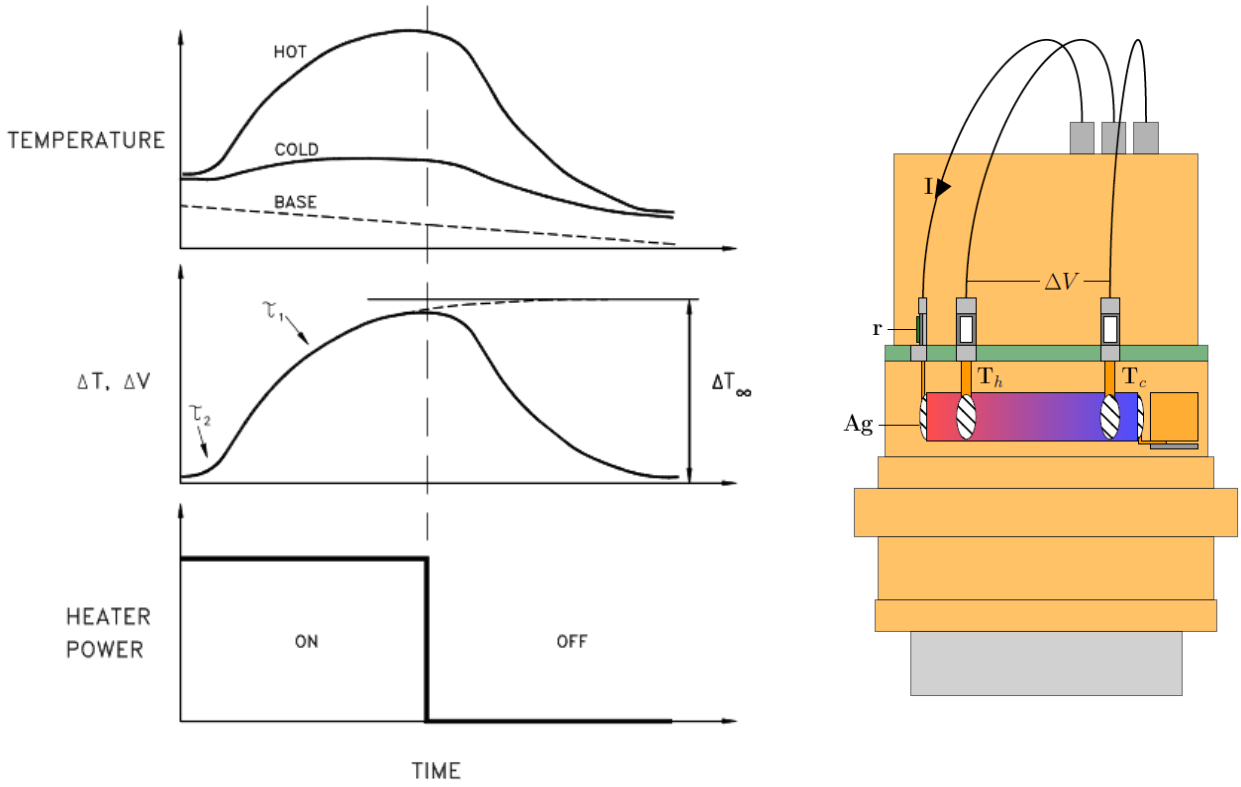


FIG. *3.7 : Suivi de la température des thermomètres et des paramètres physiques associés en fonction du temps (à gauche). Schéma d'une mesure TTO en cours de réalisation où l'échantillon est astreint à un gradient thermique (à droite).*[50]

Mesure du transport électrique en ACT (*Alternative Current Transport*)

L'option ACT du PPMS® permet de réaliser la mesure des propriétés de transport électrique selon la méthode quatre pointes schématisée figure 3.8. Les contacts électriques sont des fils d'or (⌀ ≈ 25 µm) collés sur l'échantillon à la laque d'argent et reliés à des plots. À l'instar d'une mesure par l'option TTO, les deux fils I+ et I- sont collés aux extrémités et permettent la circulation du courant électrique dans l'échantillon. Les deux fils V+ et V- collés sur les contacts intérieurs permettent de relever la tension entre ces deux points. Employant le même *lock-in amplifier model 7100*, les choix de configuration en matière de courant électrique sont identiques à ceux évoqués dans la description de l'option TTO. Les mesures ont été réalisées en appliquant un courant de 10 µA à 17 Hz durant 1 sec en suivant une rampe thermique de 0,5 $K.min^{-1}$. Des tests réalisées suivant une rampe thermique plus lente de 0,1 $K.min^{-1}$ n'exhibent pas d'écart sur les tensions mesurées. On en déduit que l'emploi de la rampe plus rapide ne souffre pas d'une mauvaise thermalisation de l'échantillon, elle sera donc préférée pour une plus grande efficacité.

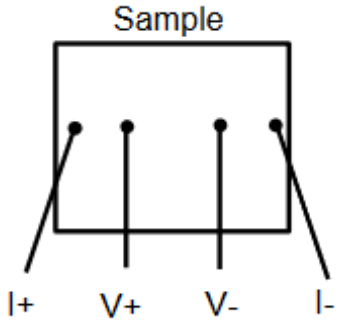


FIG. *3.8 : Schéma de principe de la mesure ACT.*

Mesure du taux de porteurs par effet Hall en ACT (*Alternative Current Transport*)

L'effet Hall classique a été découvert en 1879 par E. H. Hall qui l'a énoncé comme suit : « un courant électrique traversant un matériau baignant dans un champ magnétique, engendre une tension perpendiculaire à ce dernier. » Sous certaines conditions, cette tension croît par paliers, effet caractéristique de la physique quantique : c'est l'effet Hall quantique entier ou l'effet Hall quantique fractionnaire.

L'effet Hall classique trouve son origine dans la nature du courant qui traverse un matériau conducteur. Ce courant est le résultat du mouvement d'un grand nombre de porteurs de charge (électrons, trous). En présence d'un champ électrique longitudinal E_x, (dirigé selon la direction x) les porteurs de charge acquièrent une vitesse de dérive moyenne stationnaire qui est limitée par les collisions avec les impuretés du matériau et/ou les phonons. Dans ces conditions, les porteurs de charge ont une trajectoire en moyenne rectiligne. C'est ce principe qui génère un courant électrique. Lorsque l'on ajoute un champ magnétique B_z de composante perpendiculaire au déplacement des charges (selon l'axe z), les porteurs de charge sont en plus d'être accélérés, mis en rotation autour de l'axe du champ magnétique en raison de l'apparition de la force de Lorentz qui s'exprime :

$$\vec{F}_{Lorentz} = \vec{F}_{él} + \vec{F}_{mag} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

où $\vec{v}$ est la vitesse de propagation des porteurs de charge.

Dans certaines conditions, les porteurs de charge n'ont pas le temps de décrire un cercle complet autour de l'axe du champ magnétique. De ce fait, dès l'application du champ magnétique, les porteurs de charge ne pouvant sortir du solide vont s'accumuler sur une des faces du matériau. Cette accumulation de charges se traduit par l'apparition d'un champ électrique transversal E_y, (selon la direction y), nommé champ de Hall et qui s'exprime :

$$E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB\tau}{m} E_x$$

où ω_c est la fréquence cyclotron et τ est le temps entre deux collisions, c'est-à-dire le temps pendant lequel les champs agissent librement sur les porteurs de charge.

Ce champ électrique engendre sur les porteurs de charge une nouvelle force opposée à la force de Lorentz. Au bout d'un temps relativement court, le champ de Hall E_y est suffisamment grand pour compenser la déviation des charges et le régime stationnaire est atteint. Une tension constante nommée tension de Hall U_{Hall} apparaît alors sur les faces parallèles à la direction du courant.

Dans un but pratique, les plots de contacts électriques ne seront pas sur les faces mais dans les coins des échantillons comme schématisé figure 3.9.

L'effet Hall dépend donc du courant I_x circulant dans le matériau, du champ magnétique B_z dans lequel baigne le matériau ainsi qu'à la géométrie de ce dernier. La tension de Hall dans un échantillon conducteur est donnée par :

$$U_{Hall} = R_{Hall} \frac{I_x B_z}{a}$$

où a est l'épaisseur du matériau et $R_{Hall} = \frac{E_y}{j_x B_z}$ dont $j_x = \frac{ne^2 \tau E_x}{m}$.

La quantité R_{Hall} est appelée constante de Hall et vaut donc finalement :

$$R_{Hall} = -\frac{1}{ne}$$

où n représente la densité d'électrons et e la charge élémentaire de l'électron.

La constante de Hall est négative pour des électrons libres car e est positif par définition. Dans le cas d'un transport de charges assuré par des trous, la constante de Hall est alors positive et vaut :

$$R_{Hall} = +\frac{1}{pe}$$

où p représente la densité de trous et e la charge élémentaire de l'électron.

Plus la concentration en porteurs est faible plus la constante de Hall est grande. La mesure de R_{Hall} est donc un moyen de mesure quantitatif de la concentration en porteurs de charge. C'est de cette manière que seront estimés les taux de porteurs de différents films de polymères conjugués.

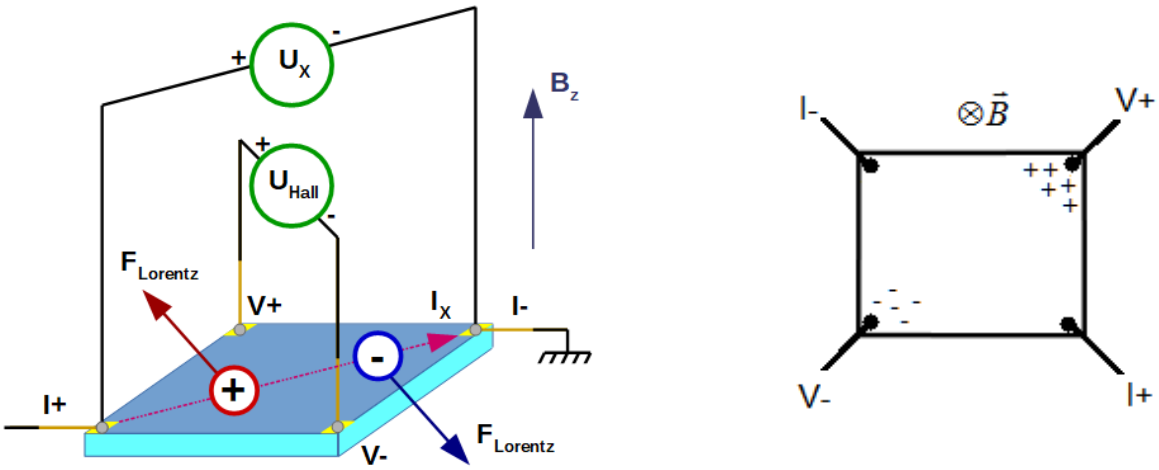


FIG. *3.9 : Schéma de principe de la mesure d'effet Hall avec contacts électriques en coins.*

Dans le cas des mesures réalisées sur des films de PEDOT-Tos, l'utilisation de l'option ACT a permis l'application d'un courant I_x de 4 mA à 17 Hz durant deux secondes ainsi que la mesure d'une tension U selon la géométrie représentée figure 3.9. Ce faisant, l'utilisation de la bobine supraconductrice du PPMS® à quant à elle permis la génération d'un champ magnétique continu B_z d'intensité variable allant jusqu'à 9 T et suivant une rampe magnétique de 5 $mT.s^{-1}$. Un balayage selon l'axe spatial z d'un champ magnétique de 9 à -9 T permet d'acquérir des tensions selon un incrément de 1 T en deux heures. L'acquisition de ces tensions en champ magnétique positif puis négatif permet de déconvoluer les parties pair et impair de la fonction $U = f(B)$ ainsi obtenue.

La partie paire de la fonction $U=f(B)$ correspond à la variation de tension engendrée par la manifestation de la magnétorésistance du matériau. La magnétorésistance est la propriété qu'ont certains matériaux de présenter une résistance qui évolue lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Cet effet a été découvert par W. Thomson en 1857. De récentes recherches sur les matériaux ont permis de découvrir la magnétorésistance géante, la magnétorésistance colossale et la magnétorésistance à effet tunnel. Il sera brièvement exposé dans le chapitre 4 que la magnétorésistance des films de PEDOT-Tos a la particularité d'être négative.

La partie impaire de la fonction $U=f(B)$ correspond à la tension de Hall $U_{impaire}=U_{Hall}$ et permet de remonter à la densité de porteurs de charge dans le matériau.

5.3.2 Mesure du transport thermique par la méthode 3ω

Comme il l'a été évoqué précédemment, les options de mesure du PPMS® ne permettent pas de mesurer directement la conductivité thermique d'une couche mince. Une méthode de mesure par sonde thermique divulguée en 1989 par D. G. Cahill[132] permet de réaliser cette tâche. Cette méthode dite "3ω" tire son nom du régime harmonique qu'elle exploite pour fournir les données nécessaire à l'investigation des propriétés thermiques du matériau sondé. Un courant à la fréquence ω chauffe un segment métallique selon la fréquence 2ω et produit l'oscillation de température à cette même fréquence 2ω. La résistance d'un métal dépend de la température et par conséquent, la résistance du segment métallique a une composante alternative qui oscille à 2ω. Cette oscillation de résistance multipliée par le courant initial oscillant à ω entraîne une (mille fois plus) faible oscillation de la tension sur le segment au troisième harmonique : la fréquence 3ω.

Le principe de la méthode est d'utiliser le même instrument pour perturber thermiquement le système et pour mesurer les variations de température : la source de chaleur sert également de thermomètre. L'élément chauffant est une résistance qui consiste en une couche métallique déposée par diverses techniques de photolithographie à la surface du matériau à caractériser. Un courant alternatif traverse cette résistance ainsi constituée et de la chaleur est dissipée par effet Joule dans l'environnement de cette dernière. La thermorésistivité d'un métal est une fonction linéaire. Les variations de température suivant linéairement les variations de tension sinusoïdales, les variations de résistance de la ligne chauffante seront donc également sinusoïdales. Une mesure synchrone de la tension aux bornes de la résistance permet alors de remonter aux variations de température de celle-ci. La conductivité thermique de l'environnement de la ligne chauffante peut ainsi être obtenue selon le modèle thermique établi par D. G. Cahill[132] décrit ci-après.

Description électrique de la mesure

La perturbation thermique est amenée par la dissipation de l'énergie électrique dans la résistance métallique déposé en surface de l'échantillon. Le courant dissipé est sinusoïdal de pulsation $\omega=2\pi f$ où f est la fréquence s'exprimant :

$$I(t)=I_0\cos(\omega t)$$

Par effet Joule, la puissance dissipée dans une résistance possède une fréquence deux fois plus élevée que celle du courant injecté et se compose d'une partie alternative et d'une partie constante notées respectivement ac et dc telle que :

$$Q=R\,I^2=\frac{R\,I_0^2}{2}(1+\cos(2\,\omega\,t))=Q_{dc}+Q_{ac}$$

Les variations de température en surface de l'échantillon ont une forme similaire à laquelle un déphasage lié à la conduction thermique du substrat est sommé :

$$T(t)=\Delta T_{dc}+\Delta T_{ac}\cos(2\omega t+\varphi)$$

L'amplitude de la température alternative T_{ac} et le déphasage $T(t)=\Delta T_{dc}+\Delta T_{ac}\cos(2\omega t+\varphi)$ dépendent des propriétés thermiques du matériau. La résistance étant une couche mince métallique, sa dépendance en température s'exprime :

$$R=R_0(1+\beta(T-T_0))$$

où β est le coefficient thermique de la résistance et R_0 sa résistance à la température T_0 .

La résistance peut être exprimée selon $T(t)$ telle que :

$$R=R_0(1+\beta\Delta T_{dc})+R_0(\beta T_{ac}\cos(2\omega t+\varphi))=R_{dc}+R_{ac}\cos(2\omega t+\varphi)$$

où $\Delta T_{dc}=T_{dc}-T_0$ représente l'élévation de la température.

La résistance du fil va donc osciller autour d'une résistance constante à la même fréquence que la température. Cette variation de résistance est donc directement proportionnelle à la variation de température. Le produit de cette oscillation induite en tension au courant injecté engendre une oscillation de tension au troisième harmonique comme démontré à partir de la loi d'Ohm :

$$U=R\times I=\left[R_{dc}+R_{ac}\cos(2\omega t+\varphi)\right]\times I_0\cos(\omega t)$$

$$U=U_{1\omega}\cos(\omega t)+U'_{1\omega}\cos(\omega t+\varphi)+U_{3\omega}\cos(3\omega t+\varphi)$$

avec :

$$U_{1\omega}=I_0R_0(1+\beta\Delta T_{dc})$$

$$U'_{1\omega}=I_0R_0\left(\frac{\beta\Delta T_{dc}}{2}\right)$$

$$U_{3\omega}=I_0R_0\left(\frac{\beta\Delta T_{dc}}{2}\right)$$

En pratique, la composante 3ω étant mille fois plus faible que la composante ω, l'utilisation d'un montage électrique suppresseur du mode commun s'impose pour supprimer la tension fondamentale. Deux montages sont couramment utilisés à cet effet : le montage à pont de Wheastone et le montage différentiel schématisés figure 3.10 ci-après.

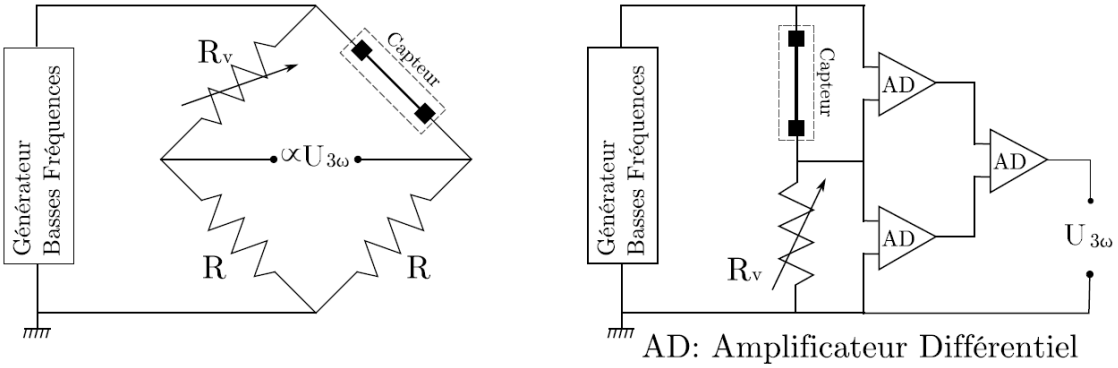


FIG. *3.10 : Montages électriques utilisés pour la suppression du mode commun. Montage en pont de Wheatstone (à gauche) ou montage différentiel (à droite).*[131]

L'amplificateur à détection synchrone SR850 développé par *Standford Research System* permet la mesure du troisième harmonique d'une tension sinusoïdale. De plus, il dispense des injections de courant sur une gamme fréquentielle s'étalant de 1 mHz à 100 kHz et déconvolue les parties réelle et imaginaire du signal mesuré contrairement au *model 7100*. Afin de profiter des régulations en pression et température que permet le cryostat du PPMS®, la fabrication d'un boîtier de dérivation électronique a permis d'exploiter les sorties de câble associées au porte-échantillon de l'option ACT et de substituer le SR850 au *model 7100*. Ainsi, les conditions physiques de la mesure sont pilotées par le *model 6000* du PPMS® tandis que les injections de courant et mesures de tension sont assurées par le *lock-in amplifier* SR850. La synchronisation de ces deux appareils permet par la suite de relier les mesures électriques aux paramètres physiques associés.

Le modèle thermique de D. G. Cahill[132]

Pour rappel, la méthode 3ω s'appuie sur la dissipation d'un flux de chaleur radial généré par effet Joule provenant d'un segment métallique faisant office de ligne chauffante et de thermomètre déposé à la surface du matériau à caractériser. L'oscillation en température $r=\sqrt{(x^2+y^2)}$ engendrée à une distance $r=\sqrt{(x^2+y^2)}$ de la ligne de chauffe sur un substrat considéré semi-infini est donnée par H. S. Carslaw et J. C. Jaeger[160] :

$$\Delta T(r)=\left(\frac{P}{l\pi\kappa}\right)K_0(qr)$$

où κ est la conductivité thermique du substrat et P/l est la puissance par unité de longueur générée à la fréquence 2ω. K_0 est la fonction de Bessel modifiée à l'ordre zéro. La quantité complexe q vaut : $q=\frac{1}{\sqrt{(\kappa/dC)/i2\omega}}$ et représente la longueur de pénétration thermique où d est la densité du substrat, et C la chaleur spécifique ; faisant du facteur κ/dC la diffusivité thermique.

Dans la limite $|qr|\ll 1$, l'oscillation thermique peut être approximée :

$$\Delta T(r)=\frac{P}{\pi l\kappa}\left[\frac{1}{2}\ln\left(\frac{\kappa/dC}{r^2}\right)+\ln(2)-0{,}5772-\frac{1}{2}\ln(2\omega)-\frac{i\pi}{4}\right]$$

D'après le principe de superposition, l'oscillation thermique causée par une ligne chauffante de largeur finie s'obtient comme le produit de convolution spatial de l'expression précédente par une fonction porte de largeur correspondant à la largeur de la source de chaleur. Il convient donc d'employer une transformée de Fourier selon x :

$$\Delta T(k)=\int_0^\infty \Delta T(x)\cos(kx)\,dx=\frac{P}{2l\kappa}\frac{1}{\sqrt{k^2+q^2}}$$

La largeur finie de la ligne chauffante peut ainsi être injectée dans l'équation comme fonction de x . Soit dans l'espace réciproque :

$$\Delta T(k)=\frac{P}{2l\kappa}\frac{\sin(kb)}{kb\sqrt{k^2+q^2}}$$

où b est la demi-largeur de la source de chaleur.

La transformée inverse permet d'obtenir :

$$\Delta T(x)=\frac{P}{2l\kappa}\int_0^\infty \frac{\cos(kx)\sin(kb)}{kb\sqrt{k^2+q^2}}dk$$

Cette dernière équation décrit l'oscillation thermique à la surface à une distance x de la ligne de chauffage de largeur finie $2b$. Le thermomètre est toutefois l'élément chauffant et il mesure donc une température moyenne sur toute sa largeur. Il convient donc de prendre la moyenne de cette dernière expression en l'intégrant de 0 à b puis en divisant par la demi-largeur b pour obtenir l'oscillation de température :

$$\Delta T=\frac{P}{2l\kappa}\int_0^\infty \frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2\sqrt{k^2+q^2}}dk$$

Lorsque la profondeur de pénétration thermique est bien supérieure à la largeur de la ligne de chauffe, le résultat de l'intégrale est dominé par la valeur de k et la solution peut être approximée selon $\sin(kb)/kb=1$; et la limite supérieure de l'intégration par $1/b$. La solution de l'intégrale est alors $-\ln(qb)+constante$ ou plus explicitement en fréquence : $-½\ln(\omega)-½\ln(dC\,ib^2/\kappa)$. La partie réelle de l'oscillation possède une dépendance linéaire en logarithme de la fréquence de la ligne de chauffe tandis que la partie imaginaire forme une constante. En outre, on suppose un excellent contact thermique entre la source de chaleur et le substrat pour réaliser ces calculs. Enfin, des études[131] portant sur la déviation entre la solution analytique et des solutions approchées selon différents régimes thermiques montrent que l'exploitation de la composante en phase du régime linéaire autorise une plus large plage de fréquences de travail pour une tolérance à l'erreur de 1 %. Ce régime impose toutefois des paramètres géométriques aux systèmes. En régime linéaire, la demi-largeur du fil chauffant doit obéir à la relation : $b<a/15$ où a est l'épaisseur du matériau à caractériser. Ainsi selon cette méthode, un film de polymère conjugué micrométrique ne peut être mesuré qu'avec une ligne de chauffe dont la largeur est inférieure à 130 nm. La plage de fréquences de travail sur laquelle il est possible de travailler dépend en revanche de chaque échantillon. C'est pourquoi il est d'usage de travailler sur une gamme fréquentielle la plus large possible et de ne retenir que la partie linéaire pour évaluer la conductivité thermique.

La figure 3.11 ci-dessous schématise la configuration du dispositif de mesure incluant les grandeurs géométriques discutées.

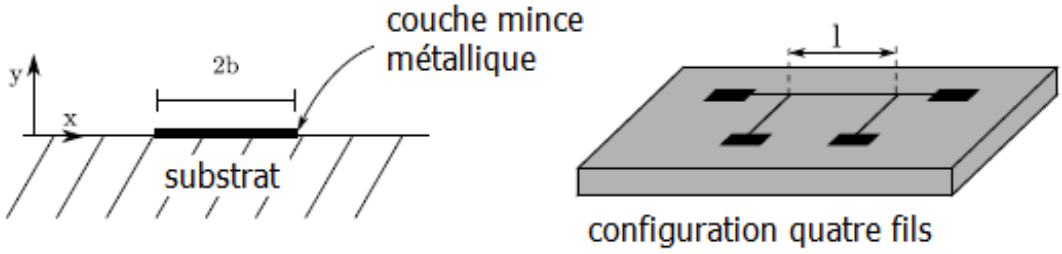


FIG. *3.11 : Schéma décrivant les paramètres géométriques de la ligne chauffage-thermomètre.*[131]

Il convient enfin de soustraire la chaleur dissipée par rayonnement en considérant le rayonnement du corps noir. Celui-ci peut être calculé à travers le rapport entre la chaleur Q_{rad} dissipée par rayonnement à la surface de l'échantillon et la chaleur Q dissipée par conduction dans l'échantillon :

$$\frac{Q_{rad}}{Q}=\frac{8\epsilon\sigma T^3}{\kappa}c$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann, ϵ est l'émissivité de l'échantillon et c est une longueur caractéristique du flux de chaleur valant $c=|1/q|$ dans le cas de la méthode 3ω.

Par unité de surface, la puissance dissipée par rayonnement à une position x vaut $4\epsilon\sigma T^3\Delta T(x)$. La transformée de Fourier de ce terme radiatif doit donc être soustrait à la transformée de Fourier de la puissance fournie par la ligne chauffante :

$$\Delta T(k)=\frac{P}{2\kappa}\left[\frac{\left(\frac{P\sin(kb)}{lkb}-4\epsilon\sigma T^3\Delta T(k)\right)}{\sqrt{k^2+q^2}}\right]$$

et conduit à :

$$\Delta T=\frac{P}{l\pi}\int_0^\infty\frac{\sin^2(kb)dk}{(kb)^2[\kappa\sqrt{(k^2+q^2)}+2\epsilon\sigma T^3]}$$

Finalement, la variation thermique du thermomètre s'exprime :

$$\Delta T=2\frac{dT}{dR}\frac{R}{U_{1\omega}}U_{3\omega}$$

et la conductivité thermique κ du substrat peut alors être obtenue à partir de :

$$\kappa=\frac{U_{1\omega}^3\ln(f_2/f_1)}{4\pi l R^2(U_{3\omega,1}-U_{3\omega,2})}\frac{dR}{dT}$$

où f_1 et f_2 sont deux fréquences distinctes choisies dans la gamme linéaire et $U_{3\omega,1}$ et $U_{3\omega,2}$ sont la partie réelle de leur tension respective au troisième harmonique.

La figure 3.12 représente les dimensions du dépôt d'or à lithographier en surface des échantillons ainsi que la prise des contacts électriques par *wire-bonding*.

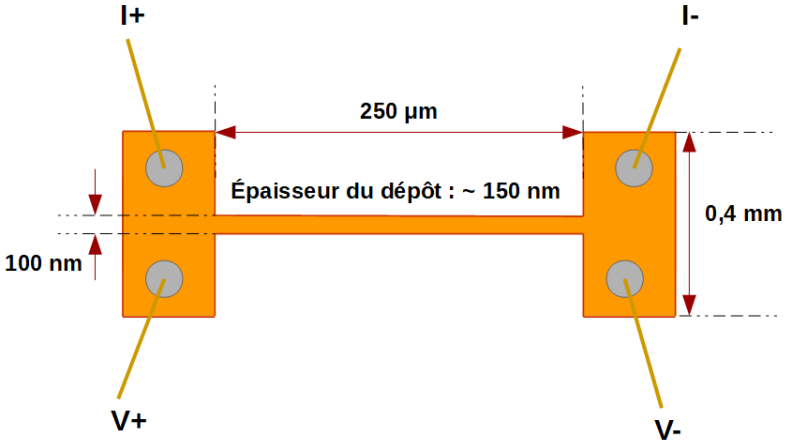


FIG. *3.12 : Schéma d'une piste d'or pour la mesure 3ω.*

Les graphiques regroupés figure 3.13 donnent les ordres de grandeurs du domaine de validité de la mesure dans deux cas distincts. Le modèle de D. G. Cahill sur lequel est basé le développement instrumental réalisé dans ce chapitre 3 indique par exemple l'obtention d'un ΔT compris entre 1 et 4 K sur une gamme fréquentielle s'étalant de 1 à 1000 Hz.

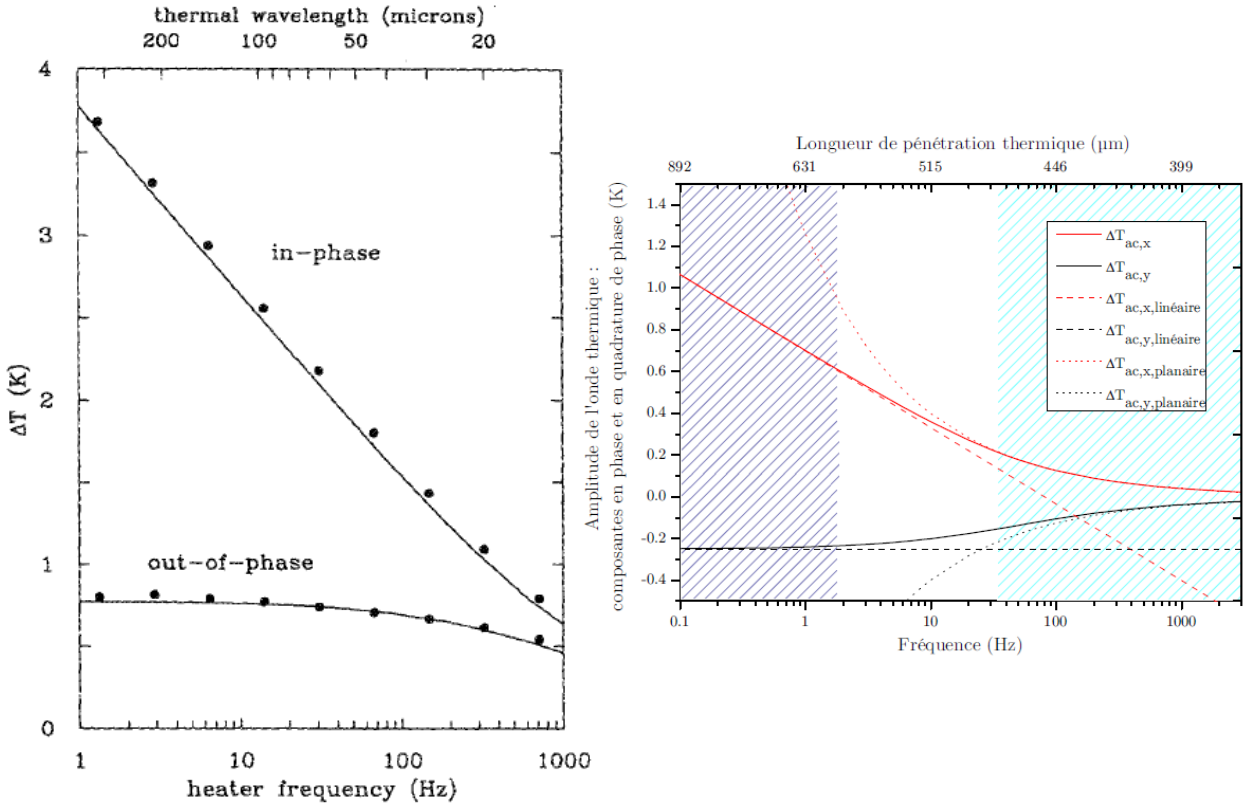


FIG. *3.13 : Composantes réelle et imaginaire de l'oscillation en température à 300 K d'une ligne de chauffe déposée sur un substrat de SiO_2. La pente de la dépendance en log(fréquence) de la partie réelle donne la conductivité thermique du substrat. D'après D. G. Cahill (à gauche).*[132] *Illustration des différents régimes thermiques : régime linéaire et régime planaire, hachurés respectivement en mauve et en cyan. Graphiques comparant la solution analytique du modèle de D. G. Cahill (p = 1 $W.m^{-1}$; b = 15 µm ; $D = 10^{-7}\ m^2.s^{-1}$) aux solutions simplifiées obtenues en régime linéaire (courbes en tirets) et en régime planaire (courbes en pointillés) d'après S. Gautier (à droite).*[131]

6 Préparation des échantillons

Les films de polymères conjugués étudiés se présentent sous forme de couches minces déposées sur des substrats de verre. Des protocoles propres à chacune des mesures présentées ont été établis afin de permettre une conception rigoureuse et répétable des contacts électriques et thermiques sur ces échantillons pour mener à bien leur caractérisation physique et les études systématiques qui en découlent.

6.1 Échantillon destiné à une mesure électrique en ACT

L'option ACT consiste en la mesure d'une tension engendrée par le passage d'un courant obéissant à la loi d'Ohm. Pour déduire ainsi la résistivité de l'échantillon, il est primordial de relever précisément la distance effective l séparant les contacts de tension, de même que la section S de l'échantillon. Ces données ont été obtenues à l'aide d'un profilomètre et d'un microscope optique équipé d'un oculaire gradué. Afin de contraindre les équipotentielles des quatre contacts électriques, des pistes d'or d'une épaisseur de 100 nm (bien supérieure à la rugosité) et d'une largeur de 500 µm ont été déposées à la surface de l'échantillon par pulvérisation cathodique à la vitesse de 10 $nm.min^{-1}$. Pour ce faire, les échantillons ont préalablement été recouvert d'un masque de poly(téréphtalate d'éthylène) traité à l'or et à l'argent, découpé et déposé manuellement. Après métallisation, les flancs du substrat de verre sont poncés pour éliminer les traces d'or ayant diffusé en dehors de la surface et pouvant engendrer des courts-circuits. Des fils d'or de 25 µm de diamètre sont collés à la laque d'argent. La connexion électrique entre le polymère et le porte-échantillon permettant la mesure se fait en trois étapes nécessitant la sèche de la laque entre chacune d'entre elles. L'échantillon subit alors une exposition cumulée à la chaleur (T ≈ 50°C) d'environ douze heures. La résistance électrique de ces contacts a été estimée inférieure à 10 Ω. Enfin, l'échantillon est déposé dans le porte-échantillon dont le fond a été préalablement recouvert d'une pellicule de graisse cryogénique apiezon® assurant un contact thermique optimal entre la chambre de mesure et le matériau à caractériser comme photographié figure 3.14.

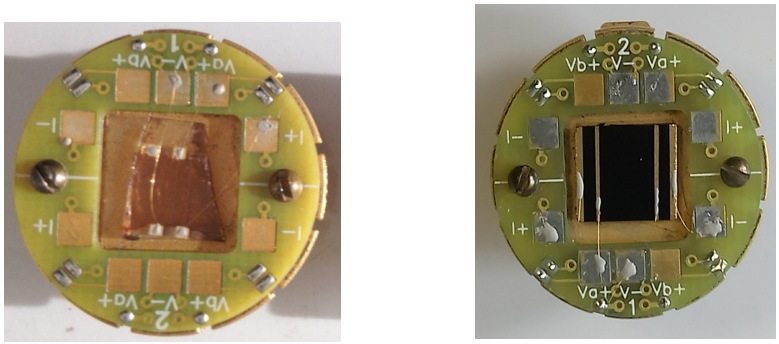


FIG. *3.14 : Échantillons avec pistes inter-digitées (à gauche) ou pistes droites (à droite).*

6.2 Échantillon destiné à une mesure thermoélectrique en TTO

De même que l'option ACT, l'option TTO est une mesure du type quatre pointes. Les fils d'or sont cependant remplacés par des barreaux de cuivre. Le protocole de préparation est donc sensiblement identique à quelques différences près. La circulation de chaleur se faisant par les contacts I+ et I-, elle impose une métallisation des flancs transversaux du substrat assurant un chauffage et un refroidissement homogènes de l'échantillon. En effet, c'est ici le substrat de verre qui astreint le gradient thermique au film de polymère à l'instar de toutes les mesures de ce type où le substrat est meilleur conducteur thermique que la couche mince déposée. Une colle d'époxy

d’argent est employée pour fixer les barreaux de cuivre. Un séchage à 50°C de soixante-douze heures est nécessaire à l’obtention de contacts rigides. Cet aspect de rigidité est primordial au vu des contraintes mécaniques relativement importantes exercées par le vissage des barreaux dans les dominos ainsi que par le maintien en équilibre de l’échantillon soumis à des forces opposées.

Il est pertinent de préciser que la surpression qu’exerce le collage des barreaux de cuivre à la surface du film est considérablement plus élevée que celle exercée par le collage des fils d’or. De plus, il sera démontré au chapitre 4 que les films de PEDOT-Tos possèdent une conductivité électrique sensible aux variations de pression. Des différences notables se manifestent alors entre les mesures ACT et les mesures TTO effectuées sur un même échantillon. L’intensité de la contrainte mécanique causée par les contacts semble en revanche avoir une dépendance nulle en température. Cet effet n’aura donc pas d’influence sur le comportement des échantillons en température et n’entravera pas l’interprétation physique des mesures. Deux photographies d’échantillons montés pour une mesure TTO sont présentées figure 3.15.

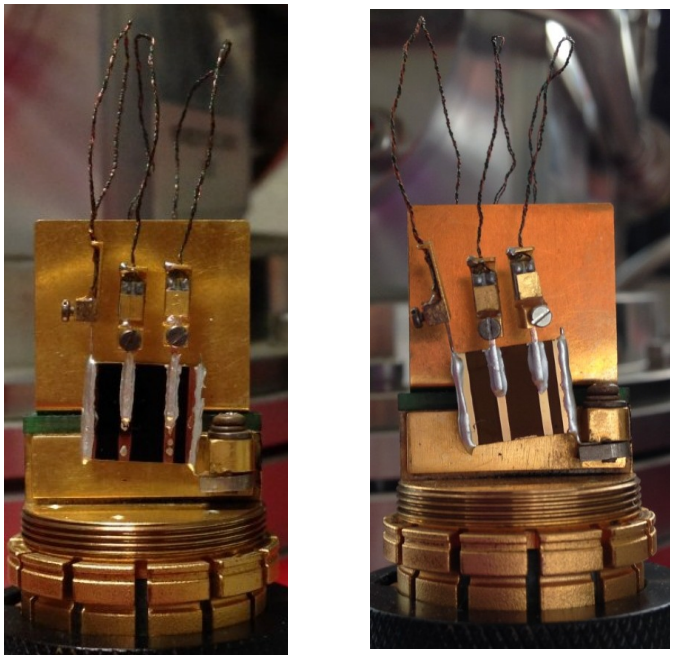


FIG. *3.15 : Échantillons portant des barreaux de cuivre pour mesure TTO.*

6.3 Échantillon destiné à une mesure de taux de porteurs par effet Hall

La mesure d’effet Hall sus-décrite nécessite une prise de contacts dans les coins de l’échantillon. Des pistes carrées de 100 µm de côté sont déposées selon la même méthode de masquage et de pulvérisation cathodique que celle d’une mesure quatre pointes adaptée à l’option ACT. Le collage des fils suit également les mêmes règles de séchage. Il est important de former des droites quasi-parfaites en reliant les pistes de l’échantillon et les plots électriques du porte-échantillon pour entraver l’apparition d’induction magnétique dans les fils d’or qui pourraient bruiter la mesure. Il est également indispensable que l’échantillon soit carré pour une mesure de qualité. Les axes de percolation du passage du courant et de la mesure de tension doivent former un angle de 90° pour limiter la composante longitudinale en tension. Enfin, l’échantillon est déposé dans le porte-échantillon dont le fond a été préalablement recouvert d’une pellicule de graisse cryogénique apiezon® assurant un contact thermique optimal entre la chambre de mesure et le matériau à caractériser comme photographié figure 3.16.

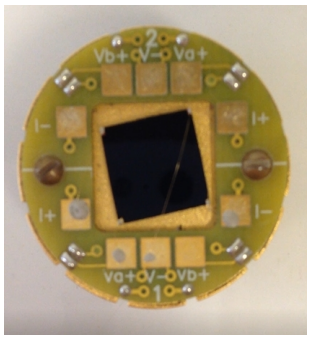


FIG. *3.16 : Échantillon contacté en coins pour mesure d'effet Hall sur le porte-échantillon ACT.*

6.4 Échantillon destiné à une mesure thermique selon la méthode 3ω

6.4.1 Lithographie

La mesure de conductivité thermique selon la méthode 3ω nécessite le dépôt d'une piste électronique en or à la surface de l'échantillon à caractériser. Cette opération fait appel aux techniques de lithographie électronique et se déroule en cinq étapes représentées figure 3.17. Deux couches de résines à base de polyméthacrylate de méthyle et d'anhydride maléique sont tout d'abord déposées et développées à la surface de l'échantillon. Un faisceau électronique dessine ensuite le schéma de la piste électronique en creusant la première couche de résine dans toute sa profondeur jusqu'à atteindre la seconde. Un traitement photochimique permet enfin d'éliminer la seconde couche de résine ainsi mise à découvert. La lithographie terminée, on effectue un dépôt métallique par sublimation. Il est nécessaire qu'une couche de 10 nm de titane soit déposée avant d'effectuer le dépôt final de 150 nm d'or en raison de la faible adhérence de ce dernier sur les surfaces oxydées. La résine protectrice restante est finalement éliminée par dissolution.



FIG. *3.17 : Construction de la piste d'or en cinq étapes.*

6.4.2 Soudure finale des contacts

Des fils en aluminium de 30 µm de diamètre sont déposés en micro-soudure (*wire-bonding)* pour relier les plots lithograhiés aux plots du porte-échantillon. Enfin, l'échantillon est déposé dans le porte-échantillon dont le fond a été préalablement recouvert d'une pellicule de graisse cryogénique apiezon® assurant un contact thermique optimal entre la chambre de mesure et le matériau à caractériser comme photographié figure 3.18.

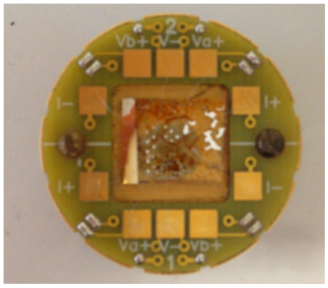


FIG. *3.18 : Pistes d'or déposées sur un substrat de verre monté dans un porte-échantillon ACT.*

La figure 3.19 regroupe les mesures géométriques réalisées en profilométrie et en microscopie à force atomique permettant de vérifier les dimensions du fil d'or réalisé par lithographie. On vérifie bien que l'on obtient une ligne d'or de 200 nm de large et 100 nm d'épais.

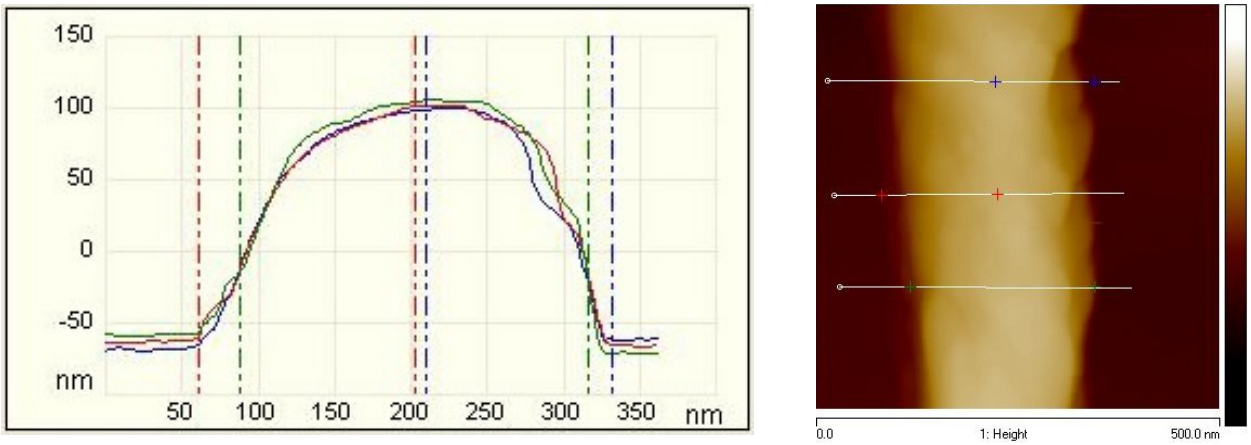


FIG. *3.19 : Profil (à gauche) et image AFM (à droite) d'une ligne d'or lithographiée.*

7 Test de la mesure 3ω sur les premiers succès de lithographie

Avant de procéder à la caractérisation des films de polymères conjugués, il est impératif de calibrer et tester les pistes d'or afin de s'assurer que le montage respecte les conditions d'exploitation des régimes électrique et thermique dans lesquels les modèles physiques développés s'appliquent. Pour réaliser cette calibration, les pistes d'or imaginées ont tout d'abord été testées sur des substrats de verre dont la conductivité thermique est bien connue. Cette section regroupe les mesures effectuées sur une piste d'or dont les dimensions sont celles rapportées figure 3.12 lithographiée sur un substrat de verre.

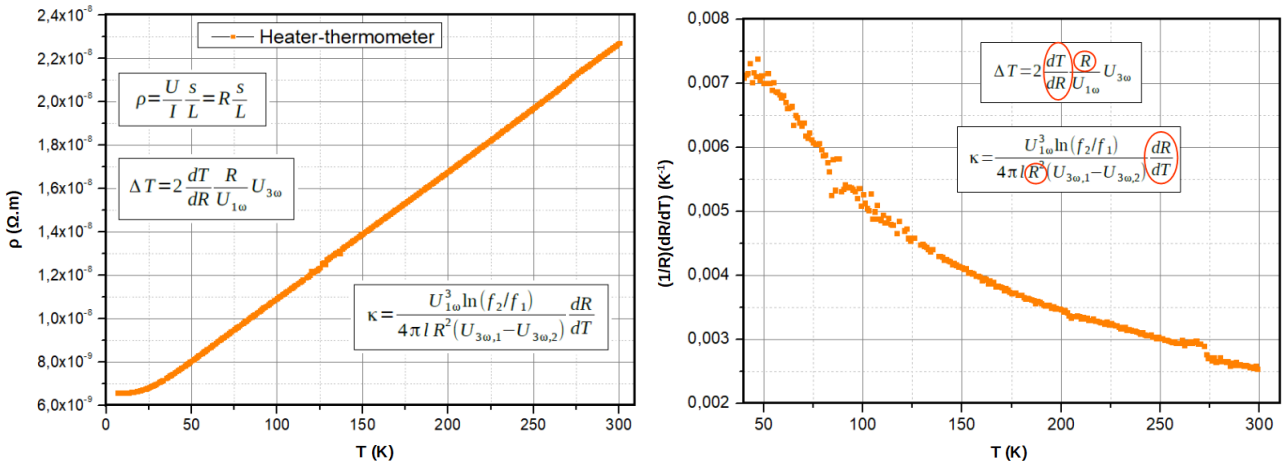


FIG. *3.20 : Dépendance en température de la résistivité électrique d'une ligne chauffante-thermomètre d'or (à gauche). Dépendance en température du facteur (1/R)(dR/dT) (à droite).*

La figure 3.20 de gauche témoigne de la dépendance en température de la résistivité électrique de l'or employé comme ligne de chauffage-thermomètre et donc directement de la dépendance thermique de la résistance de cette dernière. Cette propriété est le facteur prépondérant de la détermination de la conductivité thermique du substrat.

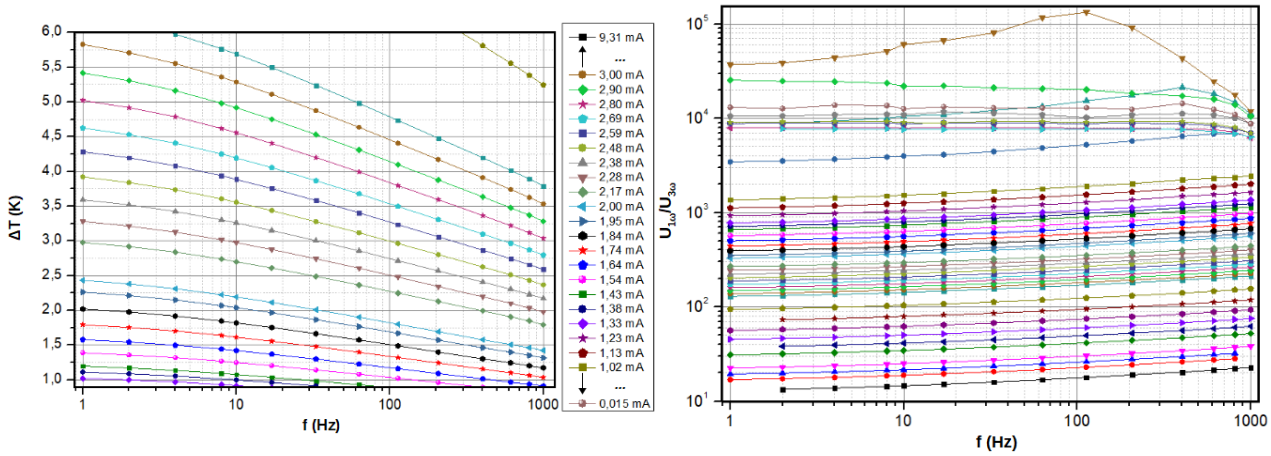


FIG. *3.21 : Dépendance en fréquence du* ΔT *(à gauche) et du rapport* $U_{1\omega}/U_{3\omega}$ *(à droite) pour des mesures réalisées avec le lock-in amplifier model 7100 du PPMS®.*

D'après cette première calibration représentée figure 3.21, les conditions expérimentales stipulées par D. G. Cahill sont respectées pour des courants dont l'intensité est comprise entre 1 et 2 mA. L'effet Joule engendré par ces courants est compris entre 0,2 et 0,8 mW et entraîne une augmentation de 0,3 % sur la résistance de la ligne d'or valant initialement 162 Ω.

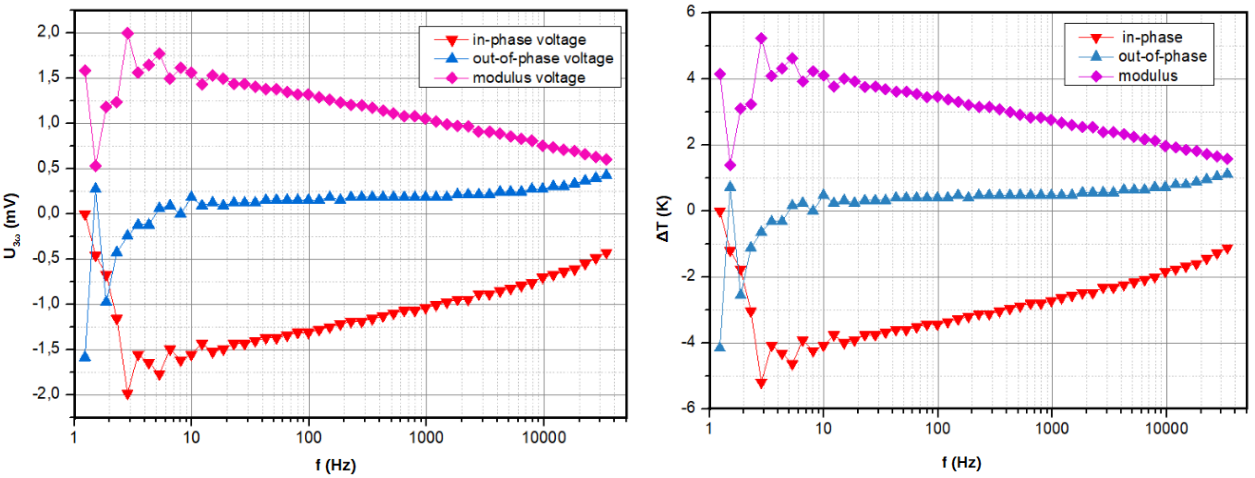


FIG. *3.22 : Dépendance en fréquence de la partie réelle, imaginaire et du module du 3ème harmonique* $U_{3\omega}$ *(à gauche) et* ΔT *respectifs (à droite) pour des mesures réalisées avec le lock-in amplifier SR850.*

On retrouve figure 3.22 le module de la tension au troisième harmonique (obtenue déconvoluée en parties imaginaire et réelle par le *lock-in amplifier* SR850) afin de la comparer aux mesures effectuées à partir du *lock-in amplifier model 7100* selon l'équation :

$$|U| = \sqrt{U_r^2 + U_i^2}$$

où $|U|$ est la valeur absolue de la tension, U_r est la partie réelle "*in-phase*" de la tension et U_r la partie imaginaire "*out-of-phase*" de la tension.

Une tension de sortie imposée par le SR850 comprise entre 2,5 et 5 V appliquée à une résistance de sortie de 2,5 kΩ permet de délivrer un courant d'intensité comprise entre 1 et 2 mA. L'exploitation des données ainsi obtenues pour des tensions mesurées aux fréquences comprises

entre 10 Hz et 1 kHz permet de retrouver la conductivité thermique du verre utilisé comme substrat de référence, soit environ 0,95 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Néanmoins, la confiance en cette valeur est actuellement entachée par une anomalie survenant sur les mesures de tension. On relève une tension $U_r < 0$ sans que cela ne soit justifié à travers les équations précédemment développée. Une nouvelle étape nécessaire d'instrumentation vise donc à supprimer le mode commun en réalisant un montage différentiel ou en pont de Wheatstone comme schématisé figure 3.10.

8 Conclusion

Les études portant sur le PEDOT-Tos présentées dans les prochains chapitres 4 et 5 sont réalisées à l'aide des instruments et techniques développés ici. Les caractérisations physico-chimiques en conditions ambiantes du PEDOT-Tos sous forme de film sont assurées par les méthodes de spectroscopie infrarouge, Raman et *UV-Vis-NIR* ainsi que par diffractions de rayons X. La caractérisation des propriétés physiques en température et pression contrôlées, à savoir la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et le taux de porteurs de charge est quant à elle assurée par le PPMS®. Aussi, la nécessité de connaître la conductivité thermique des films pour l'évaluation du facteur de mérite du PEDOT-Tos a motivé le développement instrumental de la mesure 3ω élaborée par D. G. Cahill[132] ; techniques essentielles aux études thermiques des couches minces. Cette dernière méthode de caractérisation est toujours en cours de développement et a déjà permis d'obtenir des résultats prometteurs.

Chapitre 4 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU PEDOT-TOS

Ce chapitre expose le protocole de synthèse du PEDOT-Tos (exhaustivement décrit dans l'annexe 1) ainsi que la mise en forme des échantillons se faisant simultanément. Sont dans un premier temps détaillées la synthèse et les caractérisations du PEDOT-Tos sous forme de poudre pour ensuite se concentrer sur sa mise sous forme de films minces. Les proportions stœchiométriques des réactifs, la température et le temps de synthèse ainsi que l'ingénierie permettant les dépôts et décollements de couches minces seront à cette occasion présentés. Le contrôle, l'observation et les conséquences de la morphologie du matériau seront assez largement discutés afin d'introduire le modèle de métal granulaire pouvant expliquer les propriétés observées. L'incidence des paramètres physiques des mesures ainsi que la modulation des dopages primaire et secondaire seront enfin développées avant de terminer avec les études systématiques permises par le contrôle de ces variables ainsi que le système choisi pour une étude plus approfondie des propriétés physiques : seize films de PEDOT-Tos de 500 nm et 1 µm traités par des solutions d'éthanolamine.

1 Synthèse et morphologie

1.1 Protocole de synthèse : réactifs et proportions stœchiométriques

1.1.1 Protocole de synthèse

Les balbutiements en matière de synthèse chimique inhérents au démarrage de ces travaux de thèse ont tout d'abord mené à la synthèse de PEDOT-Tos poudreux d'après le protocole décrit par T. Y. Kim *et al.*[106] dans lequel intervient la pyridine selon les proportions indiquées par O. Bubnova *et al.*[7] La compression à 1 GPa du PEDOT-Tos poudreux obtenu sous forme de pastille a permis d'effectuer des mesures physiques qui seront développées dans la suite de ce chapitre. Les caractérisations physico-chimiques d'un échantillon de PEDOT-Tos poudreux sont représentées à titre d'exemple figure 4.1 et rendent compte des signaux escomptés pour ce matériau et de l'absence d'impuretés dans sa structure. La littérature scientifique exhibant généralement de bien meilleures performances thermoélectriques pour le PEDOT-Tos en couche mince, c'est naturellement que par la suite les travaux se sont focalisés sur des matériaux synthétisés sous forme de film.

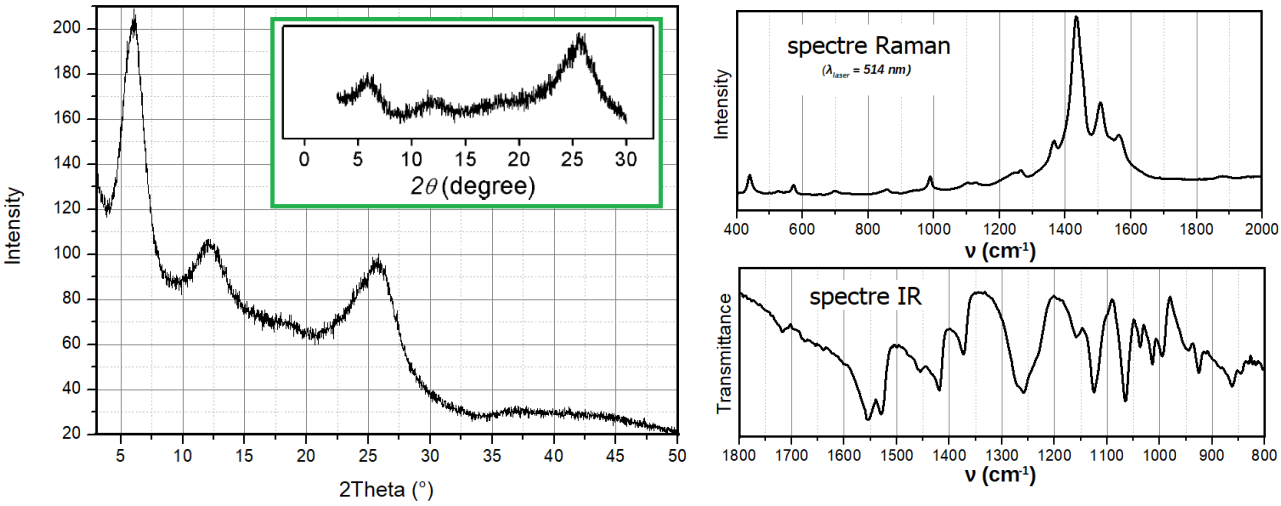


FIG. *4.1 : Diffractogramme d'un échantillon de PEDOT-Tos en poudre comprimé à 1 GPa. L'encart représente le diffractogramme pour une méthode de synthèse réalisée dans le même solvant : butanol (à gauche).*[106] *Spectres Raman et infrarouge du PEDOT-Tos poudreux (à droite).*

Le protocole de synthèse suivi pour la conception de films de PEDOT-Tos est adapté de ceux décrits par O. Bubnova *et al.*[7] stipulant qu'une solution de tosylate de fer(III) en butanol ainsi que de la pyridine sont introduits selon un rapport inhibiteur/oxydant de 1/2 dans un ballon thermostaté et scellé à l'aide d'un septum. Après homogénéisation du mélange formé, on peut alors ajouter l'EDOT sans que celui-ci ne réagisse avec les cations Fe^{3+} et ne polymérise afin d'aboutir à une solution homogène contenant tous les réactifs nécessaires à la formation du PEDOT-Tos. Les monomères d'EDOT ont été ajoutés à la solution oxydante de $Fe(Tos)_3$ selon un rapport oxydant/monomère de 2,3/1. La solution réactive ainsi constituée doit rester sous agitation constante à température contrôlée pendant vingt-quatre heures (jusqu'à parfaite homogénéisation). Cette solution est ensuite étalée par *spin-coating* sur un substrat de verre de dimensions $25 \times 25 \ mm^2$. La température d'agitation de la solution est déterminante de la morphologie préférentielle du film ; son effet sera développé plus loin. Le substrat recouvert d'une couche de solution réactive est placé sur une plaque chauffante à 70°C durant vingt minutes. Ce chauffage évapore progressivement le butanol qui entraîne avec lui la pyridine et permet le déclenchement du processus de polymérisation selon le mécanisme réactionnel décrit au chapitre 2. Afin d'éliminer les traces d'EDOT n'ayant pas réagi ainsi que les cations Fe^{2+} et Fe^{3+}, le film de PEDOT-Tos formé est enfin rincé avec une quantité relativement abondante d'eau désionisée (environ 50 ml d'eau pour un film de 500 ng). Ces films sont finalement décollés et mis en flottaison dans de l'eau distillée puis redéposés sur un substrat de verre de dimensions $8 \times 8 \ mm^2$ et séchés sous vide primaire dans un four à 50°C pendant vingt-quatre heures. Ce protocole est schématisé figure 4.2 ; les traitements chimiques subis par le verre permettant le décollement des films sont développés dans une section suivante intitulée "mise sous forme de film."

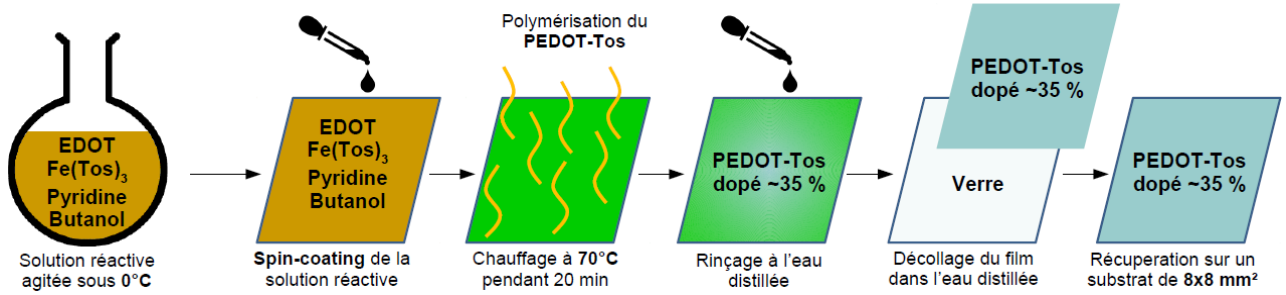


FIG. *4.2 : Schéma du protocole de synthèse et de récupération des films de PEDOT-Tos.*

Une version du protocole de la fabrication des échantillons de PEDOT-Tos en seize étapes de la conception de la solution réactive au séchage final des films est proposée en annexe 1 page 191.

1.1.2 Rôle de la pyridine

La pyridine est bien connue pour complexer les métaux en solution, en conséquence de quoi elle joue dans le processus de polymérisation ici présenté le rôle d'inhibiteur réactionnel par complexation du fer. Dans le cas du fer, la coordination entre la pyridine et le centre métallique peut se faire dans un environnement essentiellement composé de pyridine comme dans un environnement mixte. Dans le cas ici présenté, l'environnement est mixte où la pyridine et le tosylate complexent tous deux le fer(III). Les complexes pyridiques étant octaédriques, on observera la formation de complexes de la forme $[Fe(py)_6]^{3+}$. Ces complexes sont particulièrement stables et il a été expérimentalement vérifié durant ces travaux qu'un excès de pyridine inhibe totalement la polymérisation quelque soit la température à laquelle la solution étalée est chauffée.

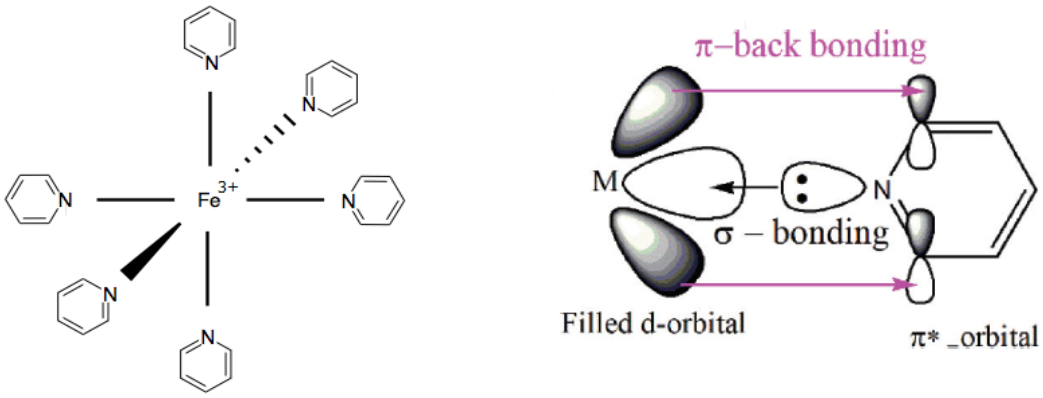


FIG. *4.3 : Cation de Fer(III) complexé par la pyridine (à gauche). Orbitales en interaction (à droite).*[133]

La figure 4.3 ci-dessus représente la structure du complexe ferrique formé avec la pyridine ainsi que les orbitales électroniques en jeu lors des interactions entre ces espèces.

1.1.3 Température de synthèse

Des travaux réalisés par N. Massonnet[14] partiellement reproduits ici lors de l'étude de la synthèse indiquent qu'une température de 70°C fournit une conductivité électrique maximale pour le PEDOT. S'agissant de plus de la température indiquée par O. Bubnova *et al.*[7], toutes les synthèses effectuées dans la suite de ce travail seront effectuées à 70°C. Une étude par spectroscopie *UV-Vis-NIR* représentée figure 4.4 de gauche corrobore ces résultats[14] en indiquant un taux d'oxydation après synthèse maximum pour une polymérisation à 70°C. Les spectres Raman associés rassemblés figure 4.4 de droite sont sensiblement identiques pour des températures de polymérisation allant de 50°C à 220°C selon un incrément de 10°C.

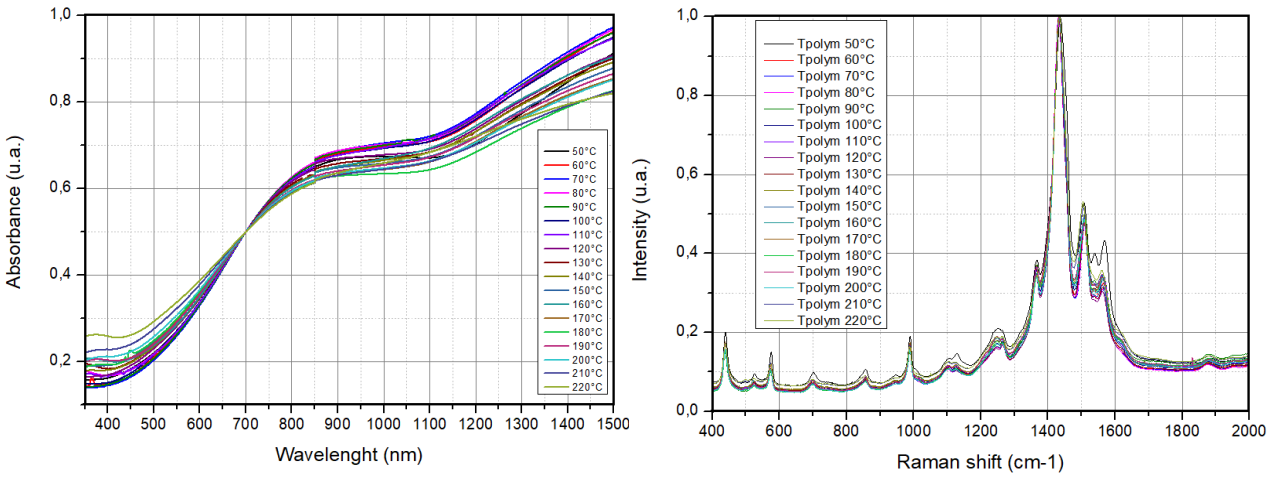


FIG. *4.4 : Spectres UV-Vis-NIR (à gauche) et Raman (λ_{laser} = 514 nm) (à droite) des films de PEDOT-Tos en fonction de leur température de polymérisation (indexée à chaque courbe).*

1.1.4 Temps de synthèse

Les temps de réaction renseignés dans la littérature varient entre dix et vingt minutes. Pour former le PEDOT, l'EDOT est oxydé par le Fe^{3+} qui lui se réduit en Fe^{2+}. Ces deux cations donnent respectivement au mélange réactionnel qui les contient une teinte rouge/brune ou verdâtre. Durant la polymérisation, on observe donc la couche réactive étalée passer d'une couleur rouge à verte

signalant que les ions Fe^{3+} se réduisent bien en ions Fe^{2+}. Cette particularité de la réaction a permis de suivre la cinétique de polymérisation par colorimétrie en microscopie optique dont les clichés sont regroupés figure 4.5. Ces observations permettent vérifier qu'un temps de vingt minutes est nécessaire à la stabilisation de la teinte du film, signalant la fin de la réaction.

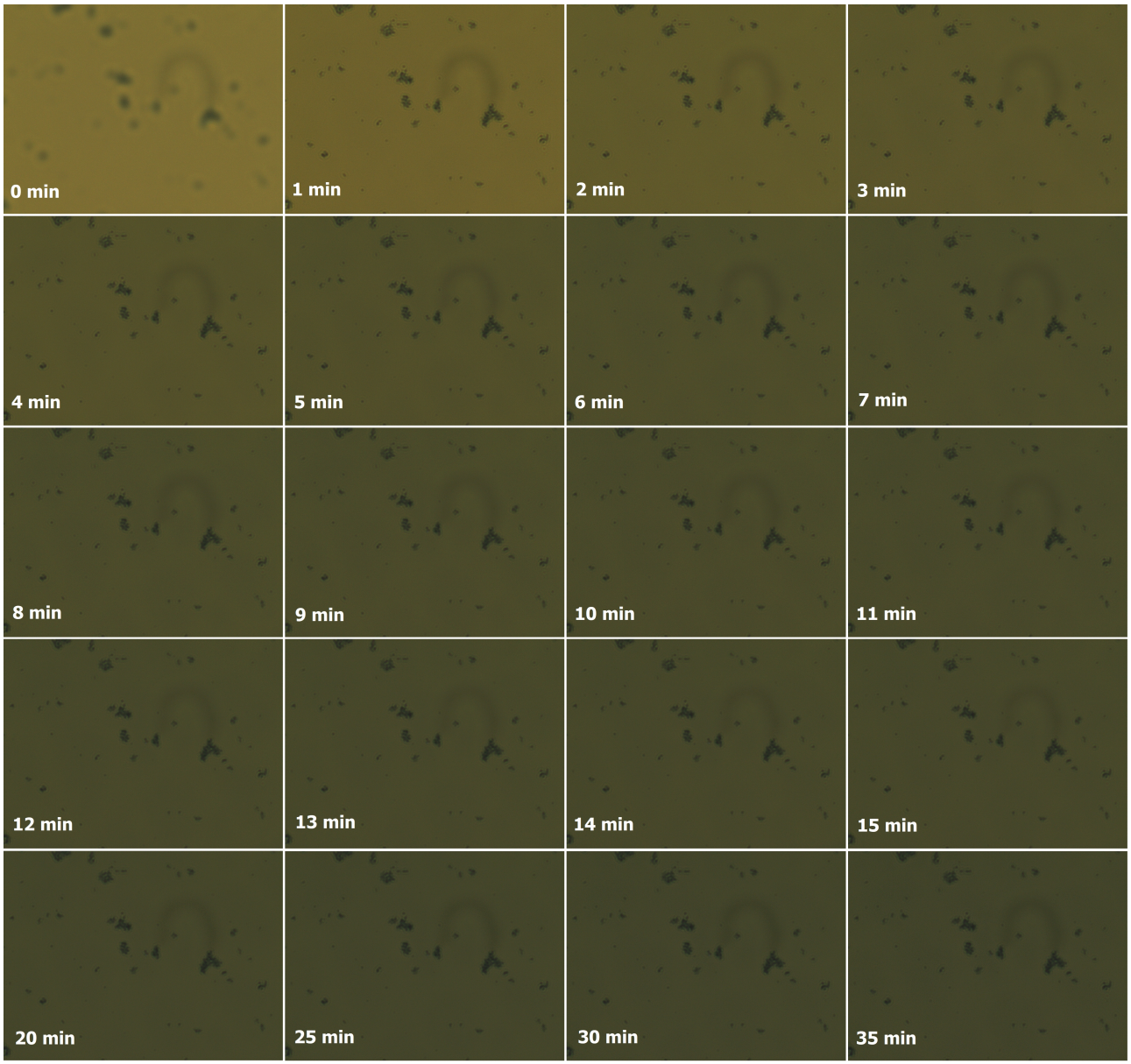


FIG. *4.5 : Colorimétrie d'un film de PEDOT-Tos en fonction du temps de polymérisation.*

1.2 Mise sous forme de film

Pour les mesures physiques à venir il est nécessaire d'obtenir *in fine* un film de géométrie carré aux dimensions $8 \times 8 \ mm^2$, homogène et déposé sur un substrat de verre. C'est pourquoi le premier substrat de verre employé de dimensions $25 \times 25 \ mm^2$ a préalablement été traité à l'acide (protocole décrit dans l'annexe 1) afin de lui conférer une surface lipophobe permettant un décollage aisé du film qui y sera synthétisé. Pour ce faire, les substrats de verre ont été découpés à l'aide d'une pointe diamant puis manuellement usinés sur une meule abrasive afin de les ajuster aux dimensions souhaitées. Deux solutions d'acides permettent un traitement hydrophilisant (formation de fonctions hydroxyles) des surfaces de verre : d'une part l'acide peroxymonosulfurique réalisable

à partir de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique ; d'autre part l'eau régale réalisable à partir d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. L'étalement par *spin-coating* entraîne la formation d'une surépaisseur sur les contours du film appelée "effet de bord" causée par les tensions de surface. Une certaine dextérité lors de la récupération d'un film de $25 \times 25\ mm^2$ sur un substrat de $8 \times 8\ mm^2$ permet d'éviter ce bourrelet de PEDOT-Tos et d'obtenir un film homogène de dimensions $8 \times 8\ mm^2$: le décollement des bords du film dans de l'eau distillée stagnante prend environ dix minutes. Le film est ensuite tiré par les bords décollés à l'aide d'une pince pour l'ôter totalement du grand substrat sur lequel il repose. Une fois le film en flottaison, il est déposé sur le substrat plus petit en restant en immersion dans l'eau distillée puis le tout est sorti verticalement pour ne pas faire glisser le film de son nouveau substrat. Comme décrit précédemment, ces films sont séchés sous vide primaire dans un four à 50°C durant vingt-quatre heures avant d'être caractérisés.

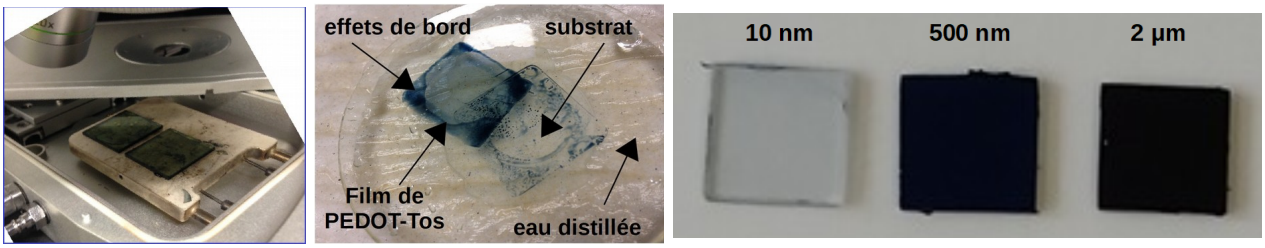


FIG. *4.6 : PEDOT-Tos en cours de polymérisation sur plaque chauffante sous microscope optique (à gauche). Film de PEDOT-Tos en flottaison, on y discerne les effets de bord notamment dans les angles du film (au centre). Films de différentes épaisseurs récupérés sur des substrats de* $8 \times 8\ mm^2$ *, de gauche à droite : 10 nm ; 500 nm ; 2 µm (à droite).*

Des films de différentes épaisseurs photographiés figure 4.6 de droite (de 10 nm à plusieurs micromètres) peuvent être obtenus en faisant varier deux paramètres distincts : la viscosité de la solution (liée à sa concentration en fer) ou la vitesse de rotation du *spin-coateur.* La variation de ces deux paramètres ont permis de dresser le tableau 4.1 représenté ci-dessous :

		épaisseur (nm)	**rugosité** (nm)	**épaisseur** (nm)	**rugosité** (nm)	**épaisseur** (nm)	**rugosité** (nm)	**épaisseur** (nm)	**rugosité** (nm)
Vitesse de rotation du *Spin-coateur* (rpm)	**200**			1000	100				
	500	1000	150	750	60	200	60		
	800			500	35				
	1000	450	100	300	45	100	30	25	5
	1500			250	50	75	17		
	2000	320	100	200	15	40	15	10	5
	3000	200	100						
	4000	200	100						
	5000	175	100						

TAB. *4.1 : Épaisseur et rugosité des films en fonction de deux paramètres de pré-synthèse : concentration de la solution de tosylate de fer et vitesse de rotation du spin-coateur.*

Les épaisseurs des films ont été déterminés par profilométrie. Pour réaliser cette mesure une partie du film de PEDOT-Tos a été arrachée du substrat qui a ensuite été lavé à l'éthanol. La frontière polymère-substrat forme alors une marche dont la hauteur est sondable à l'aide d'un profilomètre. Chaque film a ainsi été sondé à trois reprises en trois points différents afin d'assurer une évaluation rigoureuse de cette grandeur dont la connaissance est cruciale pour définir la section du matériau sur laquelle les mesures de transport seront faites. Un profil-type obtenu selon cette méthode est représenté figure 4.7.

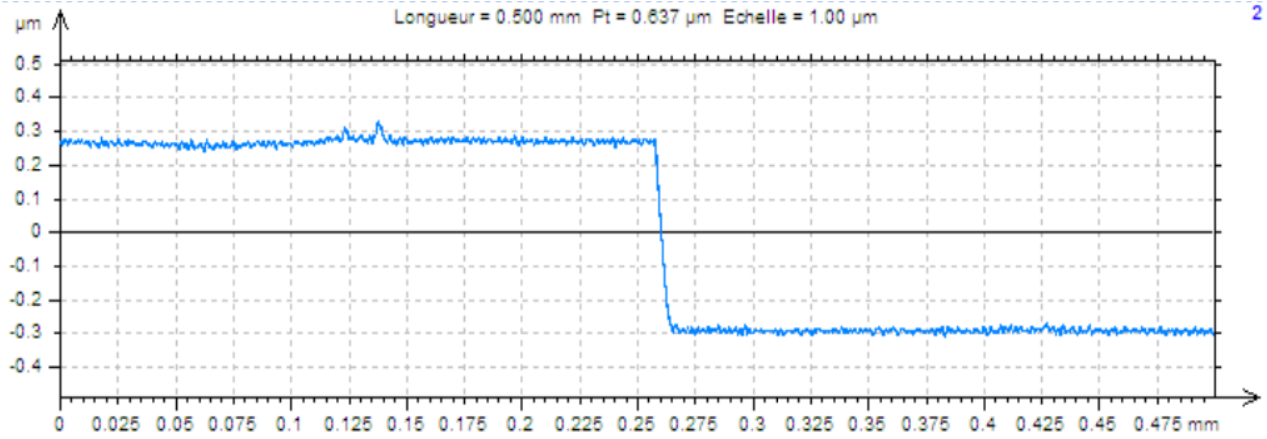


FIG. *4.7 : Exemple d'une mesure en profilométrie permettant d'évaluer l'épaisseur et la rugosité des films.*

Les données inscrites dans le tableau 4.1 fournissent un ordre de grandeur de l'épaisseur et de la rugosité attendues qui peuvent varier en fonction de paramètres externes à ceux mentionnés comme par exemple l'hygrométrie de l'atmosphère et de la solution (de valeurs inconnues). La figure 4.7 montre à titre d'exemple le profil d'un film de PEDOT-Tos synthétisé à partir de $Fe(Tos)_3$ à 40% étalé à 500 rpm. Il possède une épaisseur d'environ 600 nm pour une rugosité du même ordre de grandeur que celle du verre : 10 nm. L'écart-type de chaque combinaison de paramètres initiaux contrôlés rend compte de la prépondérance de paramètres non maîtrisables inhérents aux travaux chimiques réalisés à l'air libre comme la pression atmosphérique, le taux d'humidité ou encore les variations de température dite "ambiante." Un de ces paramètres est à ce titre discuté dans la partie suivante : l'hygrométrie de l'environnement réactionnel lors de la polymérisation.

1.3 Morphologie des films et influence de l'humidité

Les diverses et multiples synthèses réalisées ont fournis en première approche des films à la morphologie aléatoire pouvant contenir des agrégats, grains, sphérulites ou encore étant totalement homogène. Cette partie relate l'investigation de ce caractère morphologique du PEDOT-Tos.

On sait dorénavant que l'hygrométrie du milieu réactionnel[105] à une incidence colossale sur la morphologie du polymère synthétisé et inévitablement sur ses propriétés physiques. Malgré l'impossibilité circonstancielle d'évaluer et de contrôler l'humidité lors des synthèses, une observation empirique a permis de constater cet effet et d'apporter une explication à la formation des grains observés en microscopie optique et en champ proche. Un mélange réactionnel réalisé en atmosphère anhydre a mené à la formation de films dépourvus de grains. L'ajout de 50 µl d'éthanol (contenant un taux d'eau non nul) à ce mélange réactionnel mène à la synthèse d'un film contenant de nouveau des grains dispersés dans une matrice homogène et cela de manière répétable comme représenté figure 4.8 (b) et (d). Il se pourrait alors qu'une subsistance d'eau dans le mélange au-delà d'une certaine quantité critique entraîne une démixtion des espèces en présence et modifie localement les proportions stœchiométriques formant ainsi un mélange biphasé. Les grains observables seraient alors les vestiges de zones enrichies ou appauvries en pyridine et/ou en eau induisant des variations dans la cinétique de formation ou bien de conformations spatiales et de structuration. Cette hypothèse peut être soutenue par les temps d'agitation assez longs (environ de vingt-quatre heures) nécessaires à l'obtention de solutions homogènes compte-tenu de la coprésence de précurseurs de diverses miscibilités. La présence ou l'absence de ces grains sont les paramètres essentiels et déterminants de la morphologie du PEDOT-Tos et ont des conséquences notables sur ses propriétés physiques comme cela sera développé dans la suite de ce chapitre.

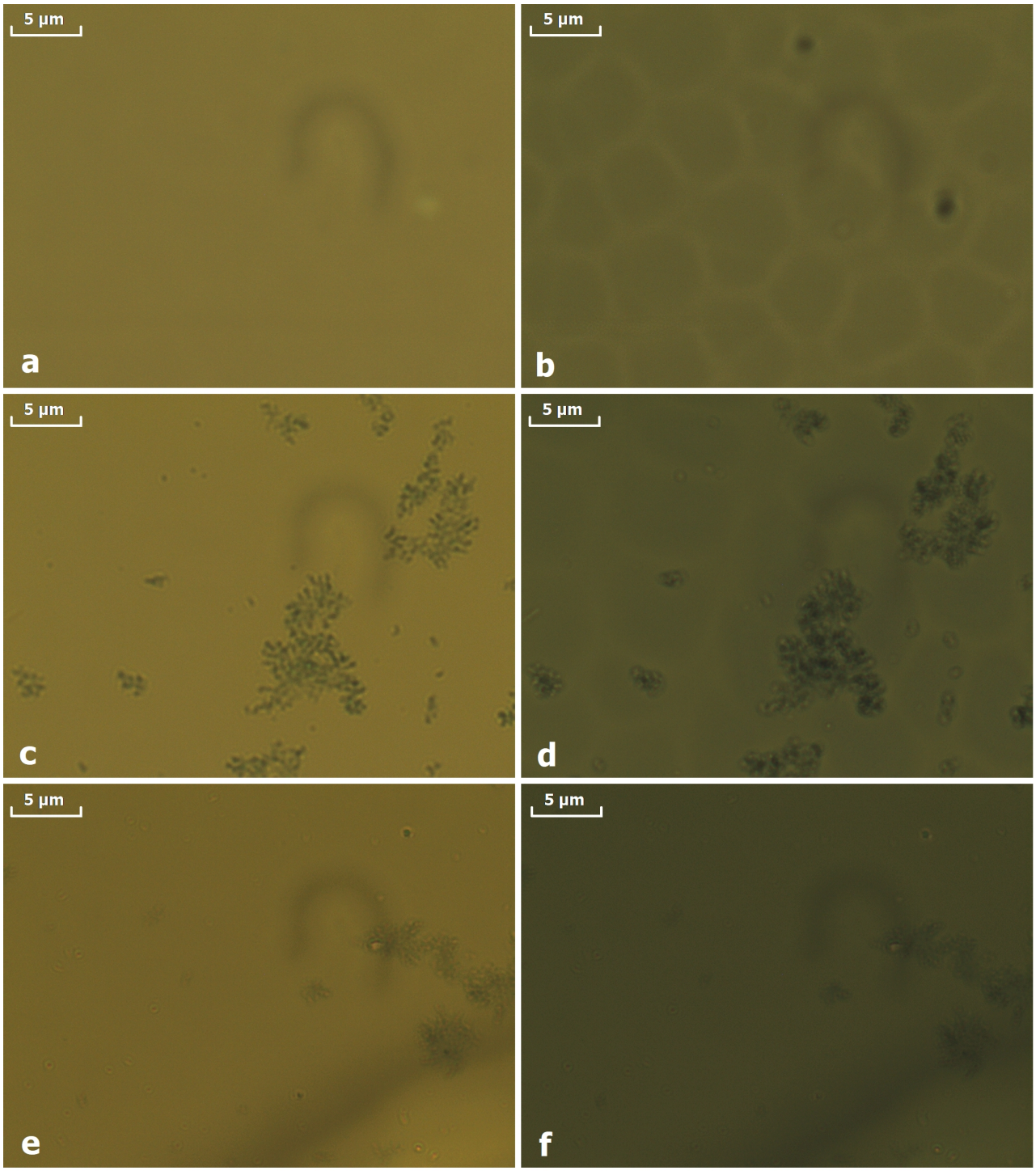


FIG. *4.8 : Suivi de la formation des grains ou de leur absence par microscopie optique. L'image (a) représente la surface du film en formation à t_0 pour un mélange réactionnel de 20 ml contenant 50 µl d'éthanol hydraté thermostaté à 0°C. L'image (b) représente la surface du film formé à 70°C au bout de t=5 min à partir du mélange réactionnel de 20 ml contenant 50 µl d'éthanol hydraté thermostaté à 0°C. L'image (c) représente la surface du film en formation à t_0 pour un mélange réactionnel de 20 ml contenant 50 µl d'éthanol hydraté thermostaté à 20°C. L'image (d) représente la surface du film formé à 70°C au bout de t=10 min à partir du mélange réactionnel de 20 ml contenant 50 µl d'éthanol hydraté thermostaté à 20°C. L'image (e) représente la surface du film en formation à t_0 pour un mélange réactionnel thermostaté à 0°C. L'image (f) représente la surface du film au bout de t=10 min pour un mélange réactionnel thermostaté à 0°C.*

La figure 4.8 représente le suivi en microscopie optique de la polymérisation des films de PEDOT-Tos. La photographie (a) est un étalement par *spin-coating* d'un mélange réactionnel de 20 ml contenant 50 µl d'éthanol hydraté thermostaté à 0°C. La photographie (b) est ce même étalement par *spin-coating* d'un mélange réactionnel de 20 ml contenant 50 µl d'éthanol hydraté thermostaté à 0°C après cinq minutes de chauffage à 70°C permettant le déclenchement de la polymérisation. On constate la formation de grains à l'intérieur du film lorsqu'il est synthétisé de cette manière. On indexera pour la suite des explications ce type de morphologie sous le nom de "grains et matrice homogène." La photographie (c) est un étalement par *spin-coating* d'un mélange réactionnel de 20 ml contenant 50 µl d'éthanol hydraté thermostaté à 20°C. La photographie (d) est ce même étalement par *spin-coating* d'un mélange réactionnel de 20 ml contenant 50 µl d'éthanol hydraté thermostaté à 20°C après dix minutes de chauffage à 70°C permettant le déclenchement de la polymérisation. On constate la formation de grains à l'intérieur du film synthétisé de cette manière ainsi que d'agrégats massifs. On indexera pour la suite des explications ce type de morphologie sous le nom d'"agrégats et grains." La photographie (e) est un étalement par *spin-coating* d'un mélange réactionnel sec (ou anhydre) thermostaté à 0°C. La photographie (f) est ce même étalement par *spin-coating* d'un mélange réactionnel sec (ou anhydre) thermostaté à 0°C après dix minutes de chauffage à 70°C permettant le déclenchement de la polymérisation. On constate la formation d'un film homogène et uniforme pour une telle synthèse : ni grains ni agrégats ne sont à recenser sur ce cliché. On indexera pour la suite des explications ce type de morphologie sous le nom de "matrice homogène et uniforme."

Cette étude de la morphologie en microscopie optique permet de constater la formation de grains à l'intérieur des films de PEDOT-Tos lors de l'insertion d'eau tandis que les mélanges réactionnels anhydres permettent de former des films homogènes et uniformes.

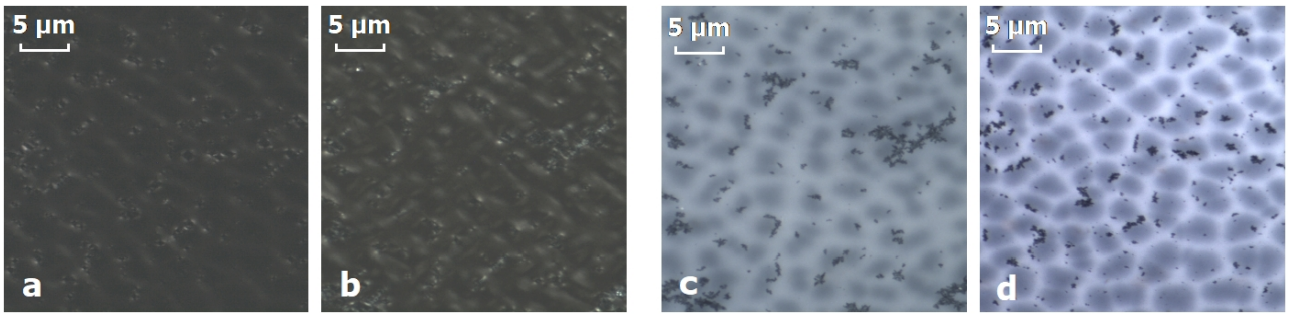


FIG. *4.9 : Images en microscopie optique à lumière polarisée (a) et (b) et lumière non polarisée (c) et (d) de films de PEDOT-Tos contenant des grains se référant à la morphologie nommée "grains et matrice homogène."*

La figure 4.9 (a) et (b) ci-dessus représente des clichés en lumière polarisée de films de PEDOT-Tos contenant des grains. Les variations de contraste permettent d'inférer un caractère biréfringent de la surface du film indiquant la coprésence d'au moins deux phases dans le matériau ainsi qu'une forte organisation cristalline à l'échelle locale. La figure 4.9 (c) et (d) permet d'observer et d'estimer des grains d'un diamètre variant respectivement de 2 à 5 µm sur les films ici caractérisés, contenus dans les films de PEDOT-Tos.

La figure 4.10 représente des clichés en microscopie électronique à balayage à forts grossissements de la surface d'un film de PEDOT-Tos contenant des grains. On note tout d'abord sur cet échantillon des grains d'un diamètre supérieur à 5 µm, soulignant la disparité de la taille de ces motifs et donc une forte sensibilité aux conditions initiales de synthèse car celles-ci sont considérées comme identiques à celles définies pour les échantillons représentés sur les figures 4.9 et 4.10. Seuls les paramètres non-maîtrisables tels que la pression atmosphérique ou l'humidité de

l'air peuvent avoir variés. Le plus fort grossissement employé figure 4.10 de droite permet de distinguer des cristaux nanométriques de PEDOT-Tos formés au cœur des grains et qui semblent, par défaut de caractérisation plus précise, agencés aléatoirement. Cette taille nanométrique est en accord avec celle proposée par K. E. Aasmundtveit *et al*.[122] déjà évoquée dans le chapitre 2.

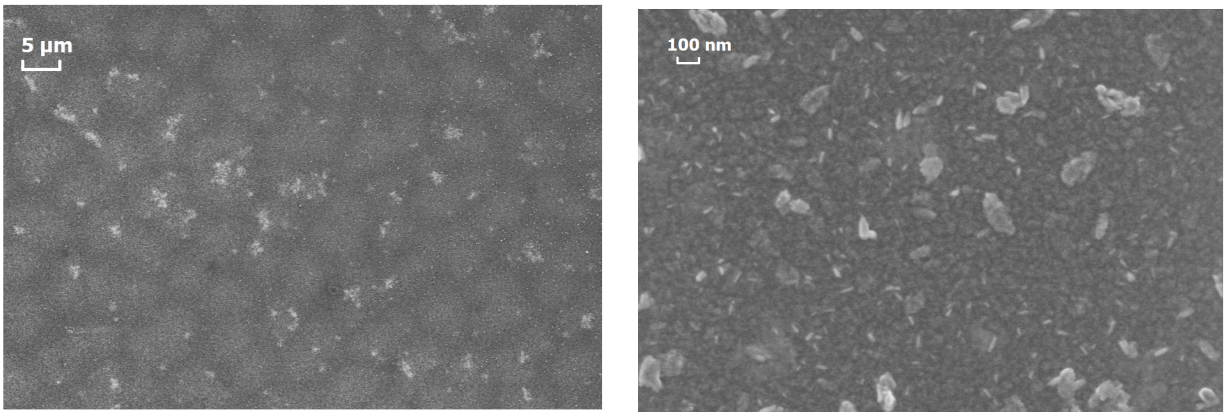


FIG. *4.10 : Images obtenues en microscopie électronique à balayage à différents grossissements de films de PEDOT-Tos contenant des grains.*

Plus concisément, la microscopie optique en lumière polarisée sondant la surface des films de PEDOT-Tos montre une biréfringence des grains qui indique une organisation locale des domaines lors de la préparation des films. Cette morphologie en grains (ou encore coussinets) validée en microscopie électronique à balayage s'accorde avec les clichés de microscopie à force atomique publiés par O. Bubnova *et al*.[64] Un grossissement de 50 000 (figure 4.10 de droite) met enfin en lumière la présence de cristaux de PEDOT-Tos de quelques nm^3 à l'intérieur des grains.

L'étude comparative menée en microscopie optique permet de classer en différentes catégories les films obtenus en fonction de leur morphologie apparente représentées figure 4.11 : les films contenant des grains et des agrégats ; les films contenant des grains disséminés dans une matrice homogène ; les films homogènes et uniformes. À ces trois catégories peut s'ajouter celle des pastilles formées à partir de la compression de poudre de PEDOT-Tos que l'on peut classer au-delà des films comprenant des grains et agrégats selon un axe de désordre morphologique croissant. Un contrôle de la température de maintien du mélange réactionnel de sa confection à l'étalement par *spin-coating* permet de favoriser certaines morphologies : un chauffage à 50°C provoque une polymérisation du PEDOT sous forme poudreuse ; un maintien à 20°C entraîne la formation d'agrégats ; un maintien à 0°C ne génère que des grains dans une matrice homogène ; un maintien à -30°C mène à la formation d'un film homogène et uniforme. Il est délicat d'aller en deçà de -30°C car la température de fusion de mélange réactionnel environne -60°C. L'approche de cette température rend la solution très visqueuse et peu manipulable pour des prélèvements par seringue entravant donc un étalement par *spin-coating*.

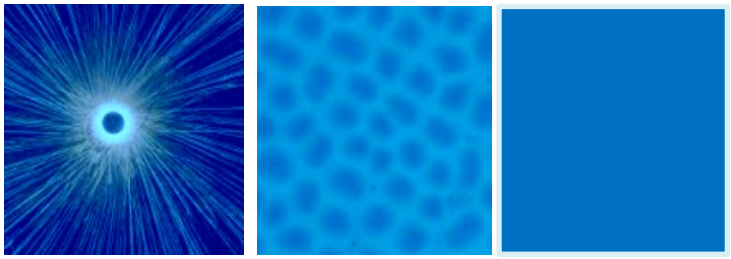


FIG. *4.11 : Vues schématiques des motifs observables en microscopie optique relatifs à la morphologie apparente des films de PEDOT-Tos. De gauche à droite : agrégats et grains, grains et matrice homogène, matrice homogène et uniforme.*

Comme le montre la figure 4.12, les caractérisations physico-chimiques de ces films de différentes morphologies ne manifestent pas d'écarts significatifs et seules les caractérisations en microscopie pourraient suggérer des comportements physiques différents qui trouveraient donc leur origine dans des dopages secondaires multiples et variés.

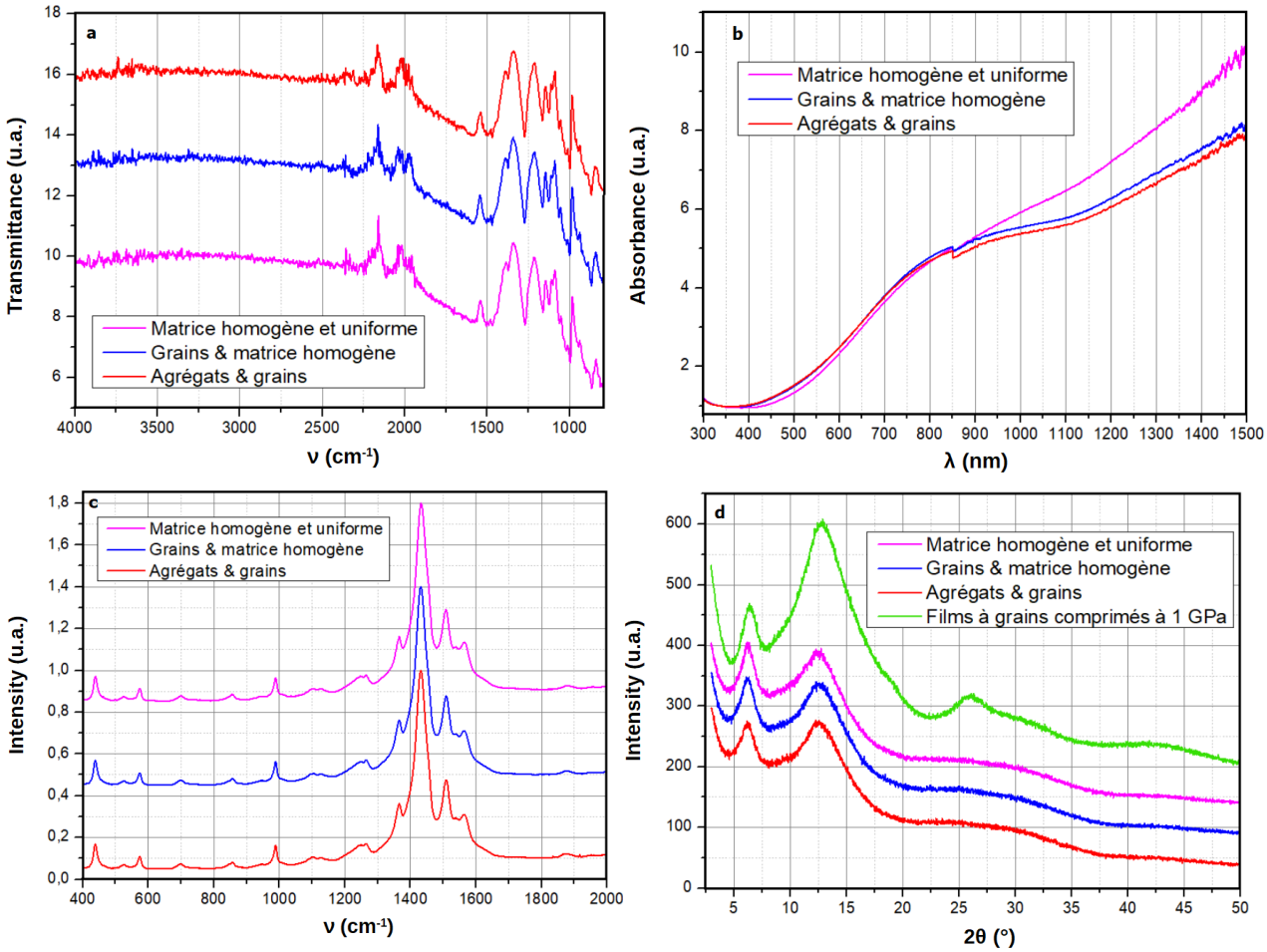


FIG. *4.12 : Caractérisations physico-chimiques des films de PEDOT-Tos obtenus après synthèse en fonction de leur morphologie : (a) spectroscopie infrarouge, (b) spectroscopie UV-Vis-NIR, (c) spectroscopie Raman (λ_{laser} = 514 nm), (d) diffraction de rayons X.*

Les spectres Raman, *UV-Vis-NIR*, IR et la diffraction de rayons X permettent de constater toutes les caractéristiques du PEDOT-Tos et l'absence d'impuretés. La spectroscopie infrarouge figure 4.12 (a) permet d'observer les fonctions chimiques constituantes du PEDOT-Tos listées dans le chapitre 2 et qui seront rappelées en fin de chapitre à l'occasion d'une étude systématique plus exhaustive en dopage primaire. On note l'absence de fonctions alcools sur le spectre IR signifiant que le matériau est convenablement rincé et séché. La spectroscopie *UV-Vis-NIR* figure 4.12 (b) montre un taux d'oxydation du matériau environnant 35 % par comparaison aux spectres divulgués par O. Bubnova *et al.*[7] Un échantillon ayant l'apparence d'un film uniforme et homogène semble toutefois plus oxydé (bande bipolaronique plus intense) et donc plus dopé que des échantillons prenant l'apparence de film dont les grains sont visibles ou encore ceux comprenant des agrégats. Les spectres Raman figure 4.12 (c) renseignent également des fonctions chimiques attendues pour le PEDOT-Tos qui ont été renseignées chapitre 2. Enfin, les diffractogrammes figure 4.12 (d) permettent de retrouver deux des trois pics attendus, en l'occurrence à 2θ = 6 et 12,1° respectivement attribués à la répétition de la structure du monomère le long de la chaîne carbonée et à la distance inter-lamellaire, c'est-à-dire la distance séparant les colonnes de chaînes empilées par *π-stacking*. Ce dernier axe d'organisation structurale en *π-stacking* ne ressort en revanche par sur les

diffractogrammes des films fins. Une hypothèse concernant cette lacune sera développée au paragraphe suivant. En outre, on peut noter l'absence d'impuretés qui pourraient être liées à la subsistance de précurseurs notamment à base de fer dans les films qu'il est aisé de remarquer. Le fer engendre en effet des phénomènes de fluorescence en spectroscopie Raman ainsi qu'en diffraction de rayons X en raison de l'énergie portée par les faisceaux de caractérisation exploités pour ces méthodes. De plus, il se forme des cristaux de tosylate de fer hexahydraté facilement identifiables sur les diffractogrammes par l'apparition de pics de diffraction relatifs à cette structure. La figure 4.13 de gauche permet de constater la disparition des pics de la structure susmentionnée lors de l'augmentation du volume d'eau distillée employée pour le rinçage de PEDOT-Tos ici poudreux.

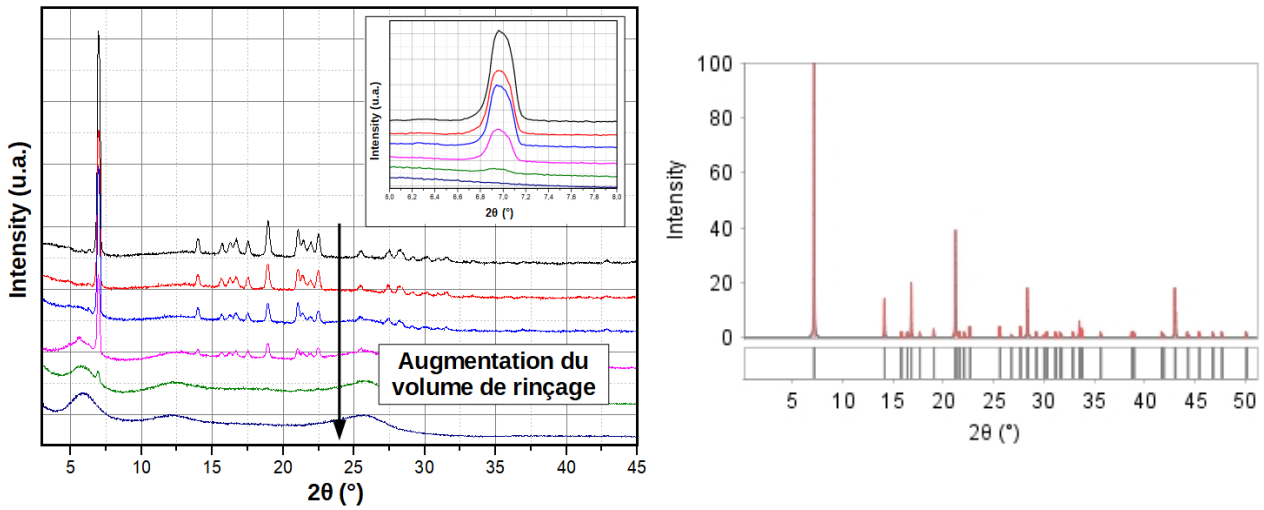


FIG. *4.13 : Diffractogrammes de poudres de PEDOT-Tos obtenues en fonction du volume d'eau distillée employé pour le rinçage. L'encart représente un agrandissement du pic à 2θ ≈ 7° relatif au tosylate de fer hexahydraté (à gauche). Diffractogramme théorique du tosylate de fer hexahydraté (à droite).*

La caractérisation en diffraction de rayons X représentée figure 4.12 (d) d'une pastille de plusieurs micromètres d'épaisseur formée à partir de la compression d'une centaine de films a permis de retrouver le pic attribué au *π-stacking* qui n'apparaissait pas sur les diffractogrammes de films fins. La longueur de pénétration des rayons X est de quelques micromètres et les films fins caractérisés ne font qu'en moyenne 500 nm d'épais. La quantité de polymère sondé n'est donc pas la même dans les trois directions de l'espace. Dans l'hypothèse d'un *π-stacking* ne se faisant que dans la hauteur du film, une trop faible épaisseur ne permet pas une émission suffisamment intense du signal diffracté relatif à la distance inter-atomique se faisant dans cette direction de l'espace. Cette observation peut indiquer une organisation *edge-on* du PEDOT-Tos (comme schématisé figure 4.14) synthétisé en film fin sur des substrats de verre lipophobe, comme l'ont également observé K. E. Aasmundtveit *et al.*[122] sur des films du même matériau étudié par rayonnement synchrotron. On pourrait en outre faire l'hypothèse qu'une forte compression du matériau (ici 1 GPa pour former la pastille) est nécessaire à l'émergence d'un agencement en *π-stacking* des chaînes du PEDOT-Tos.

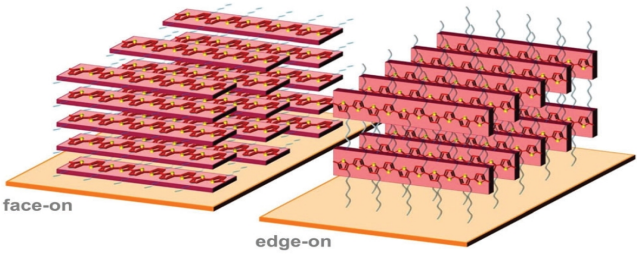


FIG. *4.14 : Organisation spatiale en face-on ou edge-on des polymères conjugués semi-cristallins manifestant un rapprochement en π-stacking : exemple du P3HT.*[134]

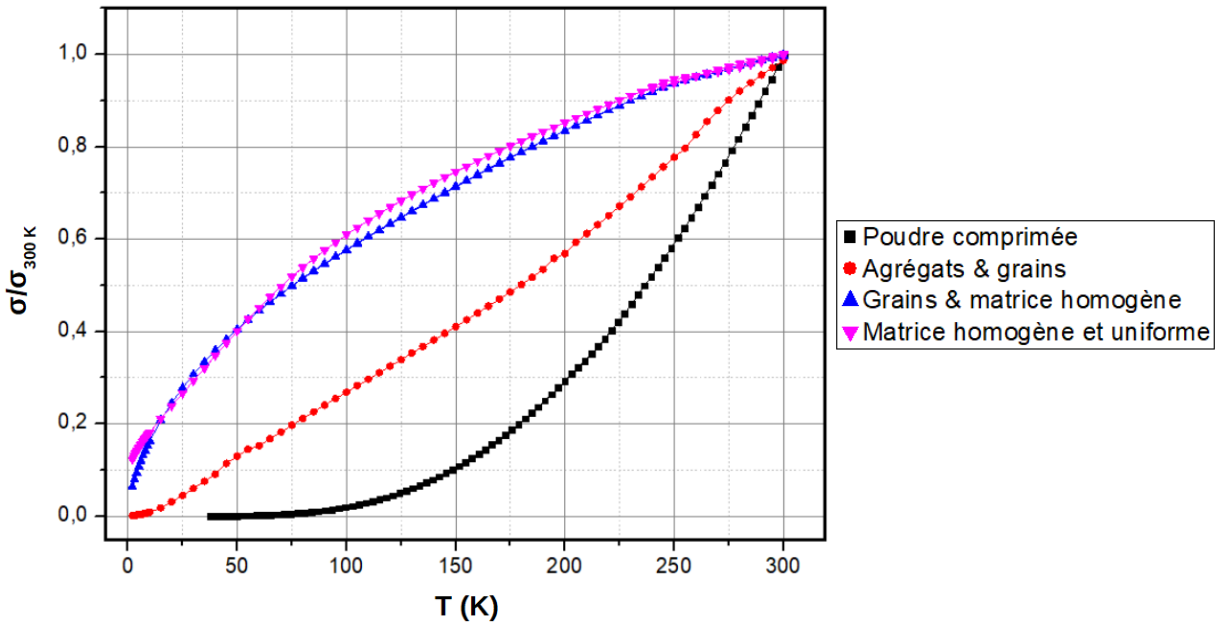


FIG. *4.15 : Dépendance en température de la conductivité des films de PEDOT-Tos réalisées sous 10^{-2} bar variable (ou 10^{-8} bar constant uniquement pour l'échantillon de poudre comprimée).*

La figure 4.15 permet de remarquer des écarts majeurs dans la nature de la dépendance en température de la conductivité électrique entre les films de différentes morphologies. De la même manière, la conductivité électrique à 300 K augmente drastiquement lorsque l'on tend vers un matériau dont la bidimensionnalité s'affirme : passage d'un *bulk* 3D à un film 2D. Le PEDOT-Tos poudreux possède une conductivité de seulement 10^{-2} S.cm^{-1}. Les films contenant des agrégats, des grains ou étant formés d'une unique matrice homogène possèdent respectivement des conductivités électriques de 200 S.cm^{-1}, 500 S.cm^{-1} et 600 S.cm^{-1}. Les caractérisations physico-chimiques de la figure 4.12 indiquant des propriétés théoriquement identiques à l'exception d'un taux d'oxydation légèrement plus élevé pour un film homogène et uniforme, les comportements ici présentés sont remarquablement différents et ne peuvent *a priori* qu'être la conséquence d'une variété morphologique. Les observations en microscopie militent en faveur de cette interprétation.

2 Dédopage et surdopage des films : influence du taux d'oxydation sur la dépendance en température de la conductivité électrique

Afin de mener à bien des études systématiques en dopage du PEDOT-Tos il est nécessaire d'asservir précisément son taux d'oxydation. Parmi les diverses méthodes de surdopage et de dédopage évoquées dans le chapitre 2, ce sont les traitements chimiques qui ont été privilégiés pour les études présentées ici. De multiples molécules furent mises à l'épreuve pour abaisser ou augmenter le taux d'oxydation du PEDOT-Tos. D'autres facteurs jouant un rôle majeur seront également développés ci-après comme les effets du vieillissement, de l'hygrométrie et de recuits.

2.1 Réduction ou dédopage : influence d'agents réducteurs sur les dopages

Pour procéder au dopage ou au dédopage, les films de PEDOT-Tos obtenus après synthèse sont immergés dans des solutions oxydantes ou réductrices. Le temps d'immersion, la nature de la molécule opérante ainsi que sa concentration sont les trois principaux paramètres à maîtriser pour assurer un bon contrôle du dopage final. Les solutions réductrices sont conçues à partir de solutions concentrées de la molécule dédopante diluées dans l'éthanol ou l'eau distillée selon le solvant de

base. De succinctes études préliminaires réalisées durant cette thèse ont démontré qu'une exposition à des solutions de différentes concentrations durant un temps fixé permet un meilleur contrôle du dopage plutôt qu'une variation du temps d'exposition entre échantillons exposés à une solution de traitement de concentration fixée. La préparation d'échantillons à différents taux d'oxydation se fera donc par exposition de films à des solutions de concentrations différentes durant des temps identiques. Dans les études qui suivent, les films de PEDOT-Tos seront nommés en fonction de la concentration de la solution employée pour la modulation de leur dopage. Tous les échantillons ont été immergés durant vingt-quatre heures dans les solutions référencées puis rincés et séchés sous vide primaire à 50°C durant vingt-quatre heures.

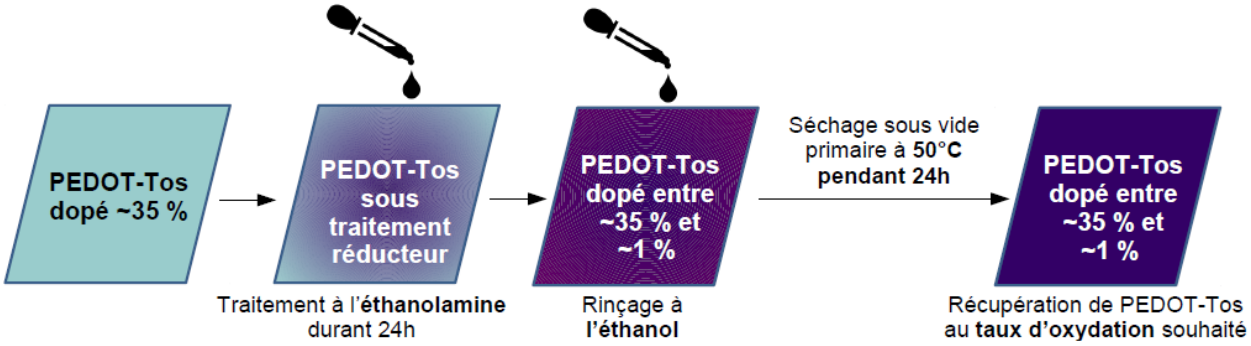


FIG. *4.16 : Schéma du procédé de dédopage des films de PEDOT-Tos à l'éthanolamine.*

Divers amines et autres fonctions chimiques ont été exploitées dans le cadre de la conception de solutions réductrices, la figure 4.16 illustre le protocole de dédopage dans le cas de l'emploi de l'éthanolamine. Cette molécule, dont l'utilisation a donné lieu à la rédaction d'une section dédiée (page 131), permet d'obtenir en fonction de sa concentration des taux d'oxydation du PEDOT-Tos allant de 1 à 35 % comme stipulé sur la figure 4.16 ci-dessus. Une fois les films traités par les solutions réductrices, ils sont abondement rincés à l'éthanol puis séchés sous vide primaire à 50°C pendant vingt-quatre heures. Cette méthode de dopage a mené à plusieurs études systématiques développées ci-dessous.

2.1.1 Efficacité de différents agents chimiques pour la réduction du PEDOT-Tos et influence sur l'absorbance *UV-Vis-NIR*

Plusieurs espèces chimiques ont été éprouvées pour dédoper le PEDOT-Tos afin de déterminer la plus efficace à employer pour mener des études systématiques sur la plus large gamme de dopage possible. La figure 4.17 regroupe les spectres *UV-Vis-NIR* de films de PEDOT-Tos après une immersion de vingt-quatre heures dans des solutions liquides de différents agents réducteurs utilisés aux concentrations commerciales maximales.

On constate grâce aux mesures d'absorbance regroupées figure 4.17 ci-après que les agents réducteurs éprouvés n'ont pas tous le même pouvoir dédopant sur le PEDOT-Tos. Ainsi se démarquent : l'éthanolamine, la N-N'-diméthyl-1,3-propanediamine, le tétrakis(diméthylamino)éthylène, la triéthylamine, l'hydrazine et l'ammoniaque. Parmi ces bons réducteurs, l'éthanolamine a été retenue pour son excellente efficacité ainsi que l'ammoniaque pour son caractère économique permettant de nombreux tests. De plus ces molécules, à l'inverse de l'hydrazine ou du tétrakis(diméthylamino)éthylène, permettent à de fortes concentrations un très fort dédopage du PEDOT-Tos sans destruction du film. Il sera en effet difficile d'exploiter un film réduit au TDAE en phase liquide pour des mesures thermoélectriques en raison de la multitudes de déchirures y étant engendrées par cette puissante réduction.

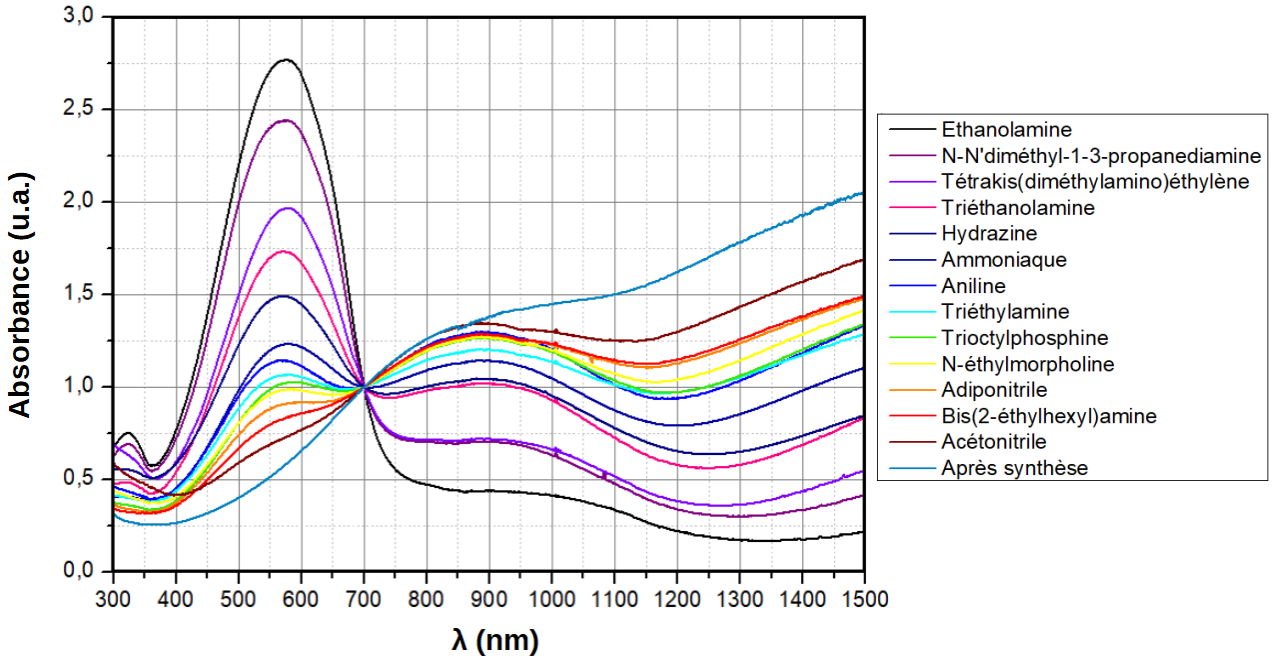


FIG. *4.17 : Spectres UV-Vis-NIR de films de PEDOT-Tos après exposition à différents agents réducteurs utilisés aux concentrations commerciales maximales.*

2.1.2 Réduction du PEDOT-Tos à l'ammoniaque : influence du taux d'oxydation sur l'absorbance *UV-Vis-NIR* et la conductivité électrique

Des solutions aqueuses d'ammoniaque dont les concentrations en volume s'étalent de 20 à 10^{-9} % ont été réalisées. Environ deux-cents couches minces de PEDOT-Tos synthétisés à partir d'un unique mélange réactionnel ayant donné lieu à la formation de films composés de grains dans une matrice homogène ont été plongés dans autant de solutions d'ammoniaque de différentes concentrations afin de constituer une banque d'échantillons permettant une étude systématique exhaustive. Les spectres *UV-Vis-NIR* de ces échantillons sont regroupés sur la figure 4.18. Ce procédé permet d'ajuster le taux d'oxydation du PEDOT-Tos entre 15 et 30% (évalué par comparaison aux résultats de O. Bubnova *et al.*[7]) avec précision et à souhait. Pour rappel : comme évoqué dans le chapitre 2, c'est la bande à 585 nm qui sert ici d'étalon pour estimer le dopage.

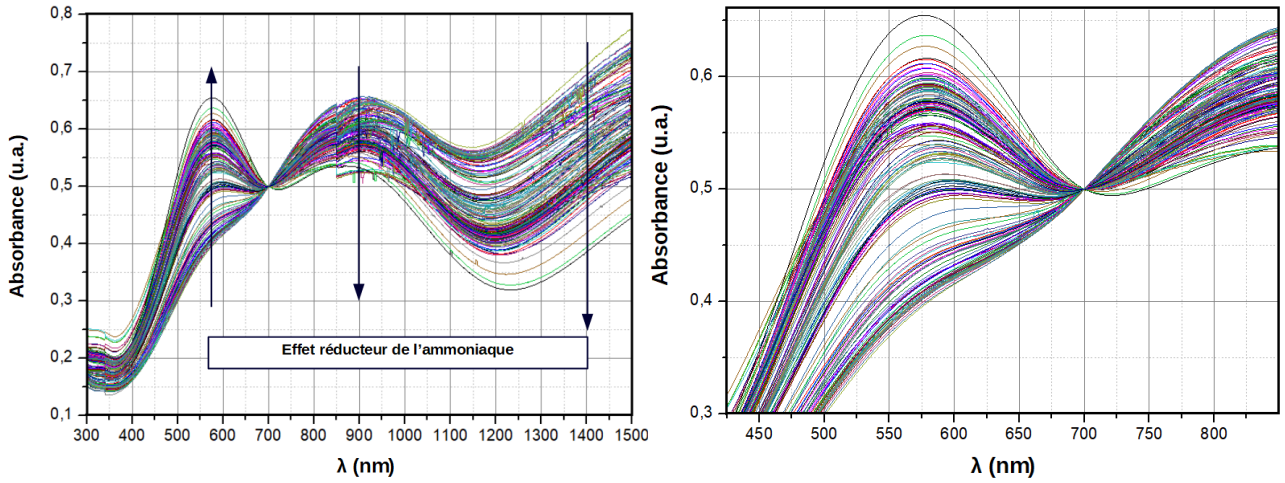


FIG. *4.18 : Suivi en spectroscopie UV-Vis-NIR de l'absorbance du PEDOT-Tos (traité à des solutions ammoniacales de diverses concentrations) permettant l'évaluation qualitative de son taux d'oxydation : de 300 à 1500 nm (à gauche). Agrandissement sur la bande à 585 nm (à droite).*

La figure 4.19 représente deux spectres Raman de films de PEDOT-Tos : l'un obtenu après synthèse, l'autre après un traitement à l'ammoniaque concentrée à 20 % en volume. Comme établi par W. W. Chiu *et al.*[135] dont les spectres sont représentés figure 4.19 de droite, un décalage de la bande située à $\nu \approx 1425$ cm^{-1} se produit lors d'une variation du taux de dopage du PEDOT-Tos (ici assuré par un traitement à l'ammoniaque). Les variations engendrées ne sont toutefois pas assez conséquentes pour estimer précisément le taux d'oxydation du matériau par cette technique.

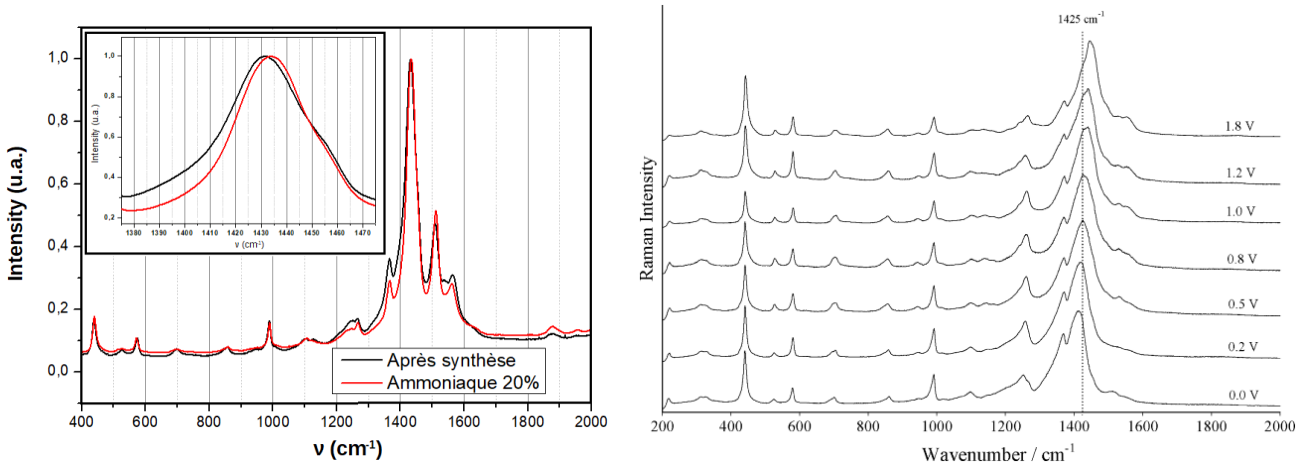


FIG. *4.19 : Spectres Raman (λ_{laser} = 514 nm) de films de PEDOT-Tos traité à l'ammoniaque ou obtenu après synthèse. L'encart est un agrandissement du pic sur lequel le décalage est observé (à gauche). Spectres Raman (λ_{laser} = 785 nm) de film de PEDOT-Tos obtenu en électrochimie.*[135] *(à droite).*

La figure 4.20 représente les dépendances en température des conductivités électriques normalisées à 300 K sous un vide primaire variable de l'ordre de 10^{-2} bar pour des expositions à des solutions ammoniacales de différentes concentrations indiquées en pourcentage volumique.

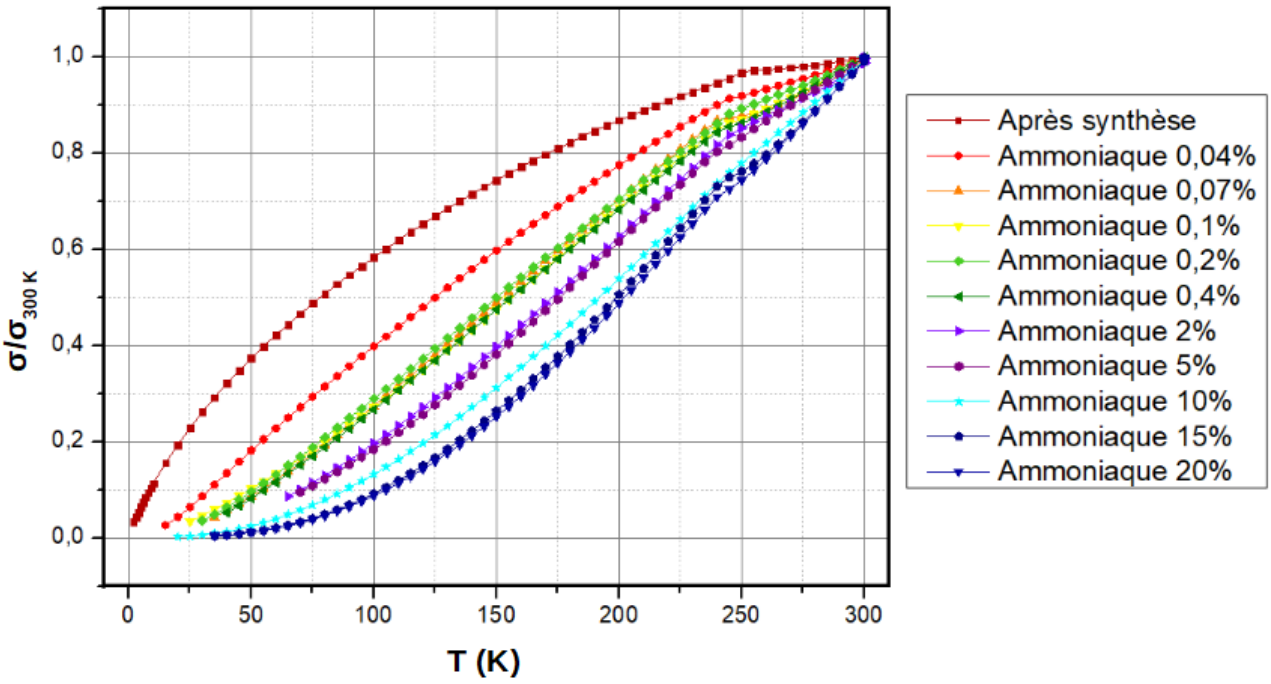


FIG. *4.20 : Dépendance en température sous 10^{-2} bar de la conductivité électrique normalisée des films de PEDOT-Tos réduits à l'ammoniaque. Les concentrations sont indiquées en volume.*

L'emploi de l'ammoniaque permet une variation de la conductivité électrique de 300 à 1 $S.cm^{-1}$ tandis que l'éthanolamine permet de descendre à quelques 10^{-2} $S.cm^{-1}$ comme le montreront les mesures de la section suivante. Cette observation est en accord avec les mesures de spectroscopie *UV-Vis-NIR* indiquant une bien plus faible bande bipolaronique pour un dédopage à l'éthanolamine. On note que tous les films caractérisés représentés figure 4.20 ont des comportements isolants, d'autant plus prononcés que le taux d'oxydation est faible. En outre, on remarque un net changement de pente de la conductivité électrique en température entre 240 et 250 K. Cette observation sera à mettre en perspective avec les études réalisées en pression détaillées plus loin. On peut préciser préalablement qu'un *crossover* métal-isolant ayant lieu dans cette gamme de pression et température, il est probable qu'une phase du matériau change d'état et engendre cette très visible variation de pente sur les mesures de conductivité électrique. Également, un saut de pression notable causé par une faille du dispositif de caractérisation en ce point de mesure pouvant être à l'origine de cette difformité sera abordé plus loin.

2.1.3 Réduction du PEDOT-Tos à l'éthanolamine : influence du taux d'oxydation sur l'absorbance *UV-Vis-NIR* et la conductivité électrique

Jamais répertoriée dans la littérature, ces travaux ont mis en évidence l'écrasante efficacité de l'éthanolamine au regard des autres agents réducteurs testés dans le cadre de cette thèse. Ci-dessous est proposée figure 4.21 la réaction chimique se produisant lors de la réduction (ou dédopage) du PEDOT-Tos par l'éthanolamine.

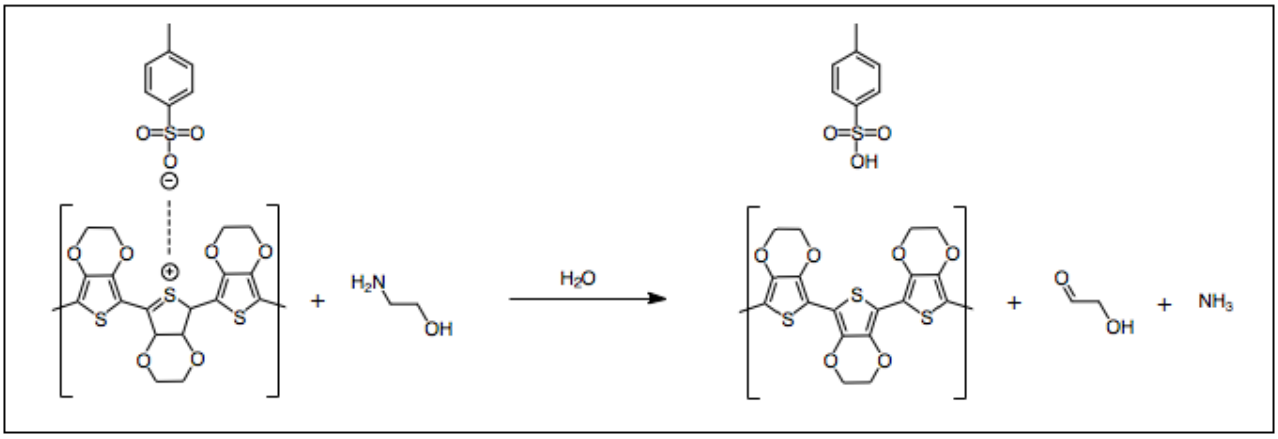


FIG. *4.21 : Réduction du PEDOT-Tos par l'éthanolamine.*

De la même manière que pour l'ammoniaque, diverses solutions d'éthanolamine diluée en éthanol ont été préparées pour permettre la confection d'échantillons de divers dopages. Deux groupes de couches minces de PEDOT-Tos dont la morphologie consiste soit en des films constitués de grains et d'agrégats soit en des films homogènes et uniformes ont ainsi été immergés dans ces solutions pendant vingt-quatre heures à pression atmosphérique et température ambiante. Les caractérisations physico-chimiques de ces films réalisées après dédopage fournissent des résultats similaires aux échantillons dédopés à l'ammoniaque. Leurs spectres *UV-Vis-NIR* sont représentés figure 4.22. Les spectres *UV-Vis-NIR* ainsi que les diffractogrammes et autres spectres infrarouges de ces échantillons dont les mesures ont permis la modélisation du comportement physique en température du PEDOT-Tos seront détaillés en fin de ce chapitre 4 (page 152). Des mesures préliminaires en température sous vide primaire variable d'environ 10^{-2} bar représentées figure 4.23 indiquent un comportement monotone des conductivités électriques en fonction de la concentration de la solution d'éthanolamine en éthanol. Ces observations sont valables quelque soit la morphologie du film étudié. La gamme de conductivités électriques sondées s'étale de 600 à 10^{-2} $S.cm^{-1}$ à 300 K sous 10^{-2} bar.

L'estimation du taux d'oxydation des films de PEDOT-Tos susmentionnés a été réalisée par mesure de l'absorbance à 585 nm. Toutefois, la spectroscopie *UV-Vis-NIR* n'étant pas quantitative (en plus des disparités d'épaisseur des films), c'est la concentration de la solution d'éthanolamine employée qui sera conservée pour nommer les échantillons afin de ne pas propager d'incertitudes concernant les relations corrélant le taux de dopage aux propriétés physiques. Une étude *XPS* pourrait *a posteriori* plus directement associer ces paramètres. Les douze spectres *UV-Vis-NIR* de ces films de PEDOT-Tos sont représentés figure 4.22. Onze de ces films de PEDOT-Tos ont été exposés vingt-quatre heures à une solution d'éthanolamine dont la dilution est indiquée en légende et un film de PEDOT-Tos a été conservé après sa synthèse sans subir de traitement. Ce dernier est nommé "after synthesis" et possède un dopage estimé à 35%. On remarque que l'absorbance du PEDOT-Tos "EA" au-delà de 1200 nm est proche de zéro, ce qui traduit la quasi-inexistence de bandes bipolaroniques lors d'un traitement à l'éthanolamine dont la concentration est maximale. Cette observation témoigne d'un dédopage complet évaluer par précaution à 1 % pour un tel traitement. Cette valeur fournit simplement un ordre de grandeur et ne sera utilisée dans aucun calcul. On note, toujours sur ce spectre indexé "EA", une valeur maximale de l'absorbance à 585 nm résultant de l'essentielle présence de chaînes neutres ainsi qu'une faible subsistance de la bande polaronique entre 800 et 1000 nm. Une bande d'absorbance apparaît à 330 nm pour les forts dédopages.[113,118,119] Elle peut traduire la formation de monomères d'éthylènedioxythiophène ou de petits oligomères de PEDOT engendrées par la très forte réduction causée par l'éthanolamine pouvant briser les chaînes du polymère. La protonation des ions tosylates formant des acides peut également donner lieu à l'apparition de cette bande s'ils demeurent dans la structure. En revenant sur la figure 4.17, on voit que seuls les emplois du TDAE et de l'acétonitrile marquent une déviance dans l'évolution de l'absorbance sur cette dernière gamme d'énergie. Ces molécules pourraient alors avoir la vertu de solubiliser et d'extraire les monomères, petits oligomères de PEDOT et/ou l'acide paratoluènesulfonique de la structure cristalline du PEDOT-Tos. Cela expliquerait la fragilisation très prononcée des films exposés au TDAE qui sont atteints dans leur intégrité et qui par conséquent se désagrègent et rendent le film inexploitable pour des mesures de transport électrique ou thermoélectrique. Enfin, on note que l'éthanolamine conserve son pouvoir dédopant même lors de dilution en éthanol par 10^{10}, confirmant une nouvelle fois son extrême efficacité.

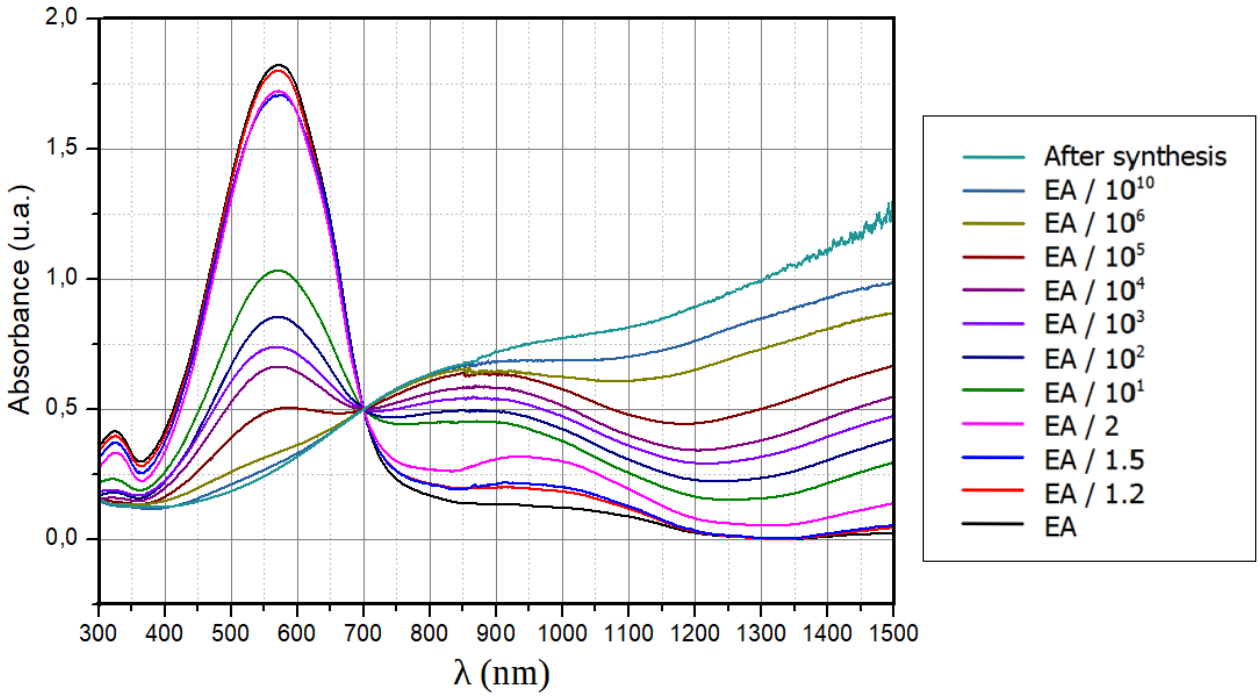


FIG. *4.22 : Spectres UV-Vis-NIR de films de PEDOT-Tos dédopés par des solutions d'éthanolamine diluées dans l'éthanol de différentes concentrations.*

La figure 4.23 rassemble les dépendances en température des conductivités électriques de deux groupes d'échantillons de PEDOT-Tos distingués par des critères morphologiques : l'un de ces deux groupes est composé de films issus d'un mélange réactionnel qui fut maintenu à 20°C tandis que l'autre groupe fut maintenu à -30°C donnant respectivement lieu à l'obtention de films contenant agrégats et grains ou bien étant parfaitement homogènes sans aspect granulaire visible. On remarque de nouveau que les films granulaires possèdent une conductivité électrique limitée à 200 S.cm^{-1} à 300 K sous 10^{-2} bar tandis que les films homogènes culminent à 600 S.cm^{-1} dans les mêmes conditions. Cet écart relatif est conservé lors du dédopage de ces films par exposition à des solutions d'éthanolamine de concentrations similaires. Enfin, bien que l'on puisse remarquer que tous les échantillons possèdent des comportements isolants, aucune des modélisations usuellement utilisées dans la littérature (*Mott's Variable Range Hopping* ou activation thermique) ne fournissent un ajustement satisfaisant aux mesures. Cette question sera traitée dans le chapitre 5.

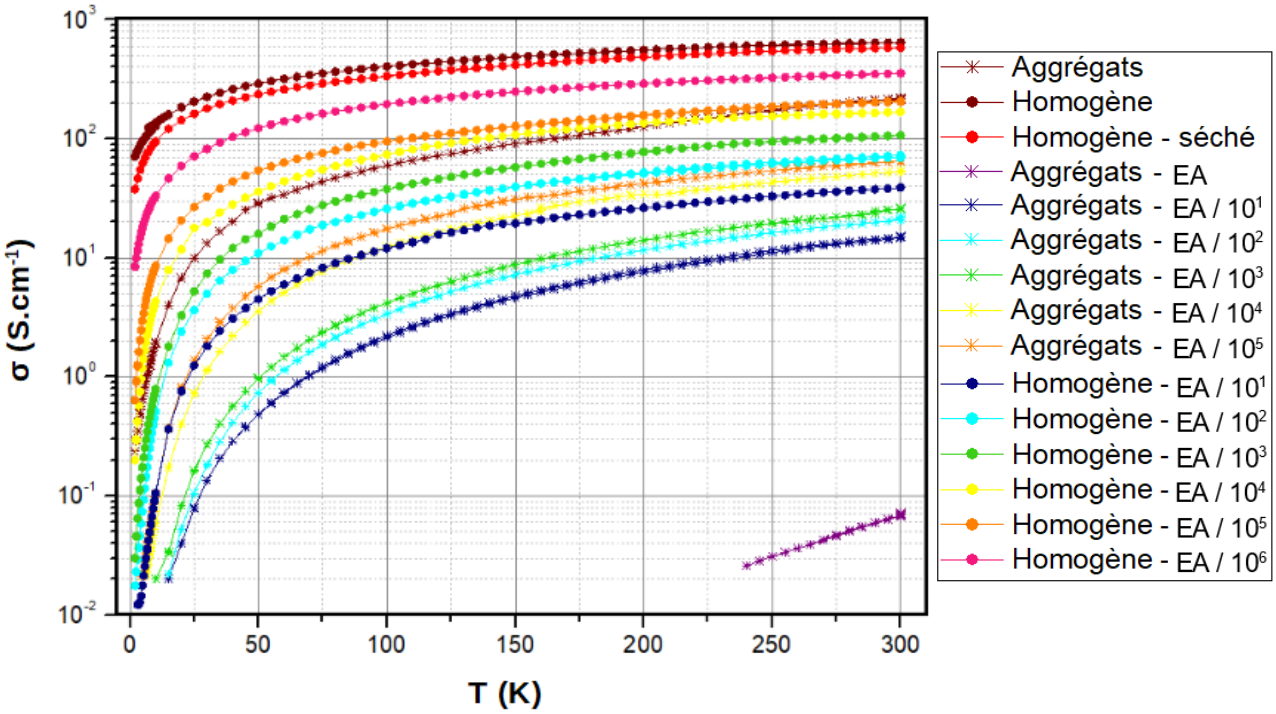


FIG. *4.23 : Dépendance en température sous 10^{-2} bar de la conductivité électrique des films de PEDOT-Tos réduits par différentes solutions à base d'éthanolamine et d'éthanol.*

2.2 Oxydation ou surdopage : influence de l'acide sulfurique sur les dopages

Seul l'acide sulfurique a été employé pour des études en surdopage au vu de son imposante efficacité au regard des autres acides divulgués dans la littérature.[110,142,143] Les films de PEDOT-Tos ont été immergés dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique durant vingt-quatre heures puis rincés à l'eau distillée et séchés sous vide primaire à 160°C pendant vingt-quatre heures. On observe en spectroscopie *UV-Vis-NIR* (qui sera représentée dans la section suivante pour une exploitation comparative sur la figure 4.25 de gauche) une forte augmentation de la bande bipolaronique relative au taux d'oxydation du PEDOT-Tos. La diffraction de rayons X représentée figure 4.24 de gauche permet quant à elle de remarquer une augmentation de l'intensité du pic de diffraction sortant à 2θ = 12,1° accompagnée d'une diminution de sa largeur à mi-hauteur et donc une augmentation de la cristallinité. Le pic concerné par cette observation à 2θ = 12,1° est relatif à la distance inter-lamellaire. Les différentes concentrations de H_2SO_4 étudiées (0,1 M ; 0,5 M ; 1 M ; 2 M ; 5 M) confèrent toutes *in fine* un doublement de la conductivité électrique du PEDOT-Tos à 300 K sous 1 bar : c'est-à-dire une augmentation moyenne de 600 à 1200 S.cm^{-1}. Le signe de la

dérivée dσ/dT (dont $\sigma/\sigma_{300\ K}$ (T) est tracé figure 4.24 de droite) suggère théoriquement un comportement métallique du PEDOT-Tos suroxydé par l'acide sulfurique. Néanmoins ce comportement est confiné dans l'intervalle de température auquel est associée une variation de pression non négligeable en raison du déroulement de la mesure sous un vide primaire variable de 10^{-2} bar. De plus, un film traité à l'acide sulfurique devenant très ductile, une variation de pression engendrera des effets de contraction ou de dilation considérables sur le film de PEDOT-Tos qui auront une incidence sur ses propriétés de transport. Ces différents effets ne pouvant être déconvolués, il est dans cet exemple difficile de modéliser le comportement d'apparence métallique à partir de cette mesure ; une analyse s'appuyant sur un suivi en pression constante sera réalisée dans la section suivante et permettra de lever le doute sur cette ambiguïté. L'effet prépondérant des variations de température sur l'évolution de la conductivité électrique ainsi que la valeur relativement haute de cette dernière permettent toutefois d'affirmer que la transition métal-isolant en dopage est franchie au moins dans l'une des phases du matériau, supposément dans les grains au vu des observations précédentes ; ces derniers étant originellement plus conducteurs que la phase amorphe d'après les déductions permises par l'étude bibliographique relatée dans le chapitre 2. Une étude du transport électrique en température similaire mais plus complète portant sur des échantillons stabilisés et accompagnée d'un suivi en pression plus rigoureux est détaillée dans la section suivante.

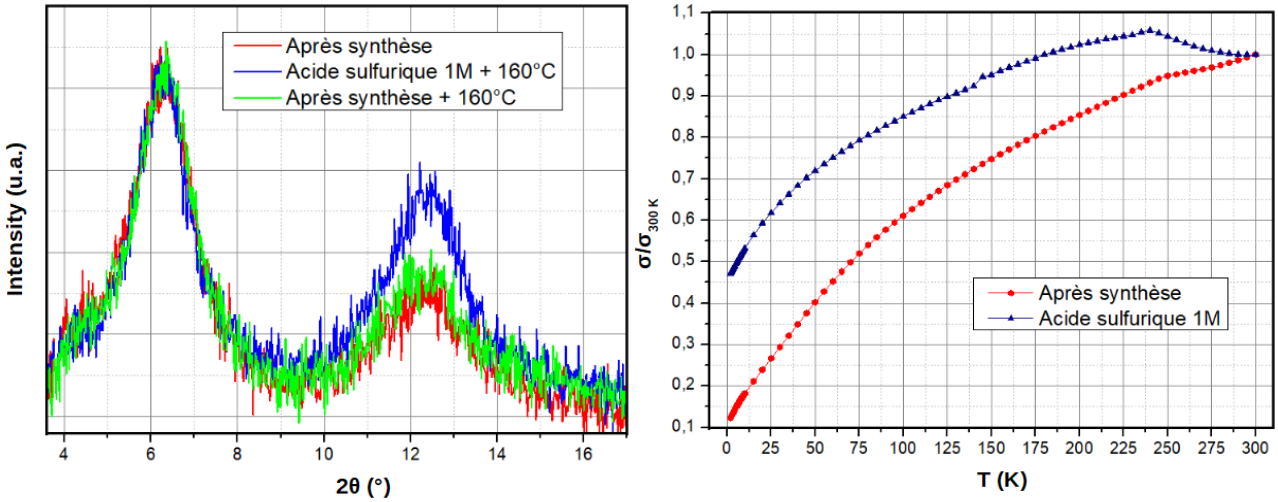


FIG. *4.24 : Diffractogrammes de films de PEDOT-Tos : traité à l'acide sulfurique puis recuit à 160°C ou obtenus après synthèse avec ou sans recuit à 160°C (à gauche). Dépendance en température de la conductivité électrique normalisée à 300 K sous 10^{-2} bar d'un film de PEDOT-Tos traité à l'acide sulfurique en comparaison avec un film obtenu après synthèse. (à droite).*

2.3 Réversibilité des oxydoréductions et influences sur les dopages

De manière à mieux comprendre les effets d'un traitement à l'acide sulfurique (oxydant /surdopant) ou à l'éthanolamine (réducteur/dédopant) sur le PEDOT-Tos, la réversibilité de ces processus a été étudiée. Pour ce faire, quatre échantillons (films de 500 nm d'épaisseur déposés sur substrat de verre) dont la morphologie consiste en des grains disséminés dans une matrice uniforme ont subi des traitements chimiques différents et ont été comparés en spectroscopie *UV-Vis-NIR* ainsi qu'en diffraction de rayons X. Parmi ces échantillons figurent : un film obtenu après synthèse, rincé à l'eau distillée puis séché à 50°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures ; un film immergé vingt-quatre heures dans une solution d'éthanolamine pure, rincé à l'éthanol puis séché à 50°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures ; un film immergé vingt-quatre heures dans une solution d'acide sulfurique à 1 M, rincé à l'eau distillée puis séché à 160°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures ; un film immergé vingt-quatre heures dans une solution d'éthanolamine pure, rincé à l'éthanol puis séché à 50°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures qui a ensuite été

redopé par une immersion de vingt-quatre heures dans une solution d'acide sulfurique à 1 M, puis rincé à l'eau distillée et séché à 160°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures. Les caractérisations de ces films sont réunies figure 4.25.

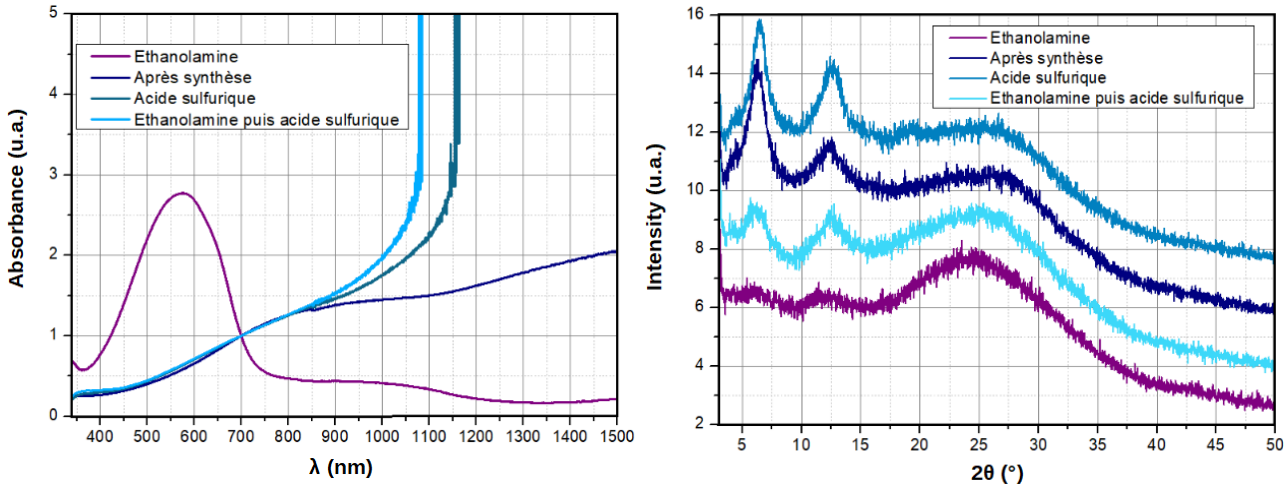


FIG. *4.25 : Spectres UV-Vis-NIR (à gauche) et diffractogrammes (à droite) d'un film de PEDOT-Tos obtenu après synthèse, dédopé à l'éthanolamine puis redopé à l'acide sulfurique en comparaison à un film directement surdopé à l'acide sulfurique.*

La spectroscopie *UV-Vis-NIR* représentée sur la figure 4.25 de gauche permet d'observer la totale réversibilité du processus de dédopage/dopage chimique sur le taux d'oxydation du PEDOT. Après un dédopage quasi-total par traitement à l'éthanolamine, le film de PEDOT peut retrouver un taux d'oxydation par traitement à l'acide sulfurique qualitativement supérieur à son taux d'oxydation obtenu après polymérisation. La réversibilité du taux d'oxydation semble donc totale. La diffraction de rayons X indique en revanche que l'effet du processus de dédopage/dopage sur la cristallinité du matériau n'est pas totalement réversible. En effet, on observe tout d'abord un abaissement du degré de cristallinité du PEDOT lors d'un traitement à l'éthanolamine. Les deux pics de diffraction visibles à $2\theta = 6{,}1°$ et 12,5° perdent en intensité lors de la réduction du PEDOT-Tos à l'éthanolamine (jusqu'à disparaître totalement) tandis qu'ils y gagnent lors d'une suroxydation d'un film de PEDOT-Tos obtenu après synthèse par immersion dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 1 M. Enfin, la réoxydation à l'acide sulfurique d'un film de PEDOT-Tos précédemment réduit à l'éthanolamine permet de voir réapparaître ces deux pics de diffraction possédant toutefois une intensité intermédiaire. En parallèle de cette étude, des traitements thermiques allant de 50 à 200°C effectués sur des films de divers dopages ne montrent pas de changements structuraux aussi conséquents. Ils sont parfois même insignifiants (comme le montre la figure 4.33 page 141) pour une température de 160°C ; température à laquelle il est nécessaire de monter pour évaporer efficacement l'acide sulfurique en excès. Ces observations démontrent l'effet cristallisant de l'acide sulfurique (couplé à un recuit de 160°C) sur le PEDOT-Tos après synthèse tout comme sur le PEDOT-Tos dédopé à l'éthanolamine. L'acide sulfurique possède donc un effet de dopage primaire par son rôle oxydant et un effet de dopage secondaire par son rôle cristallisant. On note réciproquement que l'éthanolamine possède également ce double rôle en ayant pour effet à la fois de dédoper par réduction et de déstructurer le PEDOT-Tos ou du moins d'abaisser drastiquement son degré de cristallinité.

2.4 *Crossover* métal-isolant en pression couplée à la température

L'influence de la pression semblant avoir un rôle majeur dans les propriétés de transport du PEDOT-Tos, une investigation en température de la conductivité électrique d'un film traité à l'acide

sulfurique pour différentes pressions isostatiques initiales s'est imposée afin de lever les ambiguïtés des observations précédentes. Pour ce faire, un film de PEDOT-Tos (dopage initial ~35%) d'une épaisseur de 500 nm dont la morphologie consiste en des grains disséminés dans une matrice uniforme a été immergé dans une solution d'acide sulfurique à 1 M durant vingt-quatre heures et a ensuite été séché à 160°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures. Les caractérisations physico-chimiques de cet échantillon sont celles représentées sur la figure 4.25 et sont indexées "acide sulfurique." La figure 4.26 de gauche représente les dépendances en température de la conductivité électrique normalisée à 300 K (s'abaissant de 910 à 750 $S.cm^{-1}$ pour une pression décroissant de 1 à 10^{-8} bar) pour trois différentes pressions isostatiques initiales accompagnées d'un calcul de la pression en température pour ces différentes pressions isostatiques initiales d'après le très simple modèle adapté de la loi des gaz parfaits représenté figure 4.26 de droite.

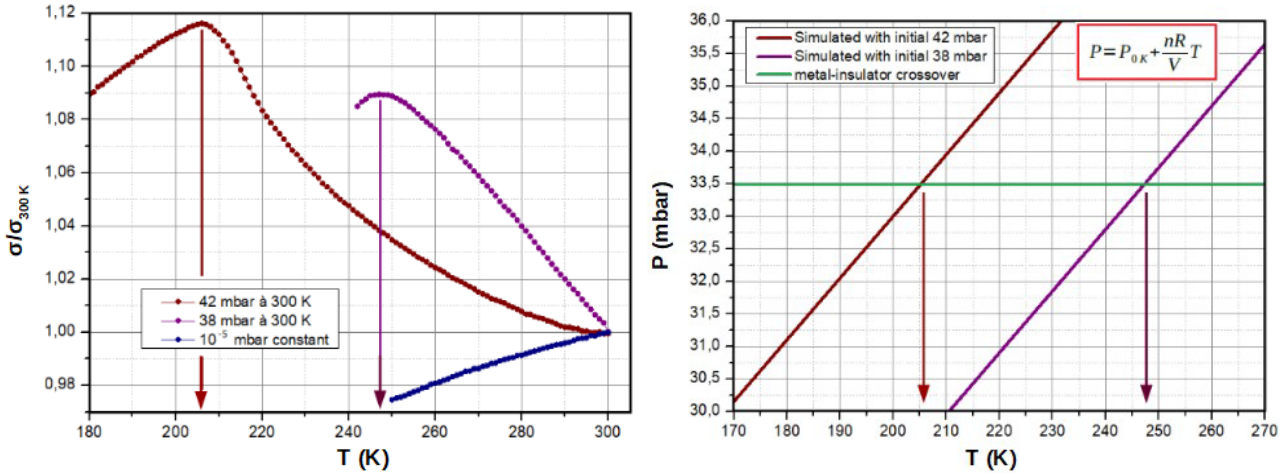


FIG. *4.26 : Dépendance en température de la conductivité électrique d'un même film de PEDOT-Tos surdopé par un traitement H_2SO_4 à 1 M pour trois différentes pressions isostatiques initiales (à gauche). Suivi de la pression en température pour les différentes pressions isostatiques initiales associées aux conditions de mesure de la figure de gauche d'après le modèle adapté de la loi des gaz parfaits (à droite).*

On distingue très clairement sur la figure 4.26 de gauche trois comportements qui dépendent fortement de la pression initiale à 300 K : la rampe thermique effectuée sous une pression de 10^{-8} bar maintenue renseigne d'un état isolant du PEDOT-Tos dès 300 K pour une température décroissante ; la rampe thermique effectuée sous une pression de 38 mbar décroissante en température décroissante renseigne d'un état isolant du PEDOT-Tos en deçà de 248 K, température au-delà de laquelle la conductivité électrique possède une allure métallique ; la rampe thermique effectuée sous une pression de 42 mbar décroissante en température décroissante renseigne d'un état isolant du PEDOT-Tos en deçà de 208 K, température au-delà de laquelle la conductivité électrique possède une allure métallique. On observe donc deux *crossovers* métal-isolant à des coordonnées distinctes pour un unique échantillon par simple modification de la pression isostatique initiale. Le suivi en pression de la chambre de mesure aisément calculable par la loi des gaz parfaits (et indépendamment vérifié de manière épisodique grâce au manomètre du PPMS®) est représenté figure 4.26 de droite et indique que le *crossover* se produit à des températures différentes mais à une unique pression isostatique de 33,5 mbar. Il semblerait donc que le transport électrique ayant lieu dans le PEDOT-Tos soit sensible à la pression dans cette gamme et change de comportement en fonction de cette dernière. Cette analyse éclaire les changements de pente observés (jusqu'alors sans hypothèse solide) des dépendances en température de la conductivité électrique de films dédopés à l'ammoniaque représentées figure 4.20. On pouvait en effet y remarquer de brusques variations du comportement en température aux alentours de 250 K pour ces échantillons. Il est probable qu'une phase en présence (grains cristallins ou matrice amorphe) dans les films soit fortement sensible à la

pression et change ainsi d'état lorsqu'elle est soumise à une pression isostatique franchisant quelques dizaines de millibars. Le dispositif employé ne permettant pas d'études plus approfondies en pression, toute conclusion plus catégorique ne serait donc que surinterprétation des données puisque la variation de température qui intervient peut être ici également décisive comme il le sera développé dans la partie suivante.

2.5 *Crossover* métal-isolant en température sous pression constante

Pour affirmer un comportement métallique du PEDOT-Tos avec plus de certitude encore, il est nécessaire de mesurer la conductivité électrique en température sous une pression constante afin d'entraver toute influence d'une variation de cette dernière sur les propriétés du matériau. Comme le montre la mesure précédente figure 4.26 de gauche, un unique traitement à l'acide sulfurique ne dope pas suffisamment le PEDOT pour lui conférer un comportement métallique observable en température sous une pression isostatique de 10^{-8} bar. Pour combler cette hypothétique lacune en dopage accordant une métallicité manifeste au polymère conjugué, un film de PEDOT-Tos d'une épaisseur de 500 nm dont la morphologie consiste en des grains disséminés dans une matrice uniforme a été immergé dans une solution d'acide sulfurique à 1 M durant vingt-quatre heures et a ensuite été séché à 160°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures, et cela à deux reprises. Cet échantillon a donc subi deux traitements de surdopage en H_2SO_4. La dépendance en température de la conductivité électrique de ce film de "PEDOT-Tos-H_2SO_4" ainsi nommé est représentée figure 4.27 sur laquelle est aussi retracé un agrandissement de la mesure entre 235 et 300 K.

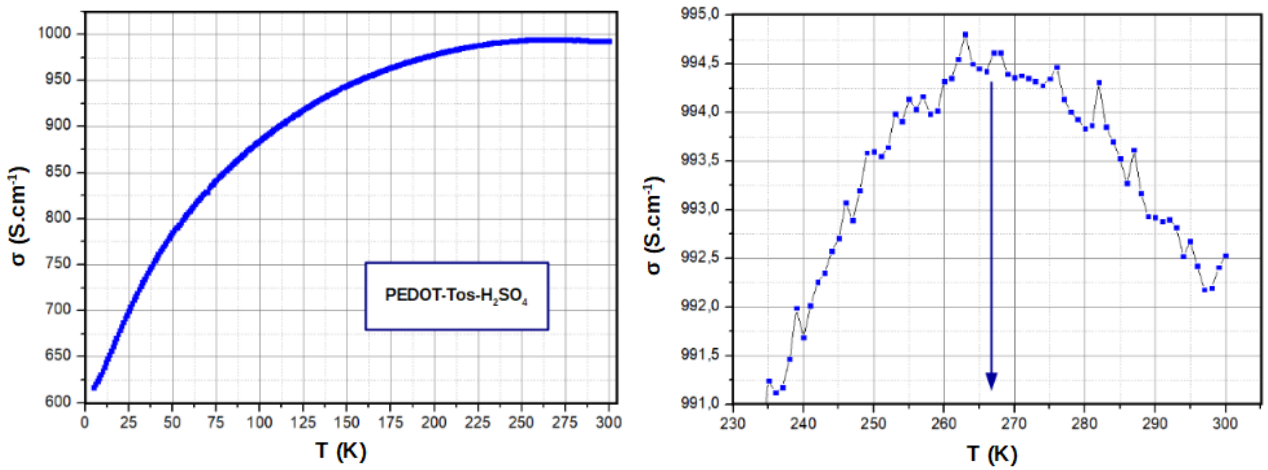


FIG. *4.27 : Dépendance en température sous un vide secondaire de 10^{-8} bar constant de la conductivité électrique d'un film de PEDOT-Tos traité à deux reprises avec une solution aqueuse d'acide sulfurique à 1 M exhibant un crossover métal-isolant à T ≈ 266 K sous P = 10^{-8} bar (à droite).*

La figure 4.27 permet de constater un *crossover* métal-isolant sur la dépendance en température de la conductivité électrique du PEDOT-Tos surdopé à deux reprises par l'acide sulfurique. L'agrandissement sur le *crossover* représenté figure 4.27 de droite permet de remarquer que l'échantillon est métallique au-delà d'environ 266 K et isolant en deçà de cette température lorsqu'il est soumis à une pression de 10^{-8} bar.

Les tentatives de modélisation présentées figure 4.28 du transport électrique effectuées sur les mesures allant de 5 à 266 K ne montrent pas de comportement apparenté à une activation thermique ou aux sauts à portée variable (*Mott's Variable Range Hopping*). Une plus fine modélisation des propriétés de transport du PEDOT-Tos isolant sera développée dans le chapitre 5.

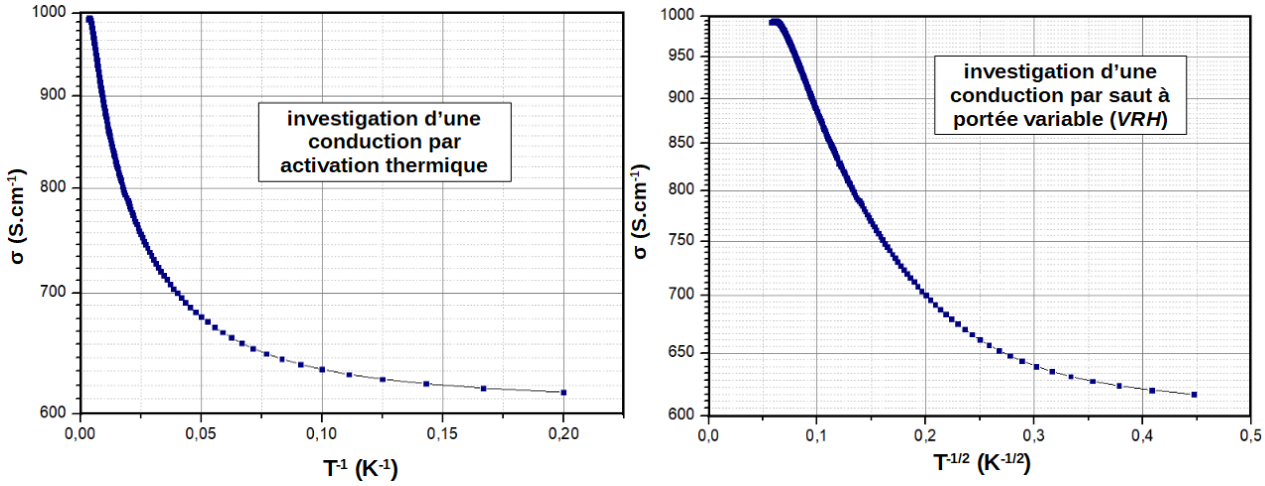


FIG. *4.28 : Investigation du mode de transport dans PEDOT-Tos-H_2SO_4 : activation thermique (à gauche) ou sauts à portée variable (Mott's Variable Range Hopping) (à droite).*

3. Influence des traitements thermiques sur les dopages

3.1 Séchage du PEDOT-Tos : T < 120°C

D'autres facteurs comme l'adsorption ou la désorption d'eau par le film de PEDOT-Tos qui induisent des changements de comportement physique sont directement liés aux propriétés de l'atmosphère à laquelle le film est exposé. Une variation de conductivité électrique imputable à une désorption d'eau a pu être observée à plusieurs reprises. Des échantillons obtenus après synthèse ou dédopés ont été placés à 350 K sous 10^{-2} bar puis leur conductivité électrique à été mesurée sur vingt-quatre heures en fixant ces deux paramètres physiques. L'évolution de la conductivité électrique en fonction du temps de séchage est tout d'abord représentée figure 4.29 de gauche. Suite à ce séchage, une mesure de conductivité électrique en température a été réalisée, elle est représentée figure 4.29 de droite selon une normalisation à 300 K.

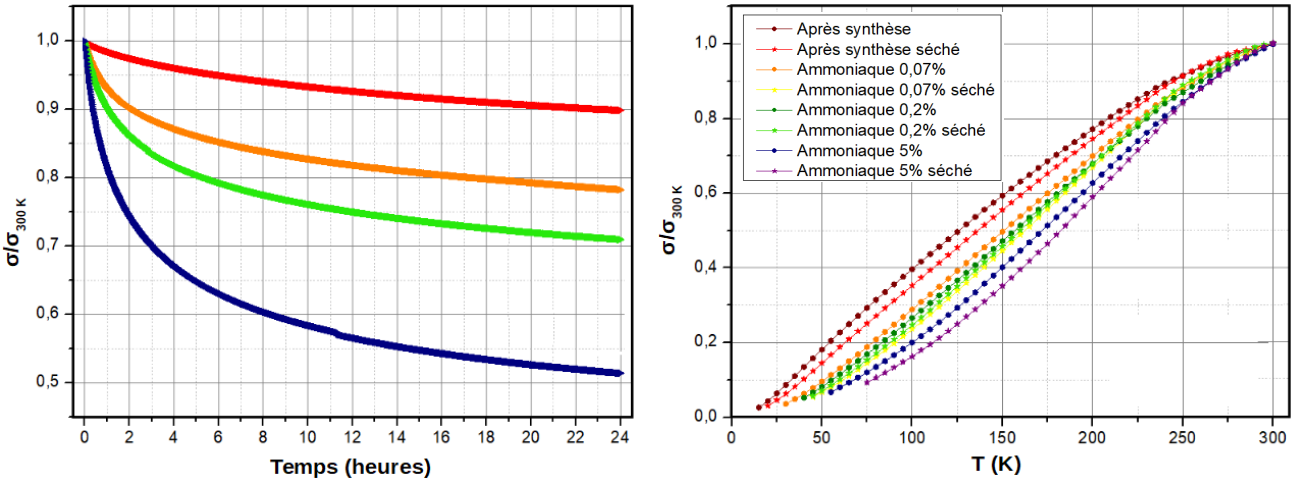


FIG. *4.29 : Dépendance en temps de la conductivité électrique pour des échantillons PEDOT-Tos placés sous vide primaire à 350 K à t_0 (à gauche). Dépendance en température de la conductivité normalisée d'échantillons PEDOT-Tos de différents taux d'oxydation avant et après séchage (à droite). La légende est commune aux deux graphiques.*

On remarque un abaissement de la conductivité électrique pour l'ensemble de la gamme de dopage étudiée. La figure 4.29 de gauche montre que ce phénomène est d'autant plus marqué que le

taux d'oxydation du film est initialement bas, c'est-à-dire d'autant plus que le concentration de la solution réductrice est forte. Les films ainsi mesurés retrouvent une conductivité électrique plus élevée après quelques jours à l'air ambiant : il s'agit donc d'un phénomène réversible qui ne se produit que lorsque les films sont à nouveau exposés à l'air et à l'humidité. Ces observations militent en faveur d'un redopage par adsorption d'eau qu'un chauffage sous vide primaire pourrait manifestement contrer. Autre hypothèse moins probable mais à considérer : ce comportement pourrait également être engendré par une lente dilation du matériau sous l'effet de la température. Un écartement progressif des contacts de tension par dilation du matériau au cours de la mesure augmenterait la résistance à mesurer et donc la résistivité calculée pour une section de PEDOT-Tos supposée constante. Des mesures mécaniques (comme la dilatométrie) pourraient renseigner de tels effets et s'ils se présentent conjoints, prépondérants ou négligeables au vu des ordres de grandeur.

Des études antérieures menées sur PEDOT-PSS par E. Vitoratos *et al.*[136,137] regroupées figure 4.30 de gauche indiquent un abaissement de la conductivité électrique d'autant plus marqué que la durée d'un recuit à 120°C sous air est longue. D'autres travaux regroupées figure 4.30 de droite des mêmes auteurs ont montré qu'un recuit de 170°C sous hélium engendre une augmentation de la conductivité électrique tandis que le même traitement thermique sous air provoque une nette diminution de cette dernière. Il est expliqué que le recuit a pour effet d'améliorer la cristallinité du matériau et entraîne alors une augmentation de sa conductivité électrique ; cette observation est en accord avec les conclusions de K. E. Aasmundveitet *et al.*[122] stipulant un gain de cristallinité après un recuit à 200°C ; conclusions qui seront également vérifiées dans la section suivante. En revanche d'après E. Vitoratos *et al.*[137], la présence d'humidité et de dioxygène durant le recuit entraîne une détérioration irréversible des chaînes du PEDOT. Pour le cas étudié dans cette thèse, l'abaissement de la conductivité électrique observée figure 4.29 de gauche ne peut être engendré par une détérioration de cette nature puisque la chambre de mesure du PPMS® est purgée à plusieurs reprises par de l'hélium gazeux avant de débuter toute mesure. Les échantillons étant optimalement séchés avant cette mise sous atmosphère d'hélium à 10^{-2} bar, l'abaissement de la conductivité électrique ne peut alors qu'être *a priori* causé par une désorption supplémentaire d'espèces dopantes et non par une dégradation des chaînes causée par du dioxygène ou de l'eau ; ou moins probablement par une déformation du matériau liée à une contrainte mécanique engendrée par la variation de pression. De plus, il est mis en évidence figure 4.31 de droite que pour une même température de séchage de 80°C (ou ~ 350 K), un cycle sous vide de vingt-quatre heures est plus efficace qu'un cycle sous air de soixante-douze heures, signifiant qu'une mise sous vide intensifie le phénomène. Une désorption d'eau pourrait donc être à l'origine des observations discutées.

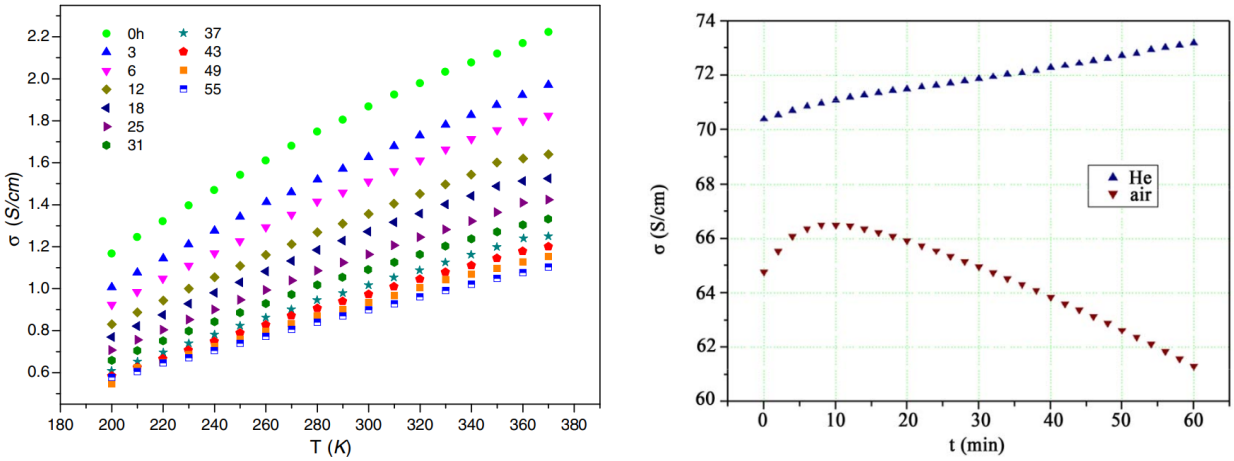


FIG. *4.30 : Dépendance en température de la conductivité électrique d'échantillons PEDOT-PSS recuits à 120°C pendant des temps différents sous atmosphère (à gauche).*[136] *Évolution de la conductivité électrique de film de 120 nm de PEDOT-PSS durant un recuit à 170°C sous hélium ou sous air (à droite).*[137]

Afin de mettre à l'épreuve l'hypothèse selon laquelle le taux d'eau contenu par le film varie au gré des conditions environnementales et influence fortement les propriétés de transport du PEDOT-Tos, une étude en spectroscopie *UV-Vis-NIR* représenté figure 4.31 de gauche a permis de suivre qualitativement le taux d'oxydation de ce dernier pour différents traitements physiques. Un film de PEDOT-Tos de 500 nm d'épaisseur a tout d'abord été caractérisé après sa synthèse et l'on observe par comparaison aux résultats de O. Bubnova *et al.*[7] un taux d'oxydation d'environ 35 % à en juger par l'intensité de la bande bipolaronique au regard du reste du spectre. Après un séchage à 80°C sous vide primaire durant vingt-quatre heures on observe un abaissement de l'intensité de cette bande bipolaronique. Cette observation est cohérente avec l'abaissement systématique de la conductivité électrique des échantillons représentés figure 4.29. Après une exposition de plusieurs jours à l'atmosphère ambiant, ce même échantillon voit sa bande bipolaronique augmenter en intensité signifiant que le film de PEDOT-Tos se réoxyde (et donc se redope) à l'air sans pour autant retrouver son taux d'oxydation d'après synthèse de 35 % ; observation explicable par les phénomènes de vieillissement (qui seront développés dans la section suivante) entraînant un abaissement du dopage s'étalant sur soixante jours. Ce dernier constat est cohérent avec la réversibilité des variations de conductivité électrique entraînant un regain de cette dernière après exposition à l'air des échantillons antérieurement séchés. Enfin, la figure 4.31 de droite témoigne également de comportements isolants dépendant du taux d'hydratation d'un même film de PEDOT-Tos en fonction du cycle de séchage qu'il a subi comme indiqué en légende.

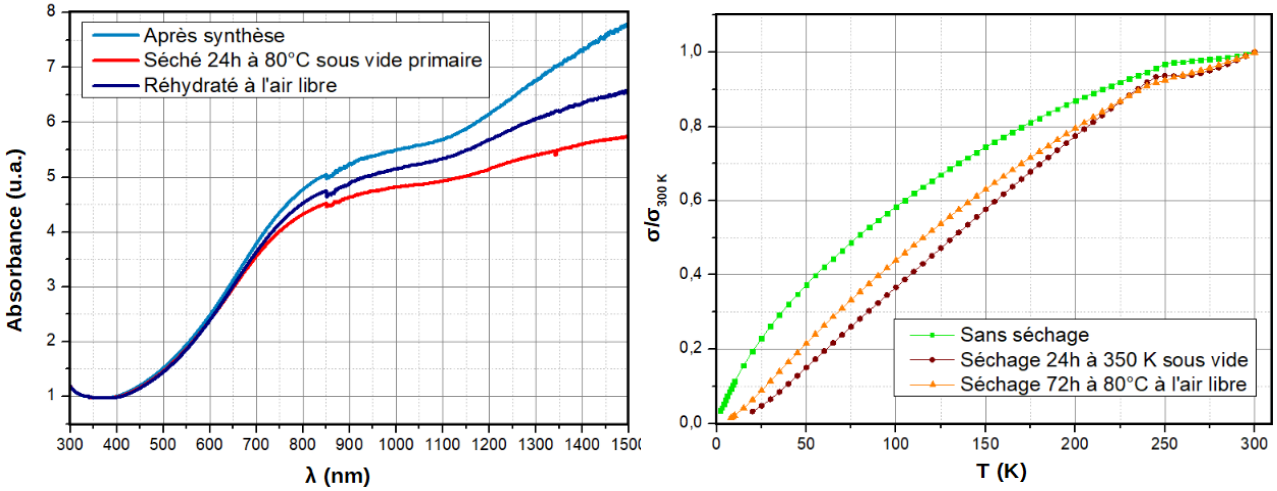


FIG. *4.31 : Évolution des bandes d'absorption en spectroscopie UV-Vis-NIR avant et après un séchage de vingt-quatre heures à 80°C sous vide primaire puis réhydraté (à gauche). Dépendance en température de la conductivité électrique normalisée d'échantillons PEDOT-Tos obtenus après synthèse selon deux différents séchages (à droite).*

Des travaux réalisés par Q. Wei *et al.*[138] montrent l'impact de l'humidité (ou de l'hydratation) sur les performances électriques et thermoélectriques d'échantillons de PEDOT-PSS. On observe sur la figure 4.32 de gauche une augmentation d'un facteur de vingt à trente de la puissance d'un générateur thermoélectrique lorsque les branches de PEDOT-PSS sont hydratées. Conjointement, la figure 4.32 de droite indique une augmentation monotone et linéaire de la conductivité électrique d'un film de PEDOT-PSS lorsque le taux d'humidité de l'atmosphère environnante augmente. Comme cela a été démontré dans le chapitre 2, le PEDOT-PSS est en terme de propriétés et de structure chimique très proche du PEDOT-Tos. Il n'est donc pas déraisonnable de considérer les études de E. Vitoratos *et al.*[136,137] et de Q. Wei *et al.*[138] menées sur PEDOT-PSS comparables aux études de cette thèse menées sur PEDOT-Tos. En somme, le taux d'hydratation de films à base de PEDOT est un facteur déterminant des propriétés physiques (en particulier électriques) du dispositif contenant ce matériau.

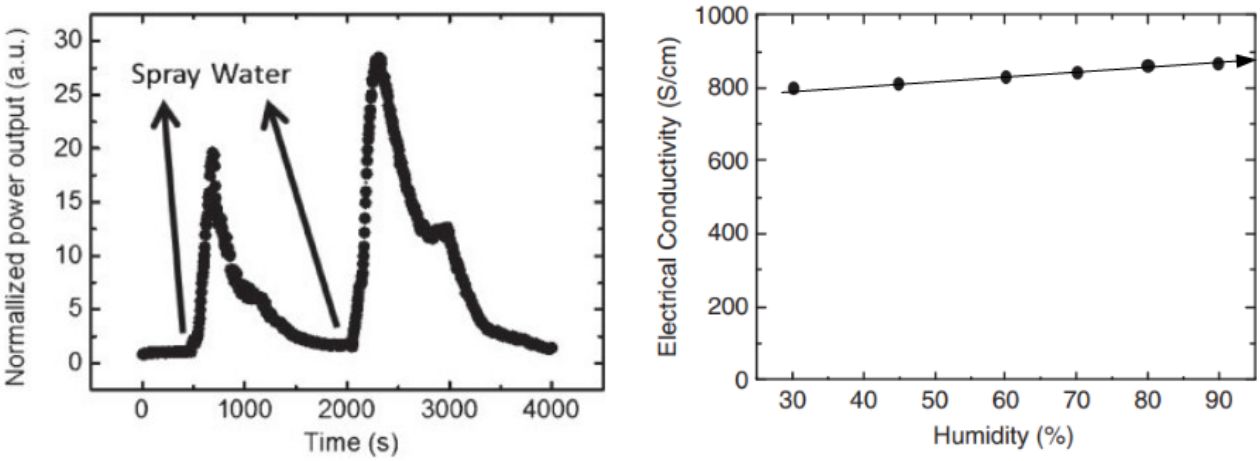


FIG. *4.32 : Évolution de la puissance d'un générateur thermoélectrique à base de PEDOT-PSS (à gauche) en fonction du temps durant lequel deux sprays hydratent l'échantillon. Conductivité électrique d'un film de PEDOT-PSS en fonction du taux d'humidité de l'atmosphère avec laquelle il interagit (à droite).*[138]

Ces dernières observations sont cohérentes avec les conclusions de l'étude du séchage portant sur des films de PEDOT-Tos stipulant l'impact conséquent de la présence d'eau à l'intérieur de la structure du matériau sur ses propriétés électriques (et thermoélectriques).

3.2 Recuit du PEDOT-Tos : T > 120°C

Une frontière en température incertaine se dessine entre un séchage des films de polymère ayant *a priori* pour simple effet de déshydrater ces derniers et un recuit de ces mêmes films ayant pour effet de modifier la structure et ce dépendamment de l'atmosphère sous laquelle cette opération est effectuée. Un suivi en diffractions de rayons X ainsi qu'une mesure en calorimétrie différentielle à balayage tous deux représentés figure 4.33 ont permis de mieux définir cette limite.

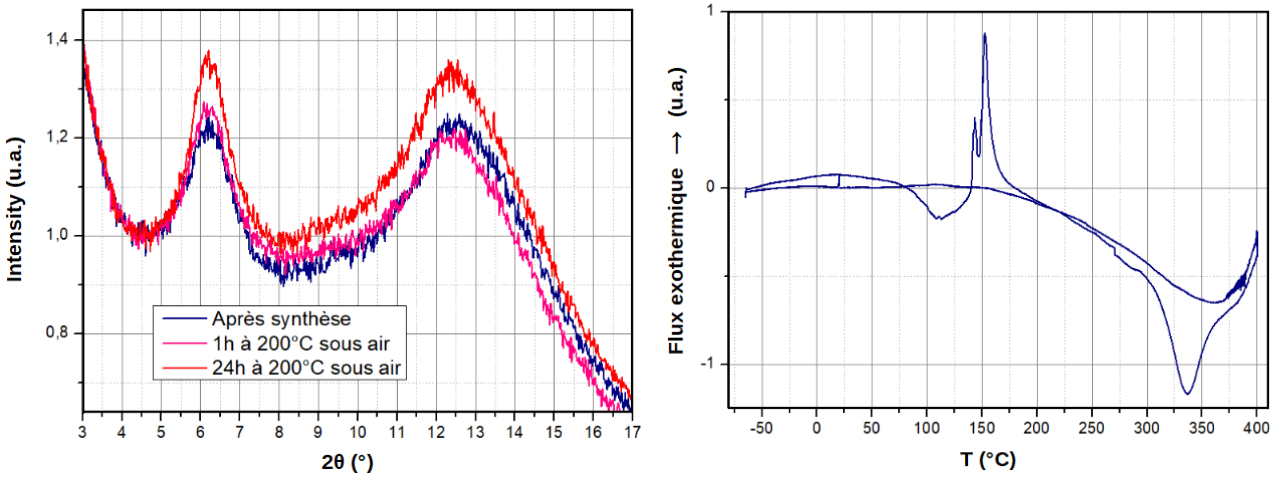


FIG. *4.33 : Trois diffractogrammes d'un même film de PEDOT-Tos obtenus après différents recuits : séchage à 50°C sous vide primaire fournissant un film nommé "après synthèse" ; une heure à 200°C sous air ; vingt-quatre heures à 200°C sous air (à gauche). Calorimétrie différentielle à balayage réalisée sur un agglomérat de films de PEDOT-Tos contenant des grains disséminés dans un matrice homogène obtenus après synthèse et donc dopés à environ 35% (à droite).*

Lors d'un recuit du PEDOT-Tos à 200°C, on remarque sur la figure 4.33 de gauche une augmentation de l'intensité des pics de diffraction. Ceci valide l'observation de K. E. Aasmundtveit

et al.[122] décrivant une augmentation de la cristallinité pour un tel traitement thermique. Ce processus de cristallisation semble lent puisque qu'un recuit à 200°C d'une heure seulement ne fournit aucun résultat significativement observable par cette méthode *a contrario* d'un recuit à 200°C de vingt-quatre heures. Ces effets sont notables mais bien moins marqués que lorsqu'ils sont réalisés en synergie avec un agent chimique tel que l'acide sulfurique comme on a pu le constater figure 4.25 de droite. Pour appuyer cette conclusion, une étude réalisée durant cette thèse regroupant quatre-vingt-seize diffractogrammes effectués sur des films de PEDOT-Tos dédopés par douze solutions de différentes concentrations d'éthanolamine puis recuits sous air pendant vingt-quatre heures selon huit températures distinctes (50 ; 80 ; 100 ; 120 ; 140 ; 160 ; 180 et 200°C) n'a pas permis de déceler des différences de structuration significatives (et n'est donc pas représentée). D'après ces observations les recuits sous air, même réalisés à 200°C pour une durée de vingt-quatre heures, ont un effet cristallisant marginal en comparaison aux effets de dopage secondaire engendrés par les traitements chimiques précédemment discutés.

La mesure de calorimétrie différentielle à balayage représentée figure 4.33 de droite a été réalisée de -65 à 400°C selon une rampe de 1°C.min^{-1} sur un échantillon formé de la compression à 1 GPa de deux-cents films de PEDOT-Tos permettant d'atteindre une masse exploitable de 5 mg. Celle-ci met en évidence deux températures de cristallisation du matériau situées à 143°C et 152°C. On observe également la dégradation du PEDOT-Tos au-delà de 250°C. Les deux températures de cristallisation pourraient être attribuées aux deux phases du PEDOT-Tos en présence : les grains conducteurs et cristallins qui semblent riches en tosylate et la matrice homogène moins fournies en contre-ions. Cette hypothèse peut être supportée par les travaux de E.-G. Kim et J.-L. Brédas[124] qui indiquent deux structures cristallines distinctes pour le PEDOT pur isolé et le PEDOT dopé par des contre-ions Tos et qui pourraient donc avoir des propriétés physico-chimiques distinctes telles que des températures de cristallisation différentes. Une analyse quantitative de cette mesure serait révélatrice du taux de cristallinité du matériau mais n'est pas permise en raison de l'irrégularité de la ligne de base pouvant être multifactorielle. En outre, la rampe thermique la plus lente dispensée par le dispositif de mesure (de 1°C.min^{-1}) est encore trop rapide pour permettre une bonne thermalisation de l'échantillon au vu de sa conductivité thermique (~ 0,5 W.m^{-1}.K^{-1}) et ainsi dispenser une mesure fiable. On peut en effet rappeler ici que les rampes thermiques les plus rapides employées en mesure de transport électrique n'excède pas 0,5 K.min^{-1} et qu'un dépassement d'une telle valeur fournit des mesures non reproductibles et erronées.

4 Influence du temps et de l'atmosphère sur le dopage primaire

La stabilité des matériaux est d'une importance capitale lors d'études s'étalant sur plusieurs jours (près de soixante-douze heures pour une mesure TTO) et ce dans différentes conditions de pression et de température (mentionnées dans la préparation des échantillons décrite dans le chapitre 3). Les spectres *UV-Vis-NIR* et la conductivité électrique sont de bons indicateurs du taux de dopage et donc de la stabilité du taux d'oxydation dans le temps du PEDOT-Tos. La figure 4.34 de gauche représente l'évolution de l'absorbance entre 500 et 725 nm d'un film de PEDOT-Tos dédopé par exposition à une solution d'ammoniaque. Ce film a été immergé dans une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 % en volume puis a été séché à 50°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures. Le premier spectre intitulé "j1" a été acquis quelques minutes après la sortie du film déposé sur substrat de verre du four de séchage ; temps nécessaire au refroidissement total de l'échantillon. Une acquisition en *UV-Vis-NIR* a été faite toutes les vingt-quatre heures durant seize jours puis les trente-quatrième, quarante-neuvième et soixante-septième jours de vieillissement. Cette opération a été reproduite sur vingt échantillons immergés dans des solutions de différentes concentrations afin de certifier d'une durée de stabilisation générique. Il apparaît très clairement que la bande d'absorbance à 585 nm indiquant la présence de chaînes neutres dans le film perd en

intensité au fil du temps. L'absorbance maximale dans cette région de longueur d'onde est représentée figure 4.34 de droite. On estime de cette façon une stabilisation totale d'un film de PEDOT-Tos traité chimiquement au bout d'environ soixante jours et cela quelque soit la concentration de la solution réductrice employée.

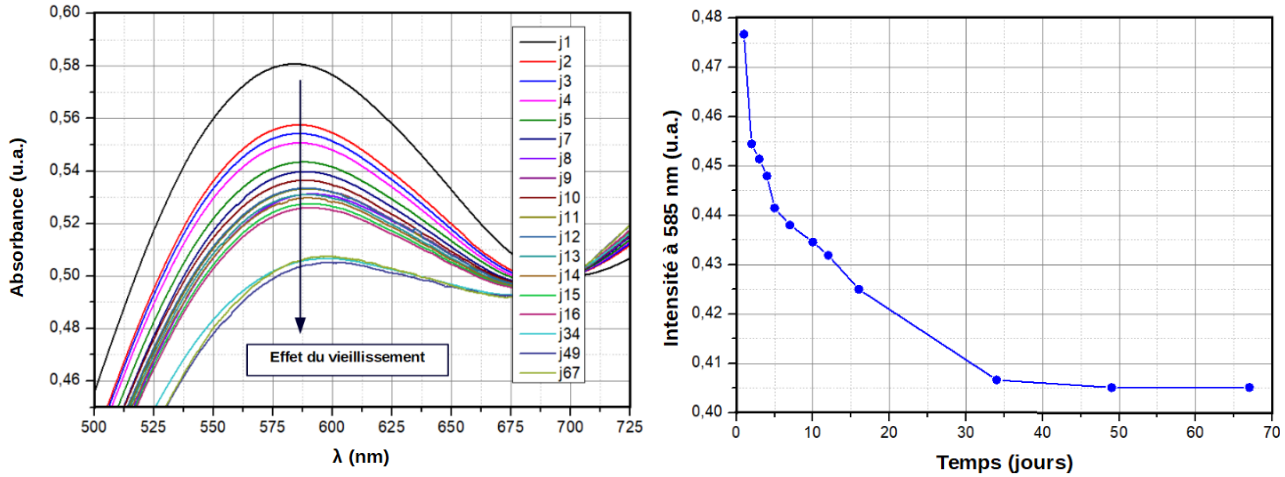


FIG. *4.34 : Suivi en spectroscopie UV-Vis-NIR de l'évolution de la bande centrée à 585 nm d'un film de PEDOT-Tos traité à l'ammoniaque. La légende indique le nombre de jours entre le traitement chimique et la mesure (à gauche). Décroissance de l'intensité de la bande à 585 nm en fonction du temps (à droite).*

Une étude de même nature réalisée par N. Massonnet[14] reportée figure 4.35 de droite montre le vieillissement sur les quatre premières heures après traitement d'un film de PEDOT-PSS réduit par Na_2SO_3. On observe un comportement similaire à celui obtenu dans l'étude représentée figure 4.34 de gauche.

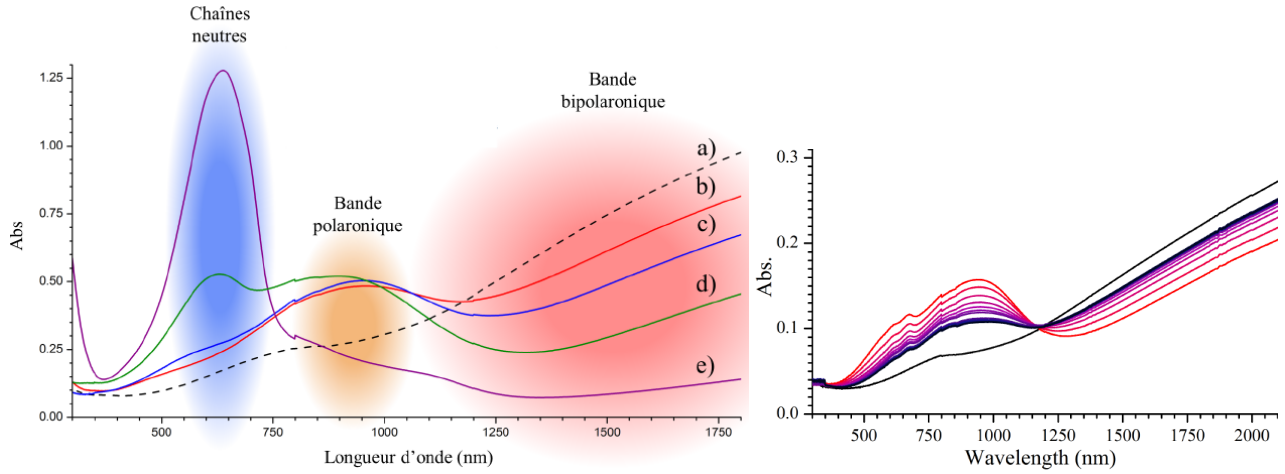


FIG. *4.35 : Spectres UV-Vis-NIR de couches minces de PEDOT:PSS (a) dans l'état initial et traitées par (b) $Na_2S_2O_3$, (c) Na_2SO_3 (d) $NaBH_4$, (e) TDAE (à gauche). Spectres UV-Vis-NIR d'une couche mince de PEDOT-PSS réduite à t_0 par Na_2SO_3. Le spectre de l'échantillon avant réduction est en noir, la courbe rouge correspond à t_0 et les courbes tendant vers le bleu sont relatives au vieillissement avec un incrément de quinze minutes entre chaque mesure (à gauche).*[14]

Après un traitement chimique réducteur, on remarque une évolution des bandes en spectroscopie *UV-Vis-NIR*. On déduit de ces observations que le PEDOT-Tos s'oxyde de nouveau à l'air libre en raison de la présence de dioxygène et d'humidité. Les vieillissements observés sur

vingt films de PEDOT-Tos indiquent unanimement une stabilisation du taux d'oxydation au bout de soixante jours. On observe qualitativement que les films ayant été les plus dédopés sont également ceux qui se redopent relativement le plus. Grâce aux travaux de O. Bubnova *et al.*[7] on évalue un redopage variant d'environ 3 à 5 %. Toutefois, le vieillissement du PEDOT-Tos n'est pas un phénomène linéaire et l'essentiel du redopage se produit en moins de dix jours comme le laisse apparaître la figure 4.34 de droite. Pour écarter cet effet des mesures, il est préférable de patienter deux mois entre un traitement chimique et une caractérisation physique ou bien de calibrer préalablement la mesure en conséquence afin de déconvoluer cette dérive de l'expérience. Les mesures de transport électrique en température effectuées sur des films instables ne sont en effet pas jugées reproductibles après réitération de l'expérience quelques jours plus tard. Des mesures de conductivités électriques en temps réalisées par N. Massonnet[14] reportées figure 4.36 selon différentes conditions de stockage témoignent de l'instabilité de films de PEDOT sur plus de cent-dix jours. On remarque toutefois que lorsque l'échantillon est conservé sous vide les variations probables sur quelques heures sont négligeables dès soixante jours de vieillissement. Également, on note des différences notables de l'évolution de la conductivité électrique d'échantillons stockés sous vide à température ambiante en comparaison à des échantillons stockés sous vide à 100°C. Ces différences montrent que le phénomène constaté résulte d'un vieillissement du PEDOT et non uniquement de l'œuvre de réactions chimiques dû à l'atmosphère avec laquelle ce dernier est en interaction et qui ont bien lieu comme cela a précédemment été démontré.

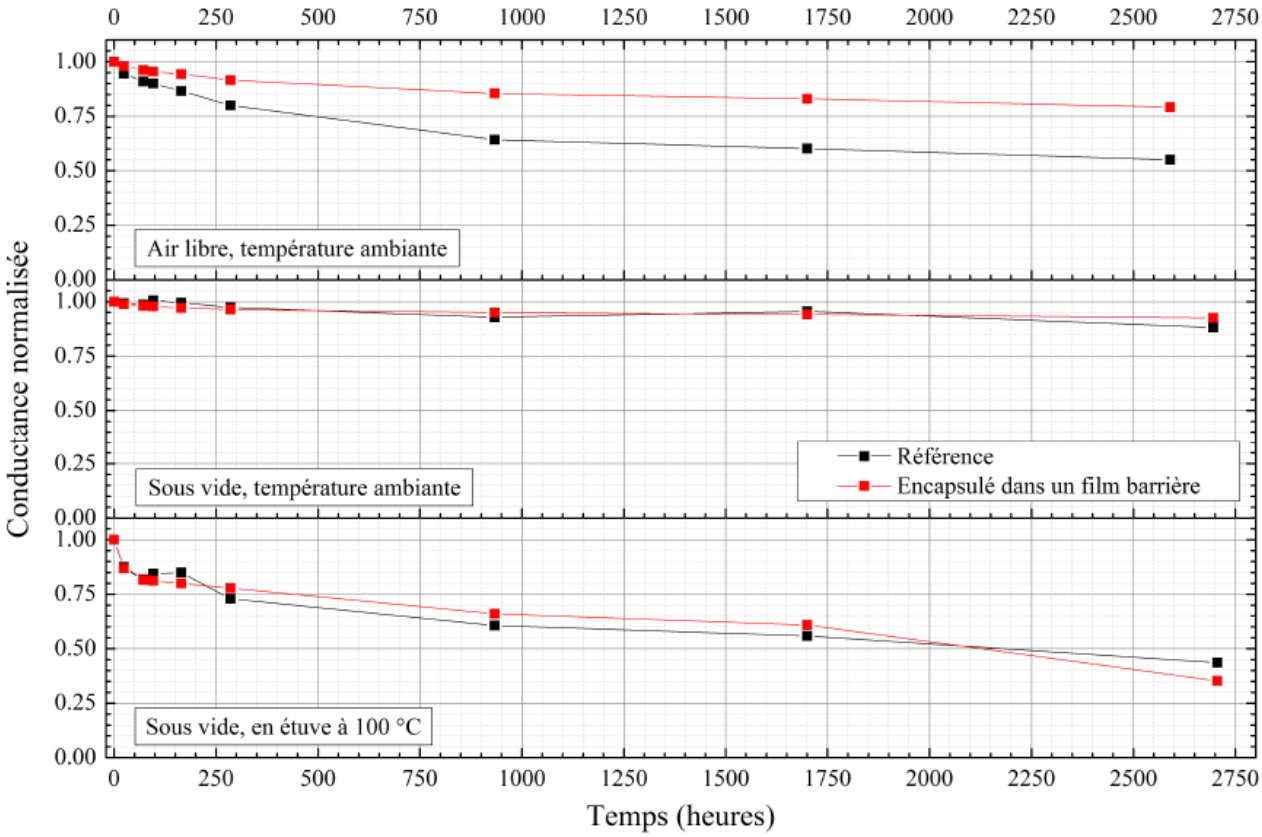


FIG. *4.36 : Suivi de la conductivité électrique normalisée d'un film de PEDOT-OTf selon différentes conditions de stockage.*[14]

À titre de comparaison et pour valider la cohérence des phénomènes de vieillissement constatés, on peut se référer à quelques-uns des nombreux travaux de J.-P. Travers[139,140,141] portant sur le vieillissement des polymères conjugués. La figure 4.37 regroupe des mesures de conductivité électrique effectuées sur des échantillons de polypyrrole et de polyaniline ayant mis en lumière l'effet considérable du vieillissement de ces matériaux sur les propriétés de transport électrique.

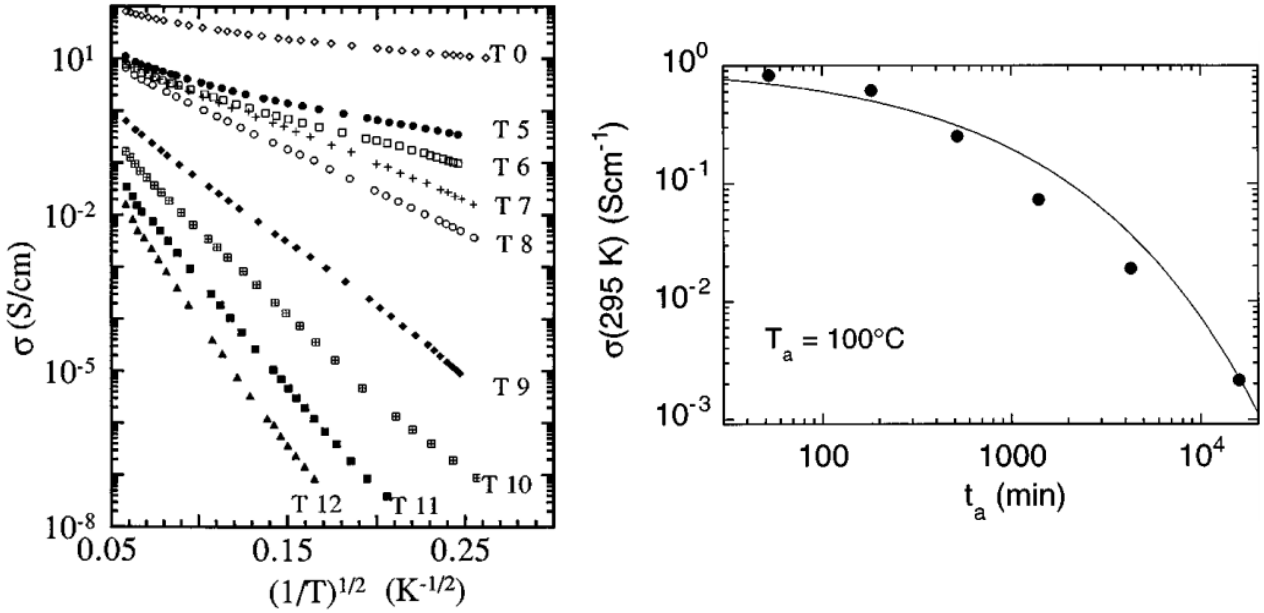


FIG. *4.37 : Dépendance en température de la conductivité électrique d'échantillons de polypyrrole selon différents temps de vieillissement (à gauche).*[140] *Dépendance en temps de la conductivité électrique à 295 K d'échantillons de polyaniline (à droite).*[141]

On remarque figure 4.37 de gauche une décroissance de la conductivité électrique de 100 à quelques 10^{-2} S.cm^{-1} pour un échantillon de polypyrrole vieillissant. Réciproquement on note sur la figure 4.37 de droite une diminution de la conductivité électrique d'un échantillon de polyaniline placé à 100°C partant de 1 S.cm^{-1} à t_0 et descendant à quelques 10^{-3} S.cm^{-1} après de sept jours de vieillissement. Malgré la composition chimique différente de ces deux polymères conjugués entre eux ainsi qu'en comparaison au PEDOT, on observe une universalité de ce comportement qui semble s'accentuer lors d'une élévation de température. Cette dernière observation rappelle les conclusions de la précédente section faisant mention de modifications des propriétés physiques induites par un séchage assuré thermiquement ou d'un recuit à plus haute température encore.

5 Influence des paramètres physiques sur les mesures de transport

5.1 Pression dans la chambre de mesure du PPMS®

Avant de procéder à diverses études systématiques plus poussées, il convient de vérifier la validité des protocoles de mesures que l'on souhaite appliquer aux polymères conjugués (souvent assimilés par le passé à de la matière molle[157]) usuellement appliqués à des matériaux surbordonnés au paradigme de la matière condensée. Le PPMS® étant originellement plutôt destiné à l'étude de métaux ou de céramiques, cet appareil fût optimisé au fil de ses progrès techniques en ce sens et les protocoles usuels développés autour de son utilisation également. Dans cette dynamique et au vu des observations faites lors des suivis en pression relatés figure 4.26, une mesure de la pression isostatique en température de la chambre du PPMS® accompagnée d'une mesure de transport électrique de plusieurs films de PEDOT-Tos a été effectuée.

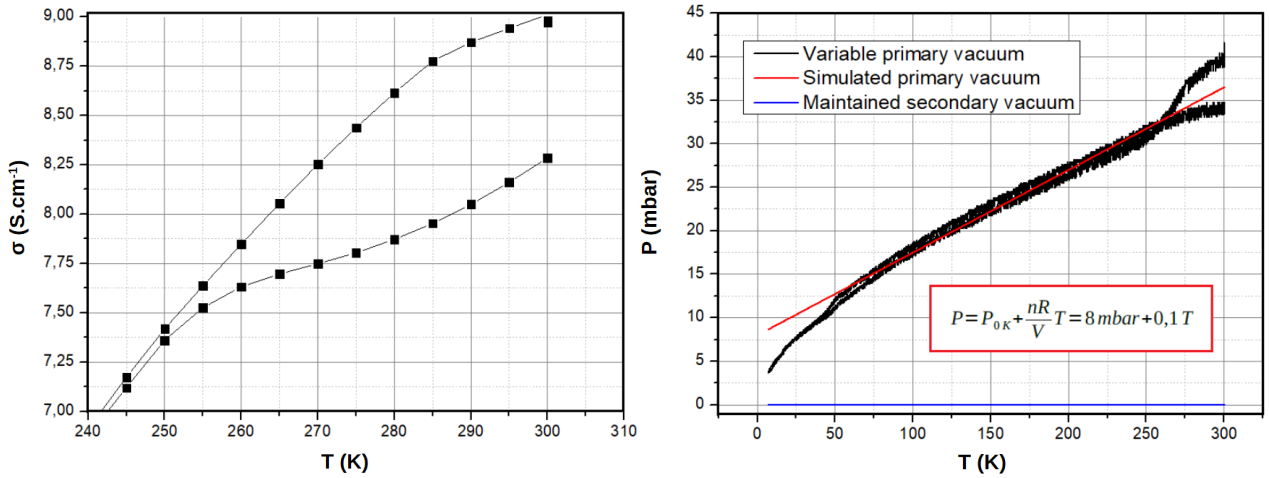
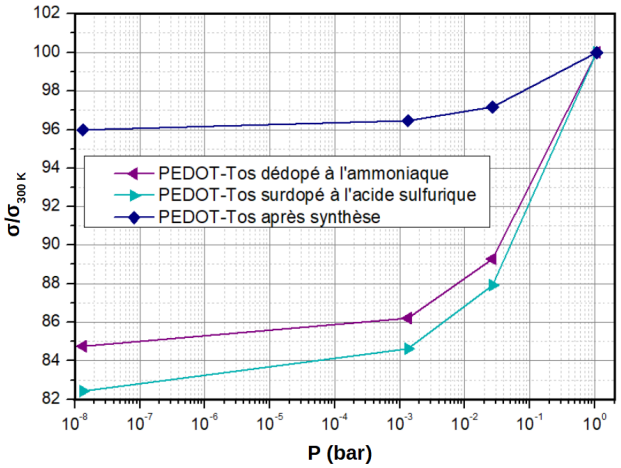


FIG. *4.38 : Dépendance en température sous vide primaire non contrôlé d'un échantillon dédopé avec une solution d'ammoniaque à 20 % (à gauche). Dépendance en température de la pression à l'intérieur de la chambre du PPMS® selon le niveau de vide : vide primaire de 10^{-2} bar (en noir) ou vide secondaire de 10^{-8} bar (en bleu) (à droite).*

La figure 4.38 représente conjointement la dépendance en température de la conductivité électrique d'un film de PEDOT-Tos dédopé avec une solution d'ammoniaque à 20 % et le suivi en pression de la chambre de mesure du PPMS® selon deux niveaux de vide initiaux : vide primaire variable d'environ 10^{-2} bar (en noir) ou vide secondaire constant de 10^{-8} bar (en bleu). La droite (en rouge) représente la dépendance en température de la pression d'un gaz parfait dont l'équation figure sur le graphique. La dépendance en température de la pression de la chambre du PPMS® dans le cas d'un vide initial primaire montrent des variations relativement conséquentes, notamment entre 250 et 300 K, au regard de ce qu'elles induisent sur les propriétés de transport du PEDOT-Tos ; à savoir qu'une variation de la conductivité électrique de 1 % dans la gamme de pressions concernées comme la figure 4.39 de gauche le montre. Anecdotiquement, on peut expliquer que le saut de pression (observé à 260 K) est causé par une étanchéité imparfaite (car il est physiquement impossible d'atteindre une étanchéité parfaite) de la chambre de mesure qui ne se fait remarquer que lorsque la température est suffisamment élevée pour désorber le gaz (très probablement de l'air) de ses parois lors du réchauffement. Une simple régression linéaire de la fonction affine observée sur l'ensemble de la rampe thermique permet de trouver l'expression de la dépendance en température de la pression à travers la loi des gaz parfaits. Les mesures de transport électrique effectuées sur l'intégralité des échantillons de PEDOT-Tos sous vide primaire variable de 10^{-2} bar montrent des résultats non reproductibles sur toute la rampe thermique sondée (de 5 à 300 K) et dont l'écart est plus largement marqué entre 250 et 300 K. On remarque également en comparant ces deux graphiques de la figure 4.38 que le suivi de la pression en température est directement superposable au suivi de la conductivité électrique du matériau en température et peut expliquer l'écart de conductivité électrique observé selon le sens de parcours de la rampe thermique. Ce sont donc les inévitables variations de pression isostatique en vide primaire associée à la caractérisation d'un matériau dont les propriétés électriques sont manifestement très sensibles à cette pression isostatique qui entraîne les écarts observés sur les mesures. Cela permet d'éclairer une part des phénomènes singuliers observés sur les mesures de conductivité électrique en température des échantillons caractérisés sous vide primaire variable de 10^{-2} bar débattus précédemment autour de la figure 4.20 page 130. On remarque enfin que le vide secondaire maintenu à 10^{-8} bar grâce à la pompe cryogénique est bien constant tout au long de la rampe thermique. Seules les études en température réalisées en vide secondaire maintenu à 10^{-8} bar permettent une variation thermique isobare et donc une interprétation fiable des mesures de transport. Les mesures réalisées selon ce dernier protocole sont répertoriées dans le chapitre 5.

Cette précédente observation a donc incité à investiguer la dépendance en pression de la conductivité électrique du PEDOT-Tos dont les mesures sont représentées figure 4.39. On y remarque que la conductivité électrique est d'autant plus élevée que la pression isostatique exercée sur le film est grande. Une dépressurisation de 1 à 10^{-8} bar entraîne alors une chute de conductivité électrique de 15% pour les films de PEDOT-Tos pour différents dopage : en l'occurrence pour un film dédopé à l'ammoniaque ainsi que pour un film surdopé à l'acide sulfurique. Un phénomène de même nature mais de plus faible amplitude (seulement 4%) se produit également pour un film de PEDOT-Tos mesuré directement après sa synthèse. Ces observations sont répétables et totalement déconvoluées des effets de vieillissement développés précédemment. Plus précisément, la dépendance en pression de la conductivité électrique des films présentés semble avoir une forme exponentielle dont le point d'inflexion se situerait entre 10^{-3} et 10^{-2} bar. De telles observations qui font échos à l'observation du *crossover* métal-isolant observé en pression isostatique à 35 mbar dans une section précédente mettent en lumière l'impératif besoin de connaître la pression à laquelle les mesures de transport électrique sont effectuées sur ces matériaux.



	PEDOT-Tos dédopé	PEDOT-Tos surdopé	PEDOT-Tos après synthèse
Pression [bar]	Conductivité [S.cm^{-1}]		
1.10^{-8}	85	750	406
1.10^{-3}	86	770	408
1.10^{-2}	90	800	411
1	100	910	423

FIG. *4.39 : Dépendance en pression normalisée de la conductivité électrique de films de PEDOT-Tos après synthèse, dédopé ou surdopé à 300 K (à gauche). Tableau des conductivités électriques en pression pour ces trois mêmes échantillons (à droite).*

L'observation qu'un abaissement de la pression entraîne un abaissement de la conductivité électrique sur le PEDOT-Tos en film signifie pour des échantillons isolants qu'ils verront leur conductivité électrique diminuer par l'influence de deux paramètres dont l'interdépendance ressort à travers la loi des gaz parfaits : $PV=nRT$. Les effets de leurs variations sur les propriétés physiques des films minces mesurés sont indiscernables dans les conditions de mesure en vide primaire (10^{-2} bar) variable. Dans le cas d'une mesure de ce type en effet, un échantillon paraîtra d'autant plus isolant qu'il ne le serait réellement ; *a contrario* un échantillon métallique obéissant à cette règle pourrait être en revanche d'autant plus métallique qu'il ne le paraîtrait. En dépit de ces conclusions, seules des mesures sous vide secondaire (10^{-8} bar) maintenu pourrait laisser présumer d'une modélisation viable des propriétés intrinsèques des polymères conjugués.

5.2 Intensité du courant électrique employé : régime ohmique et effet Joule

Les mesures de transport électrique divulguées dans cette thèse se base sur la loi d'Ohm qui est une loi physique empirique liant l'intensité du courant électrique traversant un dipôle électrique à la tension à ses bornes et permet de cette façon de déterminer la valeur d'une résistance. Elle indique que la tension aux bornes d'une résistance est proportionnelle à l'intensité du courant. Ce coefficient de proportionnalité est la valeur de la résistance. Il est à noter que la valeur de la

résistance est une constante et ne varie donc pas lorsque l'on modifie la tension ou l'intensité. En traçant la caractéristique d'un conducteur ohmique (c'est-à-dire la mesure de tension en fonction de l'intensité), on obtient une droite passant par l'origine dont la pente représente la valeur de la résistance. Afin de vérifier la fiabilité des mesures de transport en température devant respecter cette loi, il est de rigueur de réaliser des mesures de dépendance en intensité de la tension électrique aux bornes des échantillons caractérisés. La figure 4.40 représente une mesure de ce type ainsi qu'une évaluation de la chaleur dissipée par effet Joule en fonction de l'utilisation de courants de différentes intensités électriques pour un échantillon formant une résistance de 200 Ω.

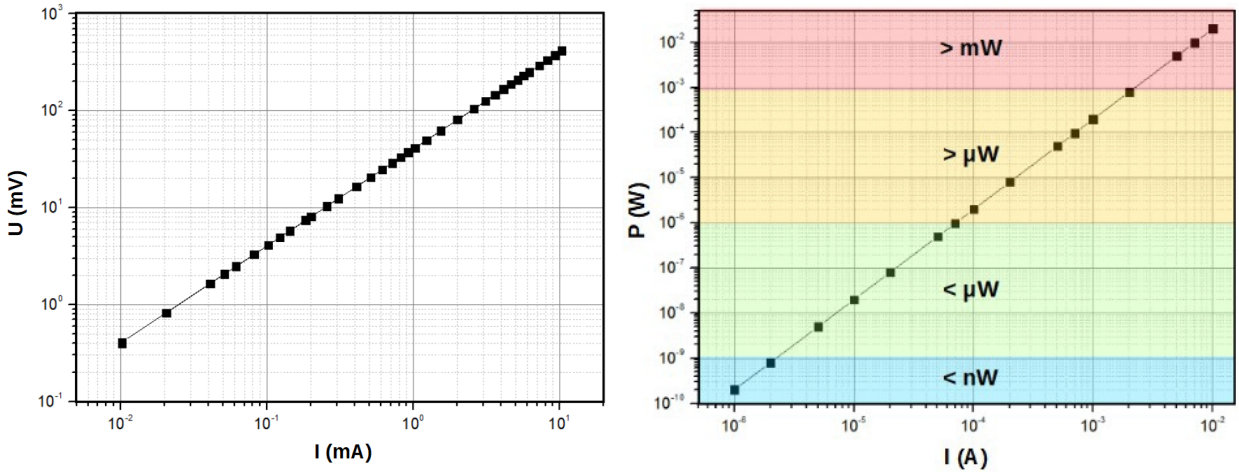


FIG. *4.40 : Tension mesurée en fonction du courant appliqué sur un film de PEDOT-Tos (à gauche). Effet joule en fonction de l'intensité du courant passant dans une résistance de 200 Ω (à droite).*

De par leur fine section, les films de PEDOT-Tos constituent des échantillons assez résistifs surtout lorsqu'ils sont dédopés. Il sera donc préférable d'employer le plus faible courant possible afin d'éviter des échauffements par effet Joule. Un film d'environ 500 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de 8 mm de côté constitue une section de 4.10^{-3} mm². Pour un matériau dont la conductivité électrique est de l'ordre d'environ 100 $S.cm^{-1}$, la résistance entre les contacts de courants séparés de 8 mm s'élève à 200 Ω comme permet de le retrouver l'expression ci-dessous.

$$R = \sigma^{-1}\frac{l}{S} = \rho\frac{l}{S}$$

où R est la résistance, σ la conductivité électrique, ρ la résistivité électrique, l la longueur séparant les contacts et S la section du matériau caractérisé.

La puissance P dissipée par l'effet Joule que génère le passage d'un courant alternatif d'une intensité de 10 µA sera alors inférieure à 20 nW et n'engendrera pas une élévation significative de la température de l'échantillon. Pour un courant alternatif en régime sinusoïdal, la valeur efficace de l'intensité s'exprime :

$$P = RI_{eff}^2$$

où P est la puissance dissipée par effet Joule, R la résistance et I_{eff} est la valeur efficace de l'intensité du courant alternatif en régime sinusoïdal s'exprimant :

$$I_{eff} = \frac{I_{max}}{\sqrt{2}}$$

On constate enfin que ces conditions de mesures vérifient bien la loi d'Ohm par l'observation d'une droite de la fonction V(I) représentée figure 4.40 de gauche.

L'emploi de l'option TTO du PPMS® permet des mesures de coefficient Seebeck et de conductivité électrique se déroulant alternativement. Lors de ces cycles de mesure, avant de procéder à une mesure de transport électrique, il est important d'attendre le refroidissement total du matériau après l'application du gradient thermique servant à sonder le coefficient Seebeck. En effet, l'application d'un courant électrique avant cette échéance produit un effet Thomson et fournit des coefficients Seebeck de plusieurs centaines de $\mu V.K^{-1}$ erronés.

6 Effet Hall : estimation du taux de porteurs de charge

Les mesures par effet Hall permettent de déterminer le taux de porteurs de charge dans un matériau solide selon la méthode décrite dans le chapitre 3. Cette méthode a été appliquée à quatre échantillons de PEDOT-Tos de différentes morphologies obtenus après synthèse. Pour une meilleure clarté, seule une mesure figure sur les graphiques ci-dessous. La mesure a été effectuée à 300 K sous une pression de 10^{-2} bar. La figure 4.41 représente les quatre étapes de calcul détaillées dans le chapitre 3 pour obtenir le taux de porteurs de charge à partir d'une mesure de tension électrique.

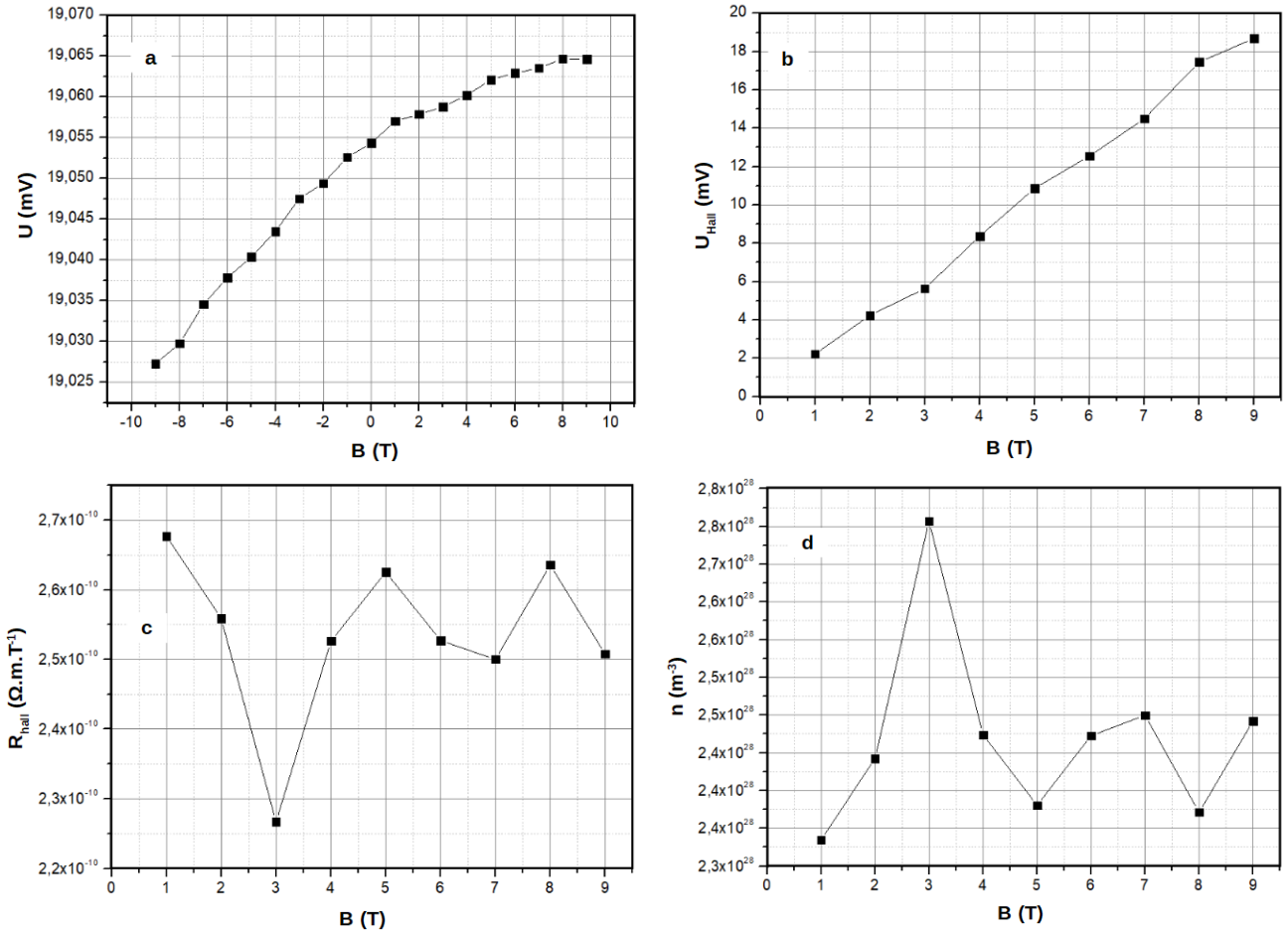


FIG. 4.41 : *Dépendances en champ magnétique de la tension mesurée aux bornes du film (a) ; de la tension de Hall (b) ; de de la résistance de Hall (c) et de la densité de porteurs (d).*

Les quatre mesures d'effet Hall réalisées fournissent des densités en porteurs de charge comprises entre 2.10^{28} et $2{,}8.10^{28}$ m^{-3}. Ces valeurs sont à mettre en perspective avec la densité de porteurs relevée dans un échantillon de cuivre évaluée à $2{,}5.10^{29}$ m^{-3} par la même méthode de mesure. On peut donc conclure que le PEDOT-Tos dopé à 35% possède une densité de porteurs de charge de l'ordre de 10^{28} m^{-3}, c'est-à-dire en moyenne dix fois moins élevée que pour le cuivre.

L'ordre de grandeur de ces résultats est en accord avec les mesures effectuées sur PEDOT-PSS par S. Ozaki *et al.*[144] renseignant des densités de porteurs de charge de $1{,}5.10^{27}$; $7{,}2.10^{27}$ et $9{,}7.10^{27}$ m^{-3}.

La figure 4.42 de gauche rassemble les mesures de conductivité électrique en fonction du champ magnétique dans lequel est plongé l'échantillon ainsi que la dépendance en champ magnétique de la magnétorésistivité déduite de cette première mesure quatre pointes classique. La direction du champ magnétique est toujours normale au film de PEDOT-Tos.

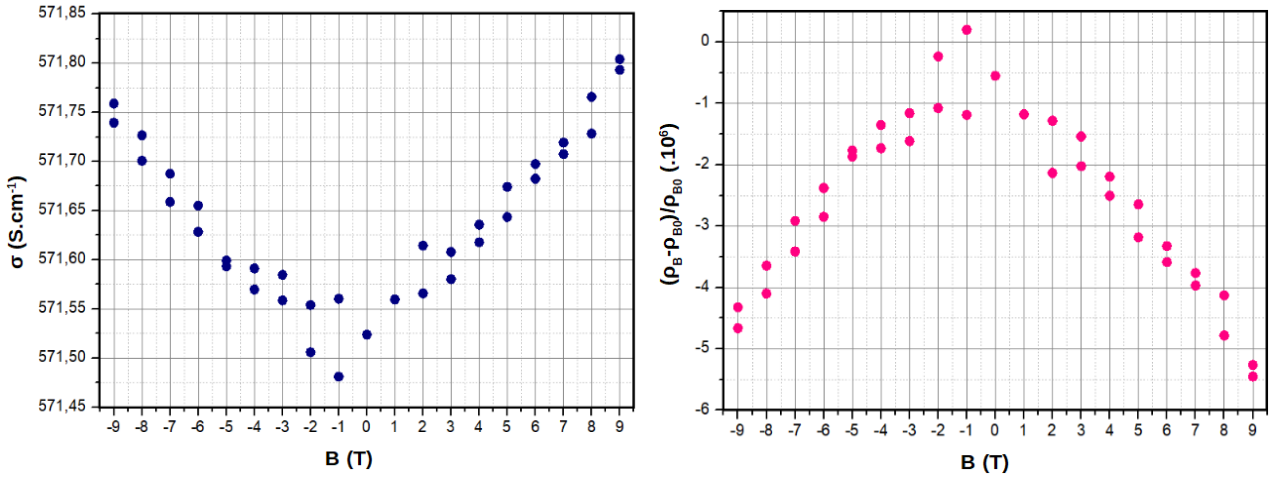


FIG. *4.42 : Dépendance en champ magnétique de la conductivité électrique à 300 K sous 35 mbar d'un film de PEDOT-Tos (à gauche) et magnétorésistivité associée* $(\rho_B - \rho_{B_0})/\rho_{B_0}$ *(à droite).*

Anecdotiquement, l'exploitation du champ magnétique a permis de constater la magnétorésistance négative[145] du PEDOT-Tos représentée figure 4.42 de droite. Dans un semi-conducteur, on peut observer une magnétorésistance proportionnelle à $\rho_{B_0} \pm (\mu B)^2$ où μ représente la mobilité électronique des porteurs de charge. En appliquant ce modèle à la mesure présentée on peut trouver un facteur prépondérant le champ magnétique homogène à une mobilité électronique d'une valeur de 10 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 300 K sous 35 mbar. Néanmoins, ce résultat ne peut être assimilé directement à la mobilité des porteurs en raison de l'exotisme d'une magnétorésistivité négative dont l'origine reste à déterminer.

7 Mesures thermoélectriques à 300 K

Afin de sélectionner judicieusement le système à étudier pour des mesures en conditions extrêmes (vide secondaire maintenu de 10^{-8} bar assuré par pompage cryogénique), il convient d'étudier l'allure générale des propriétés à température ambiante. Le tableau 4.2 résume ces premiers essais. Les films fins (< 50 nm) ont été écartés en raison de leur résistivité trop élevée limitant les mesures en température décroissante pour des comportements isolants. Le TDAE permet d'obtenir une amélioration certaine du coefficient Seebeck mais détériore le film, l'éthanolamine lui sera donc préférée pour une efficacité équivalente en terme de dopage tout en conservant un film mécaniquement exploitable.

Epaisseur	Traitement	Coefficient Seebeck ($\mu V.K^{-1}$)	Conductivité électrique ($S.cm^{-1}$)	Facteur de puissance thermique (à 300 K) ($mW.m^{-1}.K^{-1}$)
1 mm	aucun	17	0,045	0,00039015
500 nm	aucun	22	416	6,04032
	TDAE	30	154	4,158
	ammoniaque	26	67	1,35876
	TDAE en vapeur	24	150	2,592
	TDAE en vapeur + 1h à 160°C	52	2	0,16224
600 nm	aucun	18	600	5,832
	ammoniaque	28	21	0,49392
	vieillissement	21	143	1,89189
	éthanolamine	70	0,7	0,1029
	24h à 200°C	16	22	0,16896
	24h à 200°C +TDAE en vapeur	17		
550 nm	TDAE en vapeur sous N2	23		
	TDAE liquide	27	110	2,4057
	TDAE + vieillissement	24		
25 nm	3h à 170°C	22	28	0,40656
	TDAE	18	38	0,36936
	ammoniaque	16	50	0,384
	ammoniaque	15	50	0,3375

TAB. *4.2 : Mesures thermoélectriques à 300 K d'échantillons de différentes morphologies.*

On remarque une nouvelle fois dans le tableau 4.2 l'influence de la morphologie sur la conductivité électrique notamment avant que les échantillons ne subissent un quelconque traitement chimique. Les valeurs records de coefficient Seebeck obtenues par le traitement de référence[7] au TDAE ne sont pas retrouvées ici malgré les essais divers et multiples regroupés dans ce tableau. Enfin, il a été vérifié à maintes reprises que l'obtention de films particulièrement fins (25 nm) en *spin-coating* ne permet pas de retrouver de propriétés remarquables du PEDOT-Tos comme on aurait pu en faire l'hypothèse pour expliquer les valeurs reportées par O. Bubnova *et al.*[7]

8 Système sélectionné pour des mesures physiques modélisables

À la lumière des précédentes études répertoriées dans ce chapitre 4, un système d'échantillons de films de PEDOT-Tos dont la morphologie consiste en des grains disséminés dans une matrice homogène (déposés sur des substrats de verre) divisés en deux groupes de huit distingués par différentes épaisseurs (500 nm ou 1 µm) a été établi. Ces films ont été synthétisés à partir de solutions de tosylate de fer(III) en butanol concentrées à 40 % (solution commerciale de chez Heraeus™ : Clevios-40) en présence de pyridine et d'EDOT (de chez Sigma-Aldrich™) selon les proportions stœchiométriques dispensées par le protocole de polymérisation[7] décrit dans la première section de ce chapitre 4. Une modulation de la vitesse d'étalement par *spin-coating* (de 500 à 200 rpm) a permis de faire varier l'épaisseur du film final du simple au double. Après leur décollement des substrats de verre lipophobe hôte de réaction, les films ont été abondamment rincés à l'eau distillée puis déposés sur des substrats de verre de mesure et ensuite séchés à 50°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures. Ces films ont enfin été immergés vingt-quatre heures dans des solutions d'éthanolamine dont la dilution est indexée pour chacun d'entre eux, rincés à l'éthanol puis séchés à 50°C sous vide primaire pendant vingt-quatre heures. Les diverses caractérisations physico-chimiques renseignées en cette fin de chapitre 4 ont été réalisées préalablement au procédé

de collage des barreaux de cuivre nécessaire aux mesures thermoélectriques effectuées avec l'option TTO du PPMS® dont le protocole est décrit dans le chapitre 3.

8.1 Caractérisations physico-chimiques

La figure 4.43 représente les spectres *UV-Vis-NIR* et infrarouges des films de PEDOT-Tos dédopés par l'éthanolamine diluée dans l'éthanol selon différents taux indexés en légende. Les commentaires de ces graphiques figurent ci-après dans les sections dédiées à chacune de ces techniques.

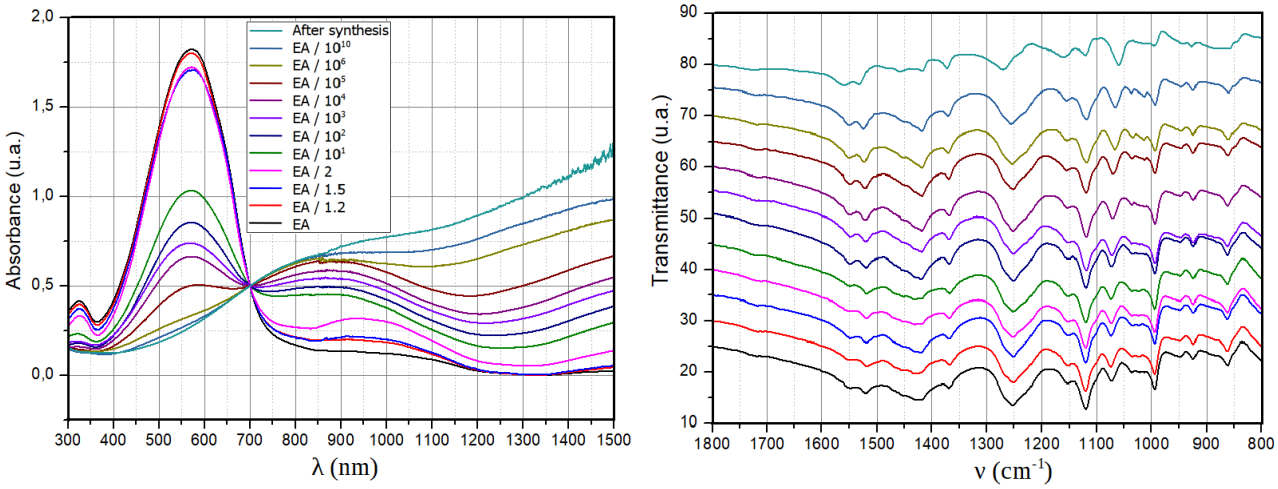


FIG. *4.43 : Spectres UV-Vis-NIR (à gauche) et infrarouges (à droite) pour les différents traitements à l'éthanolamine diluée en éthanol effectués.*

8.1.1 Spectroscopie infrarouge

Les attributions des pics qui apparaissent en spectroscopie infrarouge sont répertoriées dans le tableau 4.3 ci-dessous. La persistance des bandes associées au tosylate pour tous les traitements réducteurs indiquent que le tosylate n'est pas extrait du matériau mais se protone pour prendre la forme d'acide paratoluènesulfonique et reste inséré dans la structure.

ν (cm^{-1})	liaison sollicitée
1720-1666 1561-1545 1532-1510	étirements Cα=Cβ asymétriques du cycle thiophène
1468 1415-1430	vibration Cα=Cβ symétrique
1371-1363	étirements inter-cycle C_β-C_β et C_α-C_α
1269-1248	vibrations S=O asymétriques du tosylate
1160-1151 1119-1117 1060-1072	étirements, déformations et vibrations C-O-C du groupe éthylenedioxy
1034	vibrations S=O symétriques du tosylate
1012	vibrations S-phenyl du tosylate
993	étirements et déformations C-S-C du cycle thiophène
946 et 923	C-O-C du groupe éthylenedioxy
862	étirements et déformations C-S-C du cycle thiophène

TAB. *4.3 : liaisons chimiques du PEDOT-Tos sollicitées en spectroscopie infrarouge.*

8.1.2 Spectroscopie *UV-Vis-NIR*

Sous l'effet de la réduction, le PEDOT-Tos perd ses charges positives et passe d'une teinte bleu ciel à violet foncé en raison de l'évanescence des transitions électroniques dues à la présence de polarons (880 nm) et bipolarons (λ>1500 nm). La spectroscopie *UV-Vis-NIR* permet d'observer la disparition de ces bandes polaroniques et bipolaroniques au profit de l'apparition de la bande des chaînes neutres (585 nm). On remarque à 325 nm l'apparition des bandes liées à la production d'acide paratoluènesulfonique et d'EDOT lors des fortes réductions entraînant la brisure des chaînes ; observation cohérente avec l'abaissement brutal de la cristallinité.[146] Le taux d'oxydation peut être relié à l'intensité de la bande à 585 nm comme décrit par Bubnova *et al*.[7] On constate donc qu'il est possible de contrôler le taux d'oxydation du PEDOT-Tos à travers la concentration en éthanolamine de la solution de traitement. L'étude du vieillissement renseigne qu'un redopage se produit lorsque le film est exposé à l'air libre. Ce phénomène peut être expliqué par le maintien des contre-ions dans la structure pouvant être déprotonés par l'humidité de l'air et ainsi redoper les chaînes de PEDOT. L'eau étant amphiphile, réciproquement, un échantillon très dopé obtenu quelques minutes après sa synthèse voit sa bande bipolaronique s'amenuir dans le temps des suites de la protonation du tosylate par l'humidité entraînant une baisse de la conductivité électrique.

8.1.3 Diffraction de rayons X

La figure 4.44 de gauche représente les diffractogrammes des films de PEDOT-Tos dédopés par l'éthanolamine diluée dans l'éthanol selon différents taux indexés en légende ainsi que les caractéristiques du pic de diffraction sortant à 2θ = 6,5° sur la figure 4.44 de droite ; en l'occurrence son intensité et sa largeur à mi-hauteur.

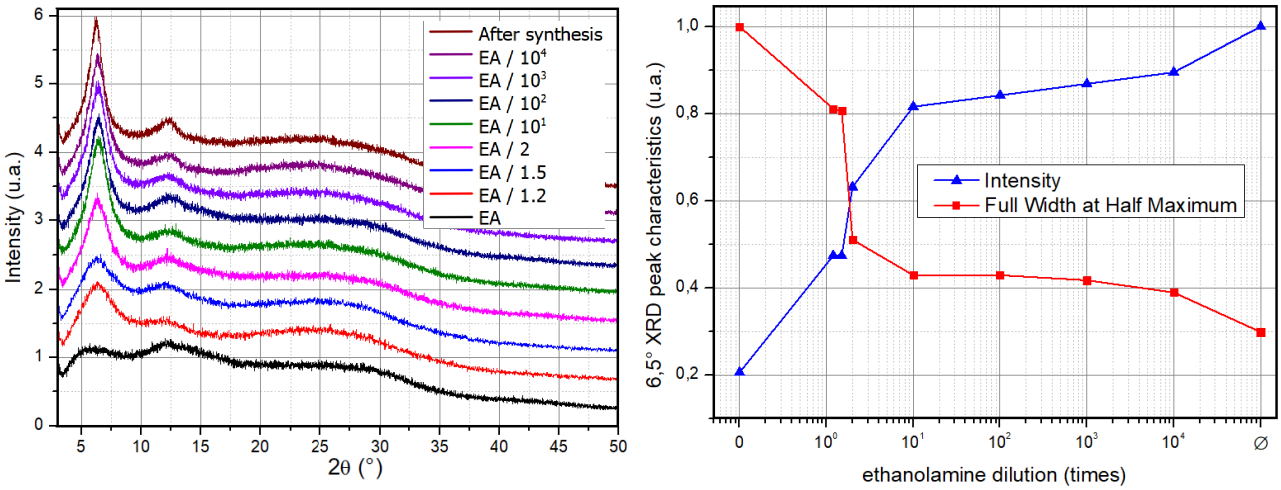


FIG. *4.44 : Diffractogrammes pour les différents traitements à l'éthanolamine (à gauche). Intensité et largeur à mi-hauteur du pic de diffraction situé à 2θ=6,5° (à droite).*

Le PEDOT-Tos possède une structure semi-cristalline dont deux pics sortent à 2θ = 6,5° et 12,2° avec une intensité fortement dépendante de la concentration de la solution d'éthanolamine utilisée. Ces pics apparaissent mieux définis pour le PEDOT-Tos après synthèse que pour les films dédopés. La diminution de l'intensité semble indiquer que par-delà le dédopage se produit une altération de l'organisation structurale conduisant à un matériau moins cristallin. On note une nouvelle fois l'absence du pic à 2θ = 25° correspondant au *π-stacking* qui ressort lorsque les films sont superposés et atteignent une épaisseur micrométrique. Enfin, l'absence de pics de diffraction associées au paratoluènesulfonate de fer(III) hexahydraté prouve que le tosylate détecté en spectroscopie infrarouge est bien présent sous forme de contre-ions dopants et non d'impuretés.

8.2 Premières mesures de transport électrique : options ACT et TTO

Deux options de mesure du PPMS® permettent l'acquisition de la conductivité électrique en température des échantillons : l'option ACT et l'option TTO. Pour rappel, ces deux méthodes de mesure diffèrent notamment par les protocoles à appliquer pour préparer les échantillons : l'option ACT se faisant par collage de fils d'or sur le film tandis que l'option TTO nécessite le collage de barreaux de cuivre plus contraignant en temps en raison de la nature de la colle à employer. La figure 4.45 représente les dépendances en température de la conductivité électrique de six échantillons de 500 nm d'épaisseur similaires à ceux qui viennent d'être décrits ainsi que la valeur de leur conductivité électrique à 300 K sous un vide secondaire maintenu de 10^{-8} bar selon qu'ils aient été caractérisés avec l'option ACT ou avec l'option TTO. On remarque des disparités très prononcées entre ces deux méthodes de mesure notamment, comme on peut le supposer au vu des précédentes études systématiques, en raison de différentes expositions à la chaleur pouvant engendrer des taux d'hydratation différents selon le protocole de préparation ainsi qu'à la nature du contact électrique pour lequel la contrainte mécanique appliquée au film diffèrent du fil d'or au barreau de cuivre. Ces observations imposent donc une vigilance particulière vis-à-vis de la régularité lors de la réalisation des contacts électriques, notamment concernant l'effet de séchage.

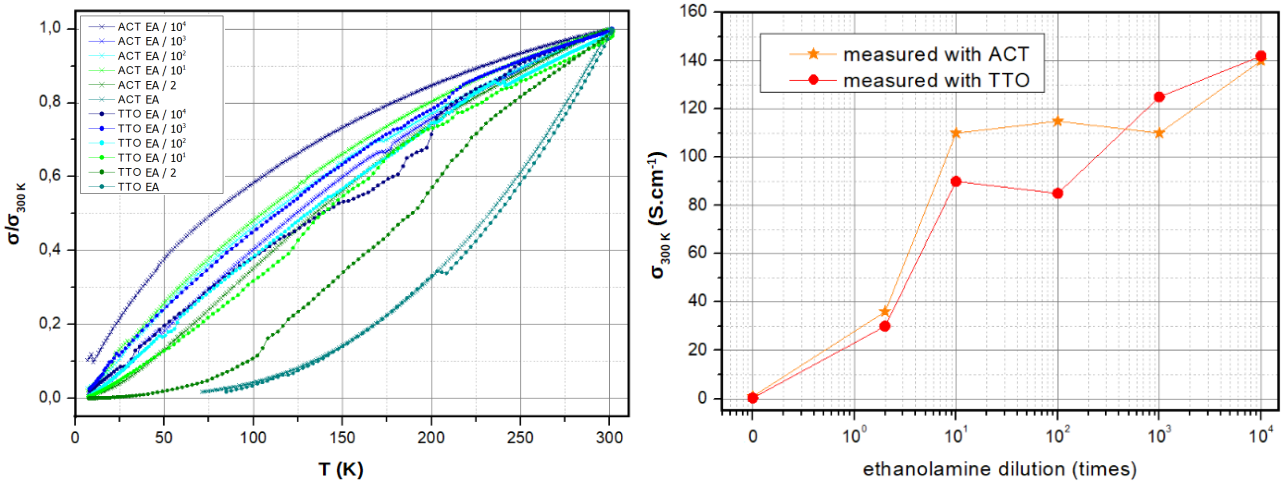


FIG. *4.45 : Dépendance en température de la conductivité électrique de films de PEDOT-Tos dédopés par diverses solutions d'éthanolamine selon deux options de mesure du PPMS® : ACT ou TTO (à gauche). Conductivité électrique à 300 K sous 10^{-8} bar en fonction de la concentration en éthanolamine de la solution de traitement acquise selon deux options de mesure : ACT ou TTO.*

9 Conclusion

Les nombreuses synthèses en polymérisation oxydante du PEDOT-Tos ont permis de comprendre le rôle crucial des proportions stœchiométriques, de l'humidité et de la température à laquelle la réaction de polymérisation se déroule, indiquant une nécessaire fine maîtrise de ces paramètres liés aux conditions expérimentales. Ces paramètres déterminent lors de la formation de films de PEDOT-Tos la morphologie qu'adopteront ces derniers. Facteur essentiel et déterminant, la morphologie conditionne très majoritairement les propriétés électriques et thermoélectriques du polymère conjugué ainsi formé ; les caractérisations physico-chimiques indiquant des matériaux sensiblement identiques : des chaînes de PEDOT à l'organisation tridimensionnelle semi-cristalline dopées par des contre-ions Tos à hauteur d'environ 35 %. En outre, un *spin-coating* de la solution réactive réalisé sur des substrats de verre lipophobes semble induire lors de la polymérisation une organisation *edge-on* du PEDOT-Tos comme la diffraction de rayons X permet de le supposer en cohérence avec d'autres références bibliographiques.[122] La modulation des dopages primaire et

secondaire par l'emploi de diverses amines et d'acide sulfurique associés à différents traitements thermiques a permis d'étudier le PEDOT sur une large gamme d'oxydation. La convolution systémique de ces deux types de dopage indique qu'un changement du taux d'oxydation du matériau affecte aussi la structure et que réciproquement, un changement structural par les méthodes ici employées modifie le taux d'oxydation du matériau. Ces observations recoupent les conclusions de l'étude reportée au chapitre 2 portant sur PANI-CSA et montrent la notable intrication des dopages primaire (taux d'oxydation) et secondaire (structuration, cristallinité) dans ces matériaux. De surcroît, les études de vieillissement et d'instabilité en atmosphère humide portée sur le PEDOT étendent encore l'universalité comportementale des polymères conjugués puisque ces phénomènes ont également jadis été observés pour des échantillons de polyaniline et de polypyrrole. Plus semblable au PEDOT-Tos, il a été montré que la manifestation de tels événements dépendant de l'environnement est également observée sur le PEDOT-PSS pour lequel une intense hydratation provoque une amélioration drastique des propriétés électriques et thermoélectriques.

La connaissance et le contrôle des propriétés physico-chimiques et morphologiques a permis d'établir des corrélations entre ces dernières et les propriétés de transport des films minces sur des gammes intéressantes : la conductivité électrique s'étendant de 10^{-2} à plus de 10^{3} $S.cm^{-1}$ tandis que le coefficient Seebeck s'étale de la dizaine à la centaine de $\mu V.K^{-1}$. Plus précisément, un abaissement du dopage primaire par l'intervention d'un agent réducteur entraîne une baisse de la conductivité électrique et une hausse du coefficient Seebeck tandis qu'une exposition à l'acide sulfurique engendre une suroxydation et donc une augmentation du dopage primaire menant à une hausse de la conductivité électrique accompagnée d'une minoration du coefficient Seebeck. L'influence des traitements thermiques est davantage visible sur la structure du matériau car ce dernier possède des températures de cristallisation comprises entre 140 et 160°C. On retient ainsi qu'un recuit sous atmosphère inerte augmente le degré de cristallinité des films mais peut mener à une destruction des chaînes sous air ou encore provoquer un assèchement des films préjudiciable à de bonnes propriétés électriques et thermoélectriques. Enfin, les mesures d'effet Hall témoignent toutes, pour le PEDOT-Tos dopé à 35 %, d'une quantité relativement élevée de porteurs de charge d'environ 10^{28} m^{-3} comparable à celle des meilleurs métaux, laissant donc supposer une limitation de la conductivité électrique par un fort désordre structural entravant la délocalisation des charges.

Les études systématiques en dopage, pression et température ont toutes trois mis en lumière un *crossover* métal-isolant du PEDOT-Tos. Ce système exalte sa métallicité à fort dopage et haute température : à partir de 270 K sous 10^{-8} bar pour un dopage supérieur à 35 %. La succincte étude en pression montre une hausse significative (~ 15%) et répétable de la conductivité électrique lors d'une augmentation de la pression isostatique de 10^{-8} à 1 bar pour des taux de dopage estimés entre 1 et 40 %. Il a été observé que les films dont la conductivité électrique avoisine le millier de $S.cm^{-1}$ manifestent un *crossover* isolant-métal en température à une pression isostatique d'environ 35 mbar.

Ces quelques observations exploratoires ont permis de dresser une banque d'échantillons pour une étude systématique des films de PEDOT-Tos déposés sur substrat de verre dont la morphologie consiste en des grains disséminés dans une matrice pour divers taux d'oxydation. Huit échantillons de 500 nm d'épais et huit échantillons de 1 µm d'épais ont été dédopés par des solutions à base d'éthanolamine et d'éthanol de différentes concentrations menant à des taux d'oxydation du PEDOT-Tos allant de 1 à 35 %. Les caractérisations physico-chimiques de ces films indiquent que la cristallinité du matériau présente une anticorrélation à son taux de dopage final et montrent une conservation des contre-ions Tos protonés à l'intérieur de la structure formant de l'acide paratoluènesulfonique. Les mesures de transport en température sous 10^{-8} bar et la modélisation physiques de ces dernières constituent le cinquième et dernier chapitre de cette thèse.

Chapitre 5 : MESURES PHYSIQUES ET MODÉLISATION DU TRANSPORT DANS LE PEDOT-TOS

Afin de pouvoir déterminer l'origine des propriétés de transport du PEDOT-Tos, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck ont été sondés en température sous vide secondaire grâce à l'option TTO du PPMS®. La pression est maintenue sous 10^{-8} bar durant toute la durée de l'expérience, un gradient thermique de 1 % de la température de l'échantillon est appliqué pour mesurer le coefficient Seebeck et un courant électrique de 10 µA est imposé pour mesurer la conductivité électrique. Une rampe thermique de 0,1 $K.min^{-1}$ permet une excellente thermalisation de l'échantillon et conduit à la mise en œuvre d'une expérience d'environ cinquante heures pour un échantillon dont les mesures s'étalent de 300 à 5 K.

1 Conductivité électrique

1.1 Conductivité électrique en fonction de la température sous 10^{-8} bar

La figure 5.1 représente la dépendance en température de la conductivité électrique des films de PEDOT-Tos dont le traitement chimique subit est indexé en légende. On y observe un comportement isolant pour la totalité des échantillons étudiés malgré une assez haute conductivité électrique concernant les films les plus dopés et les plus fins. Des mesures sensiblement identiques ont déjà été rapportées dans le cadre d'une étude des propriétés thermoélectriques de PEDOT-Tos synthétisés en présence de divers additifs induisant des variations morphologiques.[68]

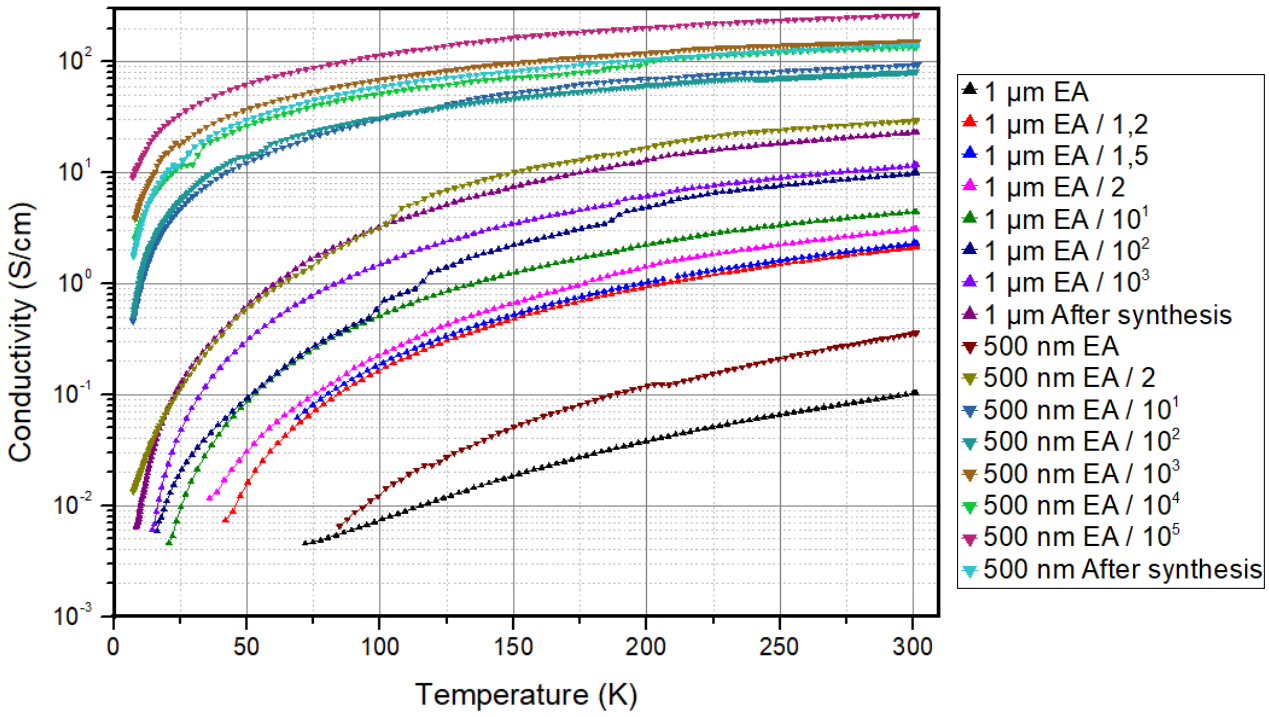


FIG. *5.1 : Dépendance en température de la conductivité électrique sous 10^{-8} bar.*

1.2 Conductivité électrique à 300 K sous 10^{-8} bar en fonction du dopage

Comme la figure 5.2 de gauche le fait ressortir, les conductivités électriques s'étalent de 0,1 $S.cm^{-1}$ pour l'échantillon le plus dédopé (traitement "EA") jusqu'à 100 ou 300 $S.cm^{-1}$ pour un film

fin caractérisé après sa synthèse sans traitement chimique préalable ("after synthesis") ou très peu réduit ("EA/10^5"). On observe une cohérence certaine entre l'effet escompté du traitement à l'éthanolamine et la conductivité électrique mesurée. Les échantillons conduisent d'autant moins que la concentration en éthanolamine dans la solution de traitement est élevée. L'étude sur deux groupes d'échantillons d'épaisseur variant du simple au double montre que les effets relatifs de dédopage sont similaires et permet de supposer que la réduction chimique a lieu dans l'intégralité du film et ce jusqu'à une profondeur de 1 µm. On remarque encore une différence significative et pérenne de la conductivité entre les deux groupes : les films les plus épais sont en moyenne dix fois moins conducteurs. Cet écart pourrait résider dans une conformation particulière de la microstructure engendrée par des conditions de synthèse différentes nécessaires à la variation d'épaisseur souhaitée. Il a été évoqué dans le chapitre 2 que cette caractéristique de microstructuration propre aux polymères conjugués est un facteur si déterminant qu'il est considéré comme un dopage secondaire. Il n'est donc pas surprenant de constater cet écart de conductivité entre les deux groupes d'échantillons.

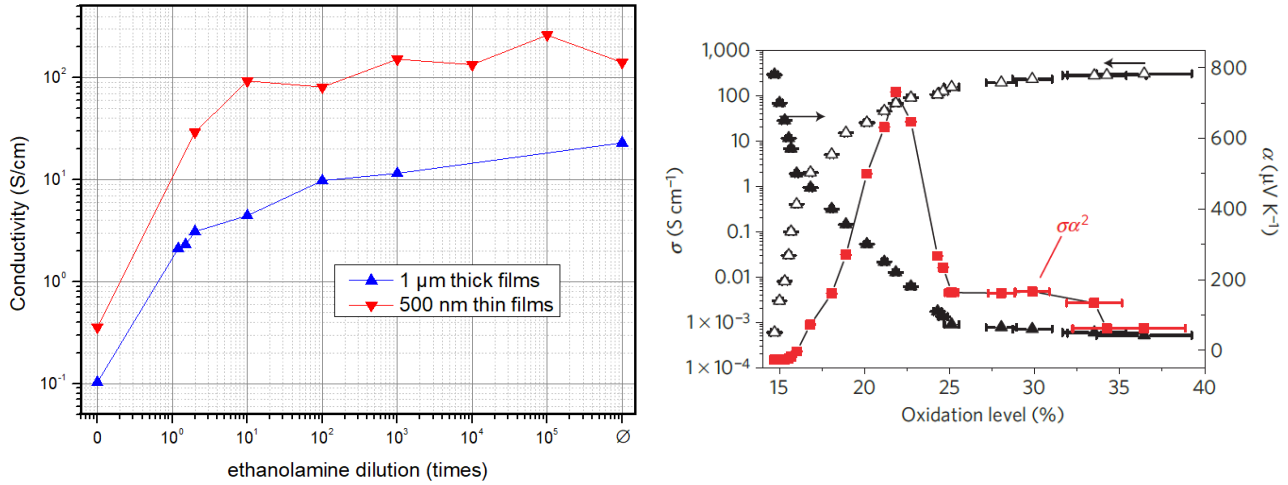


FIG. *5.2 : Dépendance en dopage de la conductivité électrique à 300 K sous 10^{-8} bar (à gauche). Dépendance en taux d'oxydation des paramètres thermoélectriques du PEDOT-Tos mesurés par O. Bubnova et al.[7] La conductivité électrique est représentée par les triangles blancs.[7] (à droite).*

Ces mesures de conductivité électrique s'accordent partiellement avec les résultats obtenus par O. Bubnova *et al.*[7] représentés figure 5.2 de droite, notamment concernant les taux de dopage obtenus après synthèse puisqu'une valeur maximale d'environ 300 S.cm^{-1} est également rapportée. Alors que O. Bubnova *et al.*[7] rapportent des conductivités électriques de 10^{-3} S.cm^{-1} pour un dopage en tosylate environnant les 15 %, on atteint dans les mesures de ce chapitre 5 un seuil minimal des plus basses conductivités électriques vraisemblablement infranchissable de 0,1 S.cm^{-1} lors d'un dédopage à l'éthanolamine concentrée. La comparaison des spectres *UV-Vis-NIR* (figure 4.43) semble pourtant indiquer un dédopage plus fort pour les échantillons présentés ici que celui de la référence[7] susmentionnée (figure 2.26). Il est important de rappeler pour formuler des hypothèses à cet écart de mesure que le TDAE est un agent réducteur relativement puissant et a été testé dans le cadre de cette thèse (expérience répertoriée dans le chapitre 4). Cette méthode de dédopage fût écartée car elle causait une destruction des films de PEDOT-Tos les rendant inexploitables pour de bonnes mesures thermoélectriques. On peut donc aisément imaginer qu'une utilisation même plus modérée de cette molécule porte atteinte à l'intégrité physique du matériau et engendre des déchirures au cœur du film, modifiant ainsi la section traversée par le courant électrique à considérer lors de l'interprétation des mesures. De plus, comme il le sera plus amplement développé dans la partie dédiée à la description des mesures du coefficient Seebeck, les conditions de stockage des échantillons influencent grandement leur vieillissement et un très probable redopage partiel entraînera une hausse de la conductivité électrique. Il n'est donc également pas exclu que les

mesures de spectroscopie *UV-Vis-NIR* rendent compte d'un taux d'oxydation antérieur et révolu plus faible que le taux effectif au moment de la mesure de transport électrique. Enfin, des variations microstructurales difficilement sondables se produisent lors de la synthèse des films et peuvent aussi être à l'origine de ce seuil minimal de conductivité électrique : pour des polymères conjugués de dopage primaire identique, seule une différence de dopage secondaire saurait expliquer une telle dissemblance des propriétés physiques.

1.3 Investigation d'un mécanisme de transport électrique par activation thermique

Le tracé du logarithme de la conductivité électrique en fonction de T^{-1} représenté figure 5.3 est usuellement utilisé pour identifier un processus de transport électrique par activation thermique.

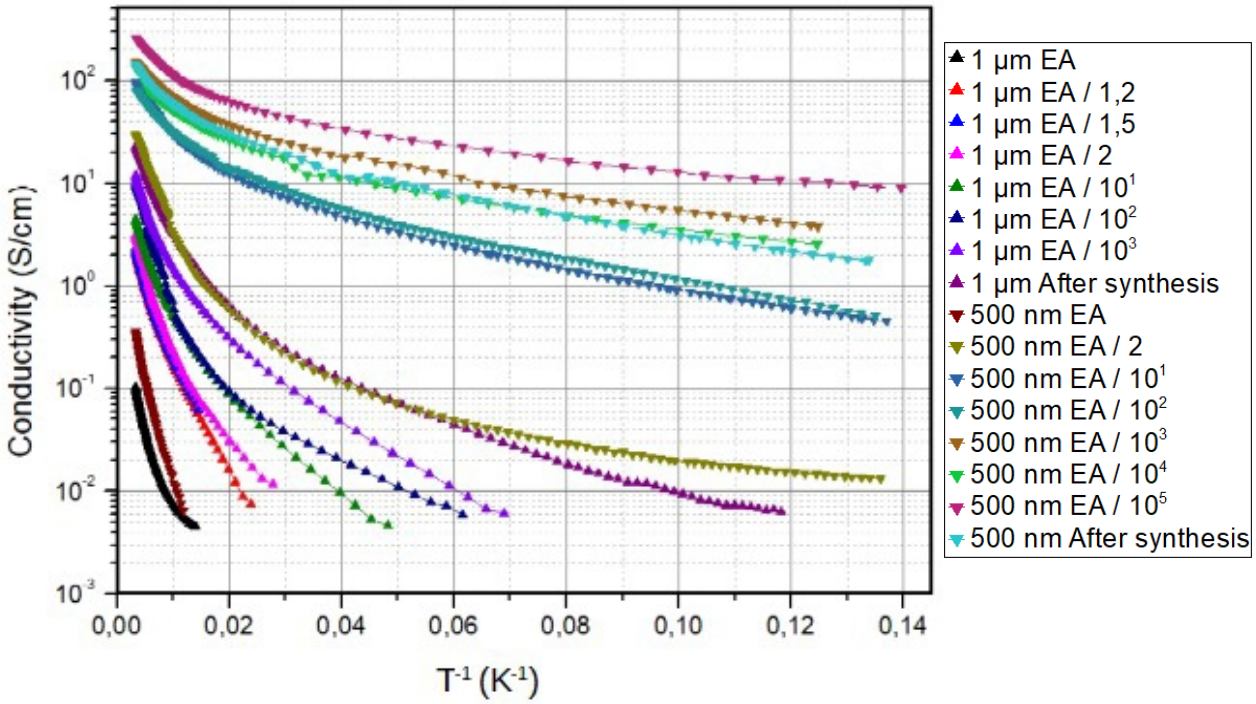


FIG. *5.3 : Dépendance en T^{-1} de la conductivité électrique sous 10^{-8} bar.*

On constate figure 5.3 que l'hypothétique phénomène de transport par activation thermique ne se produit pour aucun des échantillons mesurés. Le transport électrique de ces films de PEDOT-Tos n'est donc pas thermiquement activé.

1.4 Investigation d'un mécanisme de transport électrique par sauts à portée variable (*Mott's Variable Range Hopping*)

Le tracé du logarithme de la conductivité électrique en fonction de $T^{-1/2}$ représenté figure 5.4 est usuellement utilisé pour identifier un processus de transport électrique par sauts à portée variable si un tel phénomène se produit. On constate que ce phénomène n'est pas strictement observé pour les échantillons mesurés même si quelques-uns s'en approchent quelque peu. De prime abord le transport électrique de ces échantillons de PEDOT-Tos n'a donc pas rigoureusement lieu selon un processus de sauts à portée variable.

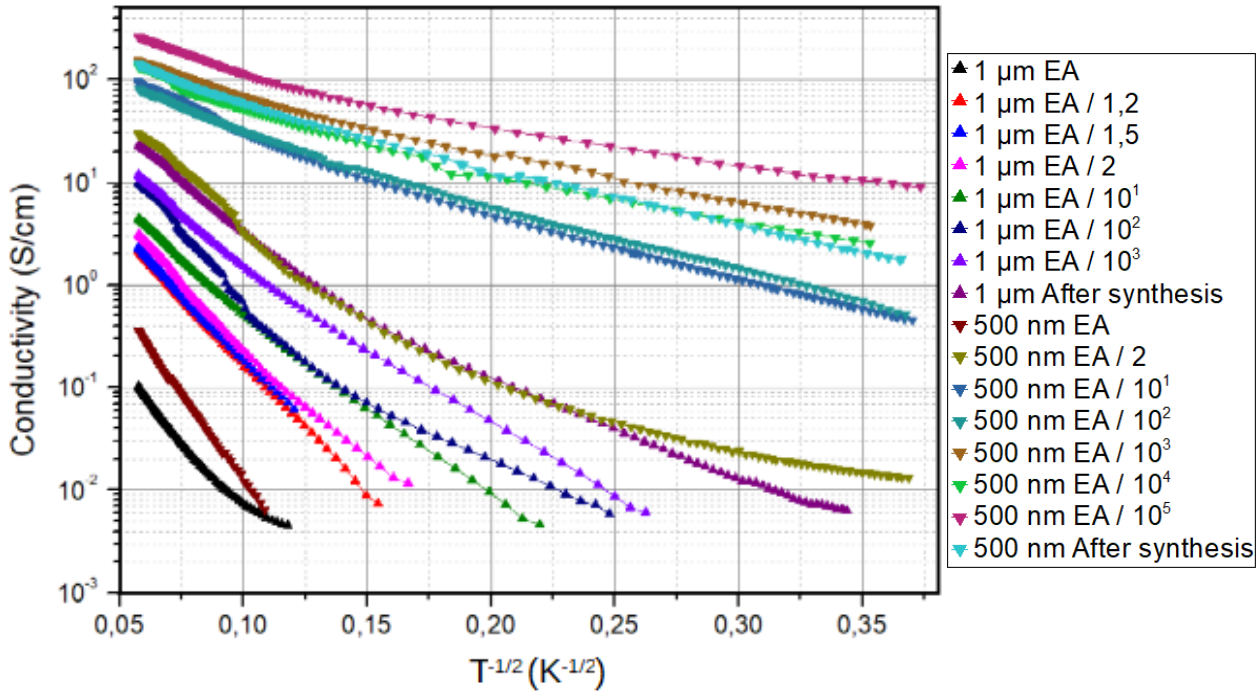


FIG. *5.4 : Dépendance en $T^{1/2}$ de la conductivité électrique sous 10^{-8} bar.*

Une étude publiée par I. Petsagkourakis *et al.*[112], représentée figure 5.5 porte, entre autres, sur des mesures de transport électrique de couches minces de PEDOT-Tos synthétisées en butanol avec différents additifs : le DMSO et la pyridine, employés simultanément et séparément. L'échantillon indexé sous le nom de "pyridine" de cette étude[112] correspond théoriquement aux échantillons indexés "[…] after synthesis" des résultats de ce chapitre 5 à la différence près que les auteurs emploient une solution de tosylate de fer à une concentration volumique de 54 % contre 40 % pour les synthèses des polymères conjugués ici étudiés. On remarque que la complexité de l'analyse des mesures de transport rapportées figure 5.5 nécessite l'intervention de dimensions non entières pour ajuster le modèle *Mott's Variable Range Hopping* dont les données sont reportées dans le tableau 5.1 ; dimensions non-entières pour lesquelles il est délicat de fournir un argument physique tangible pouvant expliquer une telle singularité au vu des phénomènes considérés.

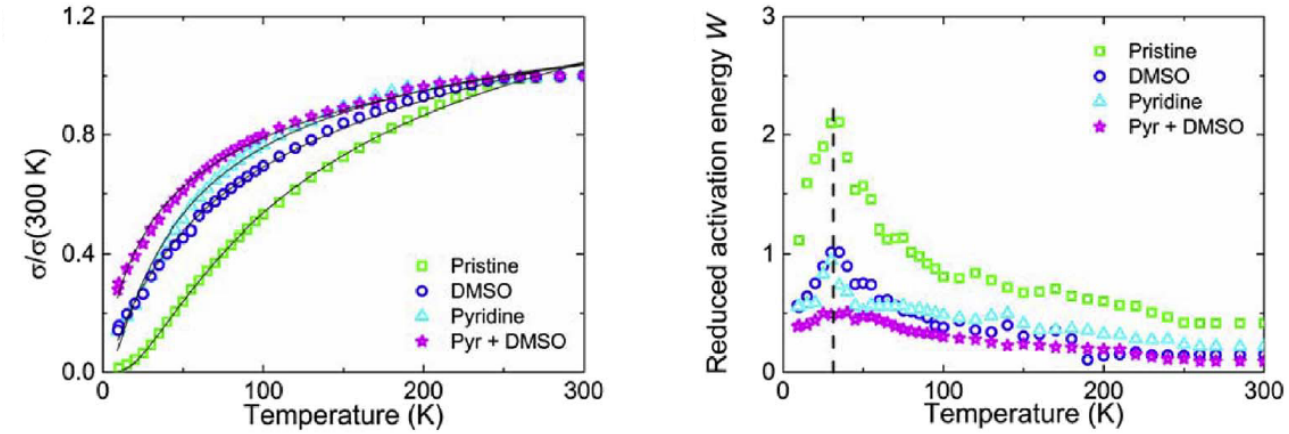


FIG. *5.5 : Dépendance en température de la conductivité électrique normalisée sous pression inconnue (à gauche) et énergies d'activation associées (à droite).*[112]

À titre informatif, le tableau 5.1 répertorie les propriétés thermoélectriques des films de PEDOT-Tos synthétisés en butanol par I. Petsagkourakis *et al.*[112] avec différents additifs ainsi que

les paramètres d'ajustement du modèle *Mott's Variable Range Hopping*, dont le paramètre p correspond à l'exposant dimensionnel $1/(d+1)$, exprimé par les auteurs comme suit :

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^p}$$

Additive	σ (S/cm)	S (µV/K)	µ x10^{-4} (cm^2/Vs)	p	T_o(K)	$\sigma_{ratio(1/K)}$
No additive (Pristine)	230 ± 10	32 ± 5	2.4 ± 0.1	0.66	170	0.11
Dimethylsulfoxide (DMSO)	605 ± 10	35 ± 5	6.5 ± 0.3	0.59	135	0.09
Pyridine	580 ± 20	40 ± 2	6.9 ± 0.3	0.33	68	0.10
Pyridine+DMSO	1222± 32	44 ± 2	12.4 ± 1.0	0.32	50	0.08

TAB. *5.1 : Conductivité électrique, coefficient Seebeck, mobilité des porteurs de charge à 300 K sous pression inconnue et paramètres d'ajustement du VRH pour les données de la figure 5.5.*[112]

2 Coefficient Seebeck

2.1 Coefficient Seebeck en fonction de la température sous 10^{-8} bar

Le coefficient Seebeck des seize échantillons de PEDOT-Tos dédopé à l'éthanolamine a été mesuré de 50 à 300 K sous une pression constante de 10^{-8} bar. La figure 5.6 représente ces mesures en fonction de la température.

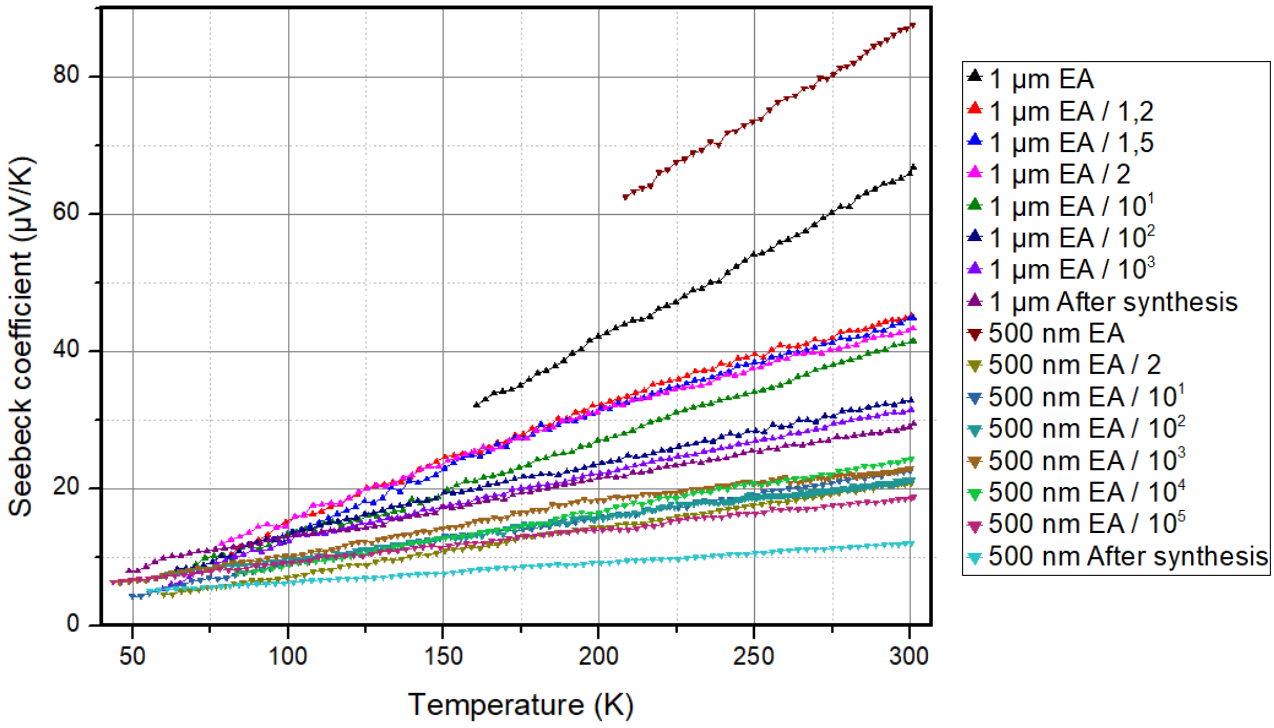


FIG. *5.6 : Dépendance en température du coefficient Seebeck sous 10^{-8} bar.*

Les mesures de coefficient Seebeck effectuées ont permis d'observer une dépendance en température linéaire et positive comme l'atteste la figure 5.6. Cela semble être une caractéristique commune à divers polymères conjugués généralement interprétée comme la signature d'une métallicité intrinsèque. En dérivant le coefficient Seebeck par rapport à la température, on obtient la

pente de cette fonction linéaire. En écartant l'effet de dispersion des valeurs, on remarque un comportement monotone de la dérivée $\partial\alpha/\partial T$ en dopage représentée figure 5.7 avec une pente maximale aux très faibles dopages. Dans un métal conventionnel, la pente du coefficient Seebeck en température est inversement proportionnel à l'énergie de Fermi. On peut alors supposer une hausse du niveau de Fermi avec l'augmentation du dopage qui pourrait se vérifier s'il s'avérait par la suite des analyses que le PEDOT-Tos est intrinsèquement métallique.

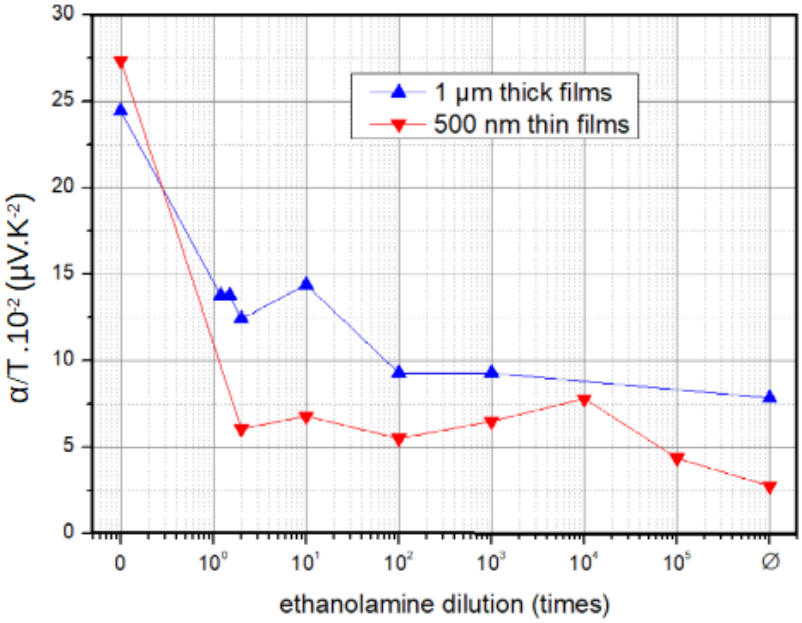


FIG. *5.7 : Dépendance en dopage de la dérivée ∂α/∂T sous 10^{-8} bar.*

2.2 Coefficient Seebeck à 300 K sous 10^{-8} bar en fonction du dopage

La figure 5.8 regroupe la dépendance en dopage du coefficient Seebeck à 300 K sous 10^{-8} bar des films obtenus (à gauche) ici en comparaison aux résultats de O. Bubnova *et al.*[7] (à droite). Le coefficient Seebeck du PEDOT-Tos après synthèse vaut 12 µV.K^{-1} pour les films d'une épaisseur de 500 nm et près de 30 µV.K^{-1} pour les films micrométriques. Pour les deux groupes de films minces distingués par leurs épaisseurs, on note une augmentation du coefficient Seebeck lors de l'abaissement du taux d'oxydation du polymère conjugué.

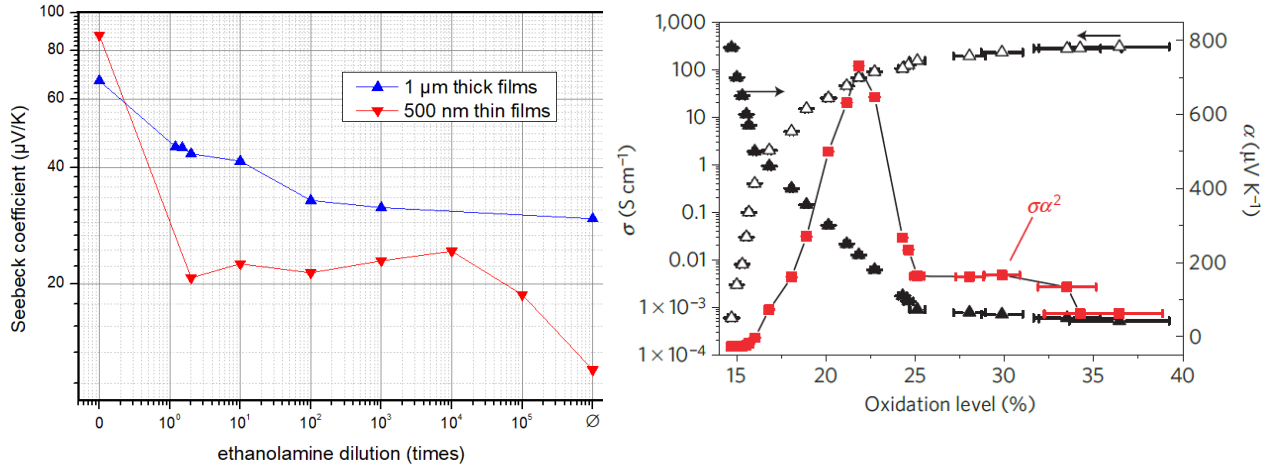


FIG. *5.8 : Dépendance en dopage du coefficient Seebeck à 300 K sous 10^{-8} bar (à gauche). Dépendance en taux d'oxydation des propriétés thermoélectriques du PEDOT-Tos mesurés par Bubnova et al.[7] Le coefficient Seebeck est représenté par les triangles noirs.[7] (à droite).*

L'échantillon micrométrique de PEDOT-Tos dédopé à l'éthanolamine concentrée voit son coefficient Seebeck augmenter jusqu'à 67 $\mu V.K^{-1}$ tandis que le film plus fin atteint 88 $\mu V.K^{-1}$ pour un même traitement réducteur. Soit une élévation trois fois plus élevée pour les films les plus fins.

Malgré les mesures de spectroscopie *UV-Vis-NIR* indiquant pour ces échantillons un taux d'oxydation quasi-nul du matériau suggérant un dédopage fort et certain, on remarque ici que les valeurs mentionnées sont à nouveau très éloignées de celles obtenues par O. Bubnova *et al*.[7] Avec un procédé similaire de dédopage par exposition aux vapeurs de TDAE sous atmosphère inerte, un coefficient Seebeck record de 780 $\mu V.K^{-1}$ avait été mesuré par cette équipe.[7] Quelques hypothèses pourraient permettre d'expliquer cette différence conséquente. Tout d'abord, il convient de rappeler que la synthèse des polymères conjugués est extrêmement sensible aux variations des multiples paramètres de synthèse. Dans le cas du PEDOT-Tos, il a été empiriquement montré dans le chapitre 4 qu'une variation infinitésimale de l'hygrométrie du milieu réactionnel a des effets considérables sur la microstructure du film obtenu. Il n'est donc pas exclu qu'une combinaison optimale des paramètres très difficilement reproductible ait donné lieu à la formation de films propices à l'apparition d'un haut coefficient Seebeck. Ainsi, la congruence singulière des paramètres de synthèse à réunir pour obtenir un film de PEDOT-Tos aux propriétés susmentionnées serait cohérente avec les valeurs à ce jour semelfactives divulguées par O. Bubnova *et al*.[7] De surcroît, les conditions de vieillissement varient selon les protocoles et mesures à réaliser dans les divers cadres d'investigation des différentes équipes de recherche. Certains travaux sont exclusivement réalisés en atmosphère inerte et permettent un excellent contrôle de l'environnement des matériaux depuis leurs synthèses jusqu'à leurs mesures. En l'occurrence, les échantillons décrits par O. Bubnova *et al*.[7] ne semblent pas avoir été exposés à l'air, l'humidité ou encore la chaleur et les mesures dispensées peuvent être réalisées quelques secondes après l'arrêt du traitement chimique et durant un temps très court. Les effets de vieillissement ou d'altération du matériau sont donc drastiquement limités par cette méthode de travail. *A contrario* les échantillons exploités pour les mesures présentées ici ont subi divers cycles de chauffage et de dépressurisation qui, comme cela a été montré dans le chapitre 4, altèrent les propriétés du PEDOT-Tos. Enfin, une étude intitulée « *Si/PEDOT hybrid materials* » rapportée dans la thèse de I. Petsagkourakis[147] représentée figure 5.9 montre l'influence d'un substrat de silicium dopé sur le résultat de la mesure du coefficient Seebeck d'un film de PEDOT-Tos à partir d'une épaisseur inférieure à 300 nm : en deçà d'une telle épaisseur le coefficient Seebeck mesuré tend vers la valeur du coefficient Seebeck du substrat.

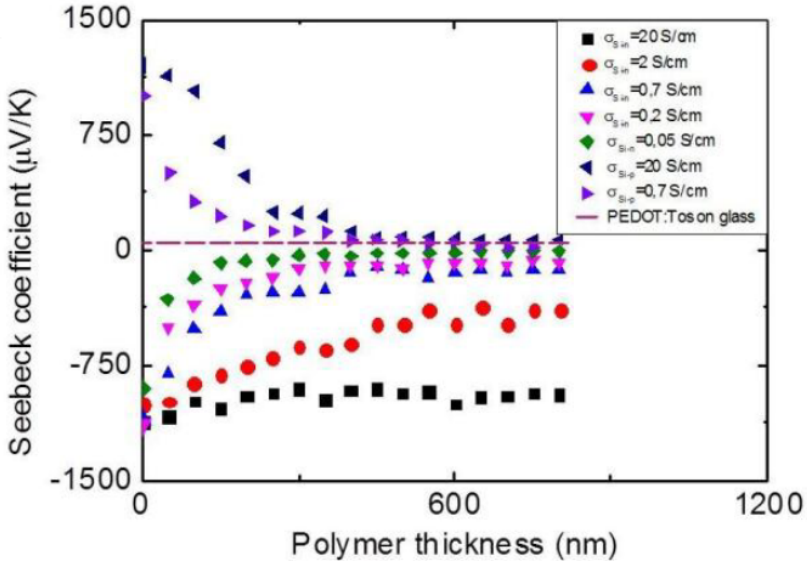


FIG. *5.9 : Coefficient Seebeck en fonction de l'épaisseur du film de PEDOT-Tos et de la nature du substrat sur lequel il est déposé.*[147]

On remarque sur la figure 5.9 que des mesures de transport réalisées pour un film de PEDOT-Tos déposé sur un substrat de verre (comme c'est le cas des matériaux étudiés dans cette thèse) n'engendrent aucune conséquence sur l'évaluation du coefficient Seebeck et cela quelque soit l'épaisseur du film. L'étude indique que le coefficient Seebeck d'un film de PEDOT-Tos déposé sur un substrat de verre reste inférieur à 100 $\mu V.K^{-1}$ et s'accorde avec les résultats présentés dans ce chapitre 5.

3 Interdépendance du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique à 300 K

Plusieurs groupes de recherche ont obtenu une loi de puissance liant le coefficient Seebeck et la conductivité électrique dans divers polymères conjugués telle que $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$ comme le montre la figure 5.10. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus sur les échantillons de PEDOT-Tos présentés dans ce chapitre 5. Les analyses récemment développées par S. D. Kang et G. J. Snyder[91] témoignent en faveur d'une relation telle que $\alpha \propto \sigma^{-1/s}$ où $s \leqslant 3$. L'approche semi-classique pouvant expliquer un exposant $s = 4$ sera développée dans cette section.

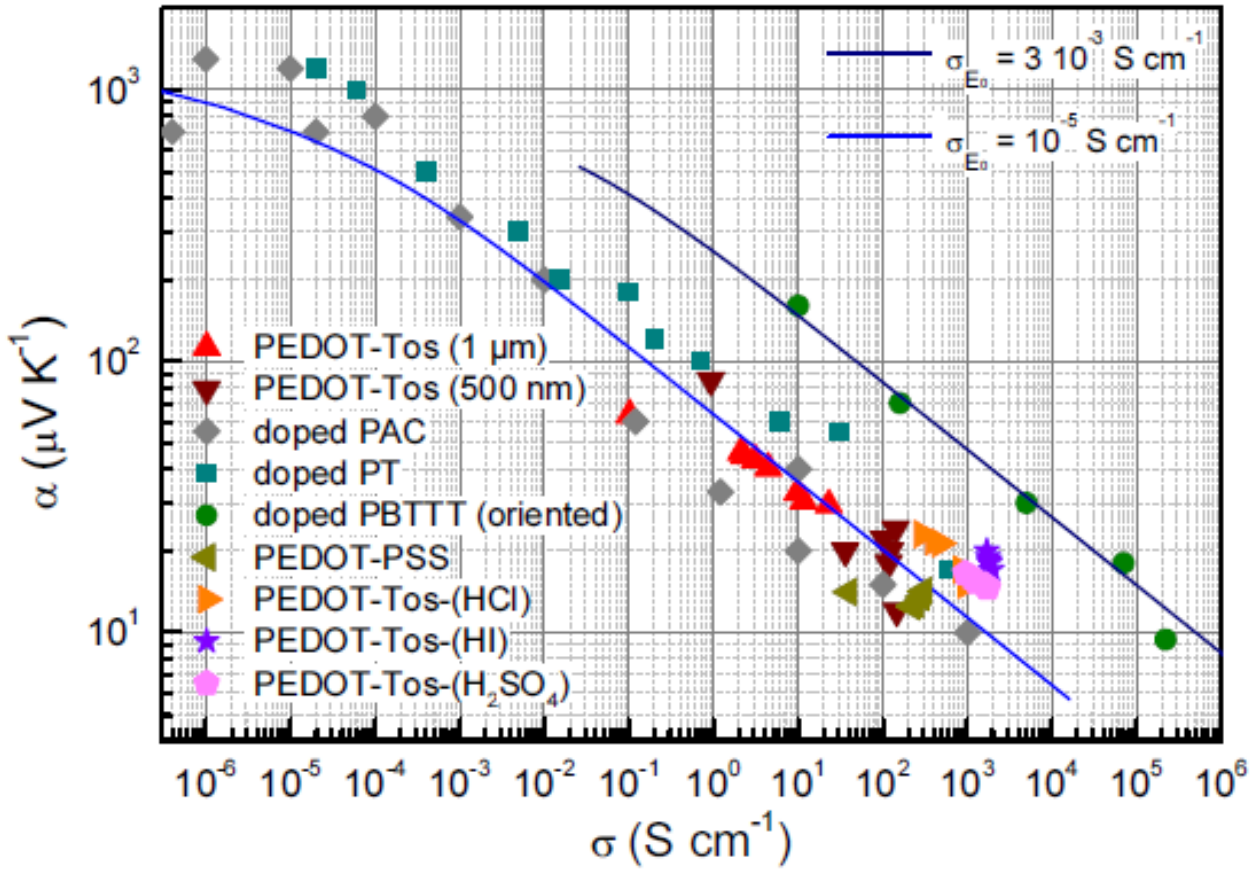


FIG. *5.10 : Interdépendance du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique à 300 K pour le PEDOT-Tos, le polyacétylène dopé, le polythiophène dopé et le PBTTT dopé et orienté par brossage.*[148,149,150] *Les courbes d'ajustement sont calculées à partir de l'équation (3) de la section suivante et mènent à la relation* $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$ *en régime dégénéré (* $\sigma > 10^{-3} S.cm^{-1}$ *) avec le paramètre* $\sigma_{E_0} = 10^{-5} S.cm^{-1}$ *pour le PEDOT-Tos, le polyacétylène dopé et le polythiophène dopé et* $\sigma_{E_0} = 3.10^{-3} S.cm^{-1}$ *pour le PBTTT dopé et orienté par brossage. L'écart à la loi de puissance en deçà de 10-3 S.cm-1 suivi par la courbe provient d'un passage du système à un régime non dégénéré pour lequel une loi logarithmique rend compte du comportement des porteurs de charge.*

L'analyse de l'interdépendance entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique des polymères conjugués a été réalisée pour la première fois par A. B. Kaiser[96] qui pour ce faire a réuni des mesures de transport effectuées par différentes équipes sur divers échantillons de polyacétylène.[148] La compilation de ces données a permis d'obtenir le tracé selon une double échelle logarithmique du coefficient Seebeck en fonction de la conductivité électrique. On y voit apparaître une droite décroissant de deux ordres de grandeur en ordonné pour un accroissement de huit ordres de grandeur en abscisse (figure 2.45 de droite du chapitre 2). Malgré une certaine dispersion des données expérimentales autour de cette droite, ces résultats indiquaient d'ores et déjà une loi de puissance telle que $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$. Plus tard, en recherchant l'impact de la méthode de dopage sur les propriétés de transport de dérivés de polythiophènes (P3HT, PBTTT et P2TDC), A. M. Glaudell *et al.*[125] mettent en lumière cette loi de puissance et soulignent qu'elle n'était pas prédite par les modèles de transport usuels (figure 2.45 de gauche du chapitre 2). Dans une optique de clarification de l'approche semi-classique des phénomènes de transport incluant la conductivité électrique et le coefficient Seebeck, S. D. Kang et G. J. Snyder[91] ont démontré qu'une loi de puissance peut relier, dans la limite dégénérée, le coefficient de transport susmentionné telle que $\alpha \propto \sigma^{-1/s}$. Ils indiquent qu'une modélisation avec un exposant $s=3$ donne un ajustement plus fidèle aux mesures que $s=4$ et ajoutent que ce premier choix de paramètre est cohérent avec un transport par électrons diffusés par des impuretés ionisées non écrantées dans le cadre d'un modèle de bande électronique tridimensionnelle. En outre, ils notent un comportement fondamentalement différent pour les célèbres mesures de Bubnova *et al.*[7] effectuées sur des films de PEDOT-Tos puisque le modèle s'ajuste aux mesures pour un exposant $s=1$. Très récemment, de nouvelles mesures ont indiqué la validité d'un coefficient $s=4$ pour ajuster la loi de puissance liant coefficient Seebeck et conductivité électrique sur des films minces de dérivés de polythiophènes (P3HT, PBTTT) orientés par brossage[150] représentées figure 5.10. Les mesures sur les films minces réalisées dans le cadre de cette thèse présentées figure 5.10 suggèrent fortement que la loi de puissance $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$ est en effet généralisable aux polymères conjugués y compris pour le PEDOT-Tos sur une large gamme de dopage. Pour rappel, l'étude présentée comporte deux séries de films de PEDOT-Tos distinguables par leurs épaisseurs : 500 nm ou 1 µm. Les films les plus fins se discernent des plus épais par une conductivité électrique relativement élevée et de faibles coefficients Seebeck. Les films plus épais ont quant à eux l'avantage de permettre un meilleur contrôle du dopage comme la figure 5.10 permet de le remarquer. En dépit de ces nuances, les deux groupes d'échantillons coïncident avec les résultats évoqués précédemment tant concernant la loi de puissance $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$ que concernant les valeurs quantitatives de α et σ . La seule différence notable entre ces mesures de diverses références bibliographiques est une conductivité électrique environ mille fois supérieure pour des échantillons orientés par brossage par rapport aux échantillons non orientés. Une optimisation de la microstructure pourrait donc translater la loi de puissance correspondante vers des valeurs de conductivité électrique plus élevées. Cette singularité au sein des données globales semblent donc révéler un comportement très générique des polymères conjugués, non seulement à travers la loi de puissance comportant un exposant unique $s=4$, mais aussi quantitativement.

Comme souligné précédemment, alors que le modèle de transport semi-classique peut rendre compte de la forme générale de la loi obtenue reliant le coefficient Seebeck à la conductivité électrique, ce dernier exposant s semble difficilement explicable et identifiable dans le cadre d'approches traditionnelles expliquant les mécanismes de diffusion conventionnels. En ce sens, ces derniers sont dans la suite de cette section réexprimés selon une approche semi-classique en considérant des électrons conventionnels ou des fermions de Dirac. En conséquence, seront proposées par la suite les équations de transport semi-classiques conduisant aux expressions de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck afin de relier la fonction de transport introduite par S. D. Kang et G. J. Snyder[91] aux quantités microscopiques. Ainsi sera précisée l'origine de l'exposant s et les paramètres qui l'influencent. Les formulations générales de α et σ

pourront alors être déduites en termes d'intégrales de Fermi. Elles mènent aux deux lois distinctes liant α et σ s'appliquant en régime non dégénéré comme en régime dégénéré. Après un bref résumé des différentes approximations du temps de relaxation des particules selon les cas, deux mécanismes de diffusion impliquant des fermions non relativistes puis des fermions de Dirac seront considérés. Le cas des fermions non relativistes est déjà bien connu[27], toutefois son rappel éclairci la compréhension des calculs relatifs au cas des fermions de Dirac. La diffusion des fermions par des impuretés ionisées, écrantées ou non écrantées, sera d'abord présentée, puis la diffusion des fermions par phonons sera discutée en régime haute et basse température. Ces calculs permettent enfin une discussion exhaustive des différents exposants s inférés cohérents avec la relation d'interdépendance liant le coefficient Seebeck α et la conductivité électrique σ .

3.1 Équations de transport semi-classiques

L'équation de Boltzmann linéarisée en présence de gradient thermique et de potentiel chimique dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation permet la description semi-classique des phénomènes de transport dans les solides. Les coefficients cinétiques et de transport sont généralement développés en fonction des intégrales de transport suivantes[27] :

$$L_{ij,x}=T\int \tau_E v_{x,E}^2 (E-\mu)^{i+j-2}\left(-\frac{\partial f_E}{\partial E}\right)g_E\,dE \qquad \sigma=\frac{q^2 L_{11}}{T} \qquad \alpha=\frac{L_{12}}{qT\,L_{11}}$$

où τ_E est le temps de relaxation dépendant en énergie, $v_{x,E}$ est la vélocité, g_E est la densité d'états, f_E la statistique de Fermi-Dirac, T est la température et μ représente le potentiel chimique.

Soient les exposants θ, ν et γ respectivement du temps de relaxation, de la vélocité des quasi-particules et de la densité d'états ; leurs dépendances en énergie s'expriment :

$$\tau_E=\tau_0\ (E/E_\tau)^\theta \qquad v_{x,E}^2(E)=v_0^2\ (E/E_\nu)^\nu \qquad g_E=g_0\ (E/E_g)^\gamma$$

Ici, les énergies caractéristiques E_τ , E_ν , E_g et les constantes τ_0 , v_0 et g_0 sont introduites pour mieux se focaliser sur les dépendances en énergie. Il s'ensuit que les coefficients cinétiques peuvent s'écrire :

$$L_{ij,x}=T\frac{\tau_0 v_0^2 g_0}{E_\tau^\theta E_\nu^\nu E_g^\gamma}\int E^{\theta+\nu+\gamma}(E-\mu)^{i+j-2}\left(-\frac{\partial f_E}{\partial E}\right)dE$$

La conductivité électrique peut alors être exprimée sous la forme d'une intégrale sur des quasi-particules d'énergie réduite $\epsilon=E/k_BT$.

$$\sigma=q^2\frac{\tau_0 v_0^2 g_0}{E_\tau^\theta E_\nu^\nu E_g^\gamma}\int E^{\theta+\nu+\gamma}\left(-\frac{\partial f_E}{\partial E}\right)dE=\int \sigma_E\left(-\frac{\partial f_E}{\partial E}\right)dE=\sigma_{E_0}\int \epsilon^s\left(-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon}\right)d\epsilon \qquad (1)$$

Ainsi on retrouve la relation utilisée par S. D. Kang et G. J. Snyder[91] avec l'exposant $s=\theta+\nu+\gamma$ combinant la dépendance énergétique du temps de relaxation, la vélocité des quasi-particules et la densité d'états. L'équation (1) relie aussi explicitement la fonction de transport $\sigma_E=\sigma_{E_0}\epsilon^s$ introduite par ces auteurs[91] aux quantités microscopiques qui s'exprime sous forme développée :

$$\sigma_{E_0} = v_0^2 g_0 q^2 \tau_0 \frac{(k_B T)^s}{E_\tau^\theta E_v^\nu E_g^\gamma}$$

En outre, le coefficient Seebeck peut être plus convenablement réécrit par introduction du potentiel chimique réduit $\tilde{\mu} = \mu / k_B T$ tel que :

$$\alpha = \frac{q L_{12}}{T^2 \sigma} = \frac{k_B}{q} \frac{\sigma_{E_0}}{\sigma} \int \epsilon^s (\epsilon - \tilde{\mu}) \left(- \frac{\partial f_\epsilon}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \qquad (2)$$

3.2 Formulations générales de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck

Comme le soulignent S. D. Kang et G. J. Snyder[91], une intégration par parties des équations (1) et (2) permet d'exprimer la conductivité électrique et le coefficient Seebeck en fonction d'intégrales de Fermi $F_s(\tilde{\mu})$.

$$\sigma = \sigma_{E_0} s F_{s-1}(\tilde{\mu}) \qquad \alpha = \frac{k_B}{q} \left(\frac{(s+1) F_s(\tilde{\mu})}{s F_{s-1}(\tilde{\mu})} - \tilde{\mu} \right) \qquad avec \qquad F_s(\tilde{\mu}) = \int_0^\infty \frac{x^s}{e^{x-\tilde{\mu}} + 1} dx \qquad (3)$$

Ces expressions sont générales dans le sens où elles s'appliquent en régime dégénéré ou non dégénéré. Elles permettent en particulier de relier le coefficient Seebeck à la conductivité électrique à travers la loi d'interdépendance dans ces deux régimes révélant une dépendance logarithmique dans le régime non dégénéré et une dépendance en loi de puissance dans le régime dégénéré. Ces deux régimes distincts sont décrits dans les sections suivantes.

3.2.1 En régime non dégénéré

Pour les matériaux dans lesquels les excitations électroniques sont caractérisées par un écart énergétique correspondant à la différence entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence $D = E_C - E_V$, le gaz d'électrons est non dégénéré. Par conséquent, le potentiel chimique réduit peut être considéré comme négatif et proportionnel à la moitié de la largeur de la bande interdite dans un cas symétrique par exemple ($\tilde{\mu} = -\Delta / 2 k_B T$). Supposant $|\tilde{\mu}| \gg 1$, le dénominateur des intégrales de Fermi (3) peut être simplifié en négligeant 1 et permet alors d'écrire au premier ordre en fonction de Γ :

$$F_s(\tilde{\mu}) \approx \Gamma(s+1) e^{\tilde{\mu}} \quad avec \quad \Gamma(s+1) = \int_0^\infty x^s e^{-x} dx = s\Gamma(s)$$

On obtient par conséquent le comportement activé standard pour la conductivité électrique :

$$\sigma = \sigma_{E_0} \Gamma(s+1) e^{\tilde{\mu}} \quad \rightarrow \quad \sigma_{E_0} \Gamma(s+1) e^{-\Delta / 2 k_B T}$$

L'expression du coefficient Seebeck est considérablement simplifiée en laissant apparaître la dépendance usuelle en température observée dans les isolants en $(k_B T)^{-1}$:

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left((s+1) - \tilde{\mu} \right) \qquad \rightarrow \qquad \frac{k_B}{q} \left((s+1) + \frac{\Delta}{2 k_B T} \right)$$

Le potentiel chimique réduit étant maintenant lié à la conductivité électrique, on peut trouver une relation d'interdépendance entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique, comme l'a déjà théoriquement démontré N. F. Mott[29] :

$$\tilde{\mu} = \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_{E_0}\Gamma(s+1)}\right) \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{k_B}{q}\left((s+1) - \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_{E_0}\Gamma(s+1)}\right)\right) \tag{4}$$

Une telle relation a récemment été vérifiée expérimentalement, dans des polymères conjugués orientés dans la direction perpendiculaire au procédé d'orientation des chaînes, c'est-à-dire dans la direction la moins conductrice.[150] Ces mesures sont rapportées figure 5.11.

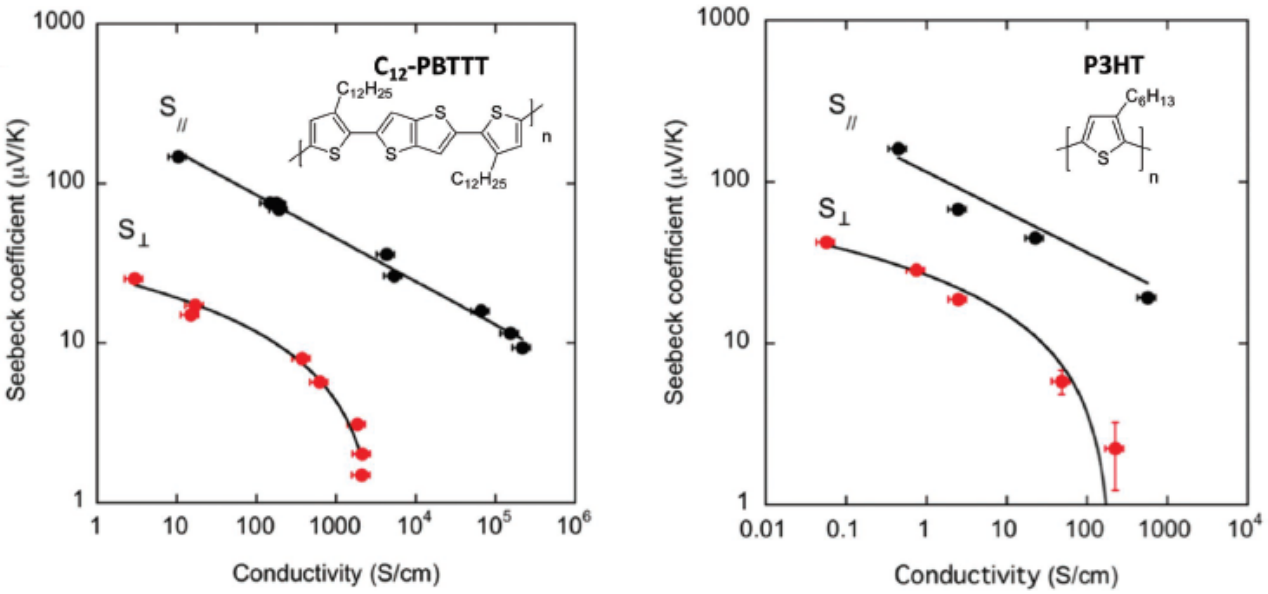


FIG. *5.11* : *Interdépendance du coefficient Seebeck "S" et de la conductivité électrique σ de films orientés de C_{12}-PBTTT (à gauche) et de P3HT (à droite) dopé au $FeCl_3$ en nitrométhane. Les symboles* $\parallel$ *et* $\perp$ *se réfèrent à la direction de la mesure au regard du brossage des chaînes, respectivement parallèle et perpendiculaire. Les tracés correspondent aux lois d'interdépendances ajustées pour rendre compte des phénomènes :* $S\parallel \propto \sigma^{-1/4}$ et $S\perp \propto -\ln(\sigma)$.[150]

3.2.2 En régime dégénéré

Dans les matériaux sans bande interdite comme les métaux, le gaz d'électrons est dégénéré si sa densité est suffisamment élevée. Contrairement au cas précédent ceci implique que le potentiel chimique réduit soit à présent positif. En réalisant un développement de Sommerfeld au second ordre $(\tilde{\mu} \gg 1)$, les intégrales de Fermi (3) peuvent être approximées telles que :

$$F_s(\tilde{\mu}) \approx \frac{(\tilde{\mu})^{s+1}}{(s+1)} + \frac{\pi^2}{6} s (\tilde{\mu})^{s-1}$$

Au premier ordre, $F_{s-1}(\tilde{\mu}) \approx (\tilde{\mu})^s / s$ et la conductivité électrique est simplement reliée au potentiel chimique *via* l'exposant s :

$$\sigma = \sigma_{E_0}(\tilde{\mu})^s \quad \Rightarrow \quad \tilde{\mu} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{E_0}}\right)^{1/s} \tag{5}$$

Tandis que σ_{E_0} peut dépendre de la température, la conductivité électrique apparaît ici comme une fonction décroissante en température du fait de la dépendance du potentiel chimique réduit en loi de puissance comme attendu dans un métal.

Considérant les deux premiers termes du développement précédent, le coefficient Seebeck peut également être déduit de l'équation (3) et retrouve une forme habituelle pour un métal en précisant que $\tilde{\mu} = E_F / k_B T$ où E_F est l'énergie au niveau de Fermi.

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \frac{\pi^2}{3} \frac{s}{\tilde{\mu}} \quad \rightarrow \quad \frac{k_B}{q} \frac{\pi^2}{3} s \frac{k_B T}{E_F} \tag{6}$$

En combinant l'expression du potentiel chimique réduit dans l'équation (5) avec l'équation (6), il s'ensuit l'obtention d'une relation de loi de puissance entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique en accord avec la relation de S. D. Kang et G. J. Snyder[91] :

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \frac{\pi^2}{3} s \left(\frac{\sigma}{\sigma_{E_0}} \right)^{-1/s} \tag{7}$$

Contrairement à la relation (4) dans le cas non dégénéré, cette dernière est une loi de puissance impliquant uniquement l'exposant s qui est lui même dépendant de la somme des exposants : de la dépendance énergétique du temps de relaxation, de la vélocité des quasi-particules et de la densité d'états.

3.2.3 Calcul de l'interdépendance entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique

D'après les expressions générales (3) du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique, on obtient deux lois d'interdépendance selon que l'on considère le système en régime non dégénéré ou en régime dégénéré. Dans le premier cas, l'interdépendance reliant α à σ obéit à une loi logarithmique (4) tandis que dans le second cas c'est une loi de puissance (7) qui relie α à σ. Ces deux interdépendances rappelées ci-dessous sont également représentées dans leurs régimes respectifs sur la figure 5.12.

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left((s+1) - \ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_{E_0} \Gamma(s+1)} \right) \right) \qquad ou \qquad \alpha = \frac{k_B}{q} \frac{\pi^2}{3} s \left(\frac{\sigma}{\sigma_{E_0}} \right)^{-1/s}$$

La double échelle logarithmique représentée figure 5.12 de gauche met en lumière la loi de puissance en s dans le régime dégénéré (en rouge) tandis que la simple échelle logarithmique figure 5.12 de droite révèle l'interdépendance obéissant à une loi logarithmique associée au régime non dégénéré (en vert).

Alors que la dépendance logarithmique est observable dans les polymères conjugués les moins conducteurs[150,163], le constat de la dépendance en loi de puissance par divers groupes[125,150,164] souligne qu'un régime dégénéré est en vigueur dans les polymères les plus conducteurs. Cela démontre que dans ces polymères conjugués, le niveau de Fermi est supérieur au bord de mobilité à une échelle microscopique quand bien même il a également été montré qu'un fort désordre peut entraîner un écart à la loi de puissance.[165]

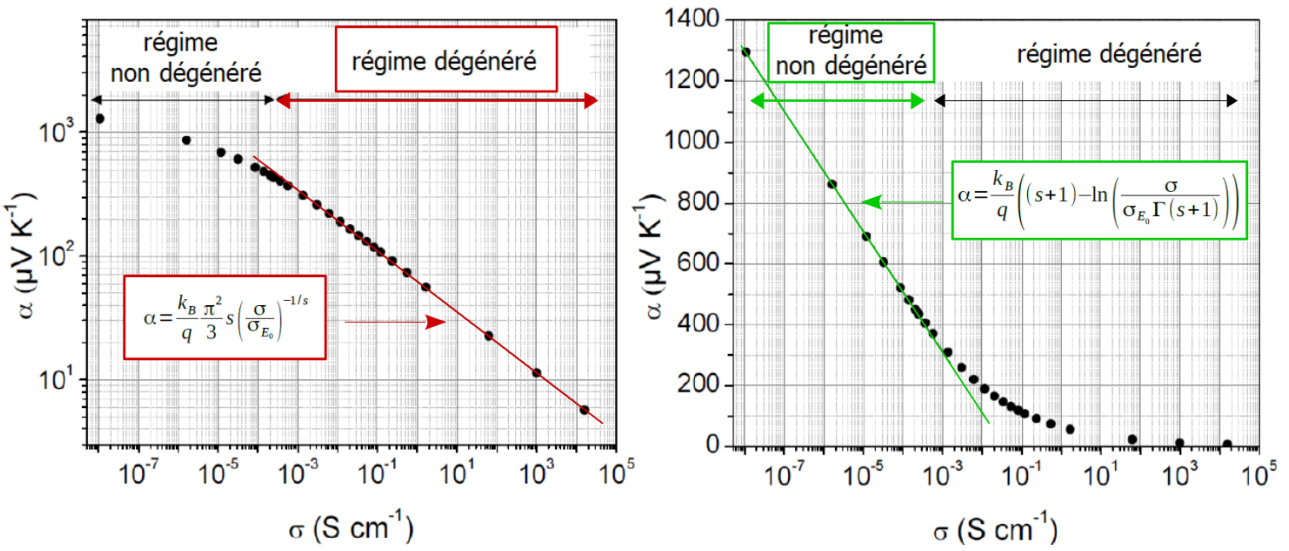


FIG. *5.12* : *Interdépendance du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique selon l'équation (3). Les intégrales de Fermi ont été calculées numériquement avec les paramètres* $s = 4$ *et* $\sigma_{E_0} = 10^{-5} S.cm^{-1}$ *. Les deux régimes sont clairement identifiables : le régime dégénéré obéissant à une loi de puissance (en rouge) et le régime non dégénéré aux basses conductivités électriques obéissant à une loi logarithmique (en vert).*

3.3 Approximation du temps de relaxation

L'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann linéarisée s'écrit en fonction du taux de diffusion $W_{k,k'}$ et de la différence entre la correction de premier ordre $f^{(1)}_{k,k'}$ à la distribution d'équilibre local $f^{(0)}_k$ considérée comme une distribution de Fermi-Dirac.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int W_{kk'}(f^{(1)}_{k'} - f^{(1)}_k)d^3k' \approx -\frac{f^{(1)}_k}{\tau(k)}$$

Le régime de réponse étant linéaire, la distribution hors d'équilibre $f^{(1)}_{k,k'}$ est proportionnelle à la vitesse des quasi-particules et aux perturbations appliquées exprimées sous forme de gradients $\overrightarrow{\nabla X}$ du potentiel électrique ou de la température par exemple. Par conséquent, le temps de relaxation peut être écrit comme suit :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int W_{kk'}\left(1 - \frac{f^{(1)}_{k'}}{f^{(1)}_k}\right)d^3k' = \frac{V}{(2\pi)^3}\int W_{kk'}\left(1 - \frac{\vec{v}'.\overrightarrow{\nabla X}}{\vec{v}.\overrightarrow{\nabla X}}\right)d^3k'$$

Ensuite, la diffusion est ici considérée comme quasi-élastique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de changement notable du module de la vitesse. Considérant $\vec{v}$ dans la direction de l'axe z, $\overrightarrow{\nabla X}$ dans le plan xOz avec un angle α par rapport à l'axe z, les vitesses et gradients s'annulent. L'expression du temps de relaxation peut être encore simplifiée si la vitesse de diffusion ne dépend pas de l'angle basal ϕ, c'est-à-dire si elle ne dépend que de l'angle de diffusion θ, comme ce sera le cas par la suite.

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int W_{kk'}(1 - (\cos\theta + \tan\alpha \sin\theta\cos\phi))d^3k' = \frac{V}{(2\pi)^3}\int W_{kk'}(1 - \cos\theta)d^3k' \qquad (8)$$

Enfin, le taux de diffusion est donné par la règle d'or de Fermi avec le potentiel perturbateur V_p :

$$W_{kk'}=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle k'|V_p|k\rangle|^2\,\delta(E_{k'}-E_k)$$

3.4 Temps de relaxation de la diffusion par impuretés ionisées

Ici seront brièvement passés en revue les principaux résultats conduisant au temps de relaxation des électrons conventionnels diffusés par des impuretés ionisées[27,151], puis ce formalisme sera appliqué aux fermions de Dirac. Afin de calculer le taux de diffusion, il est nécessaire de préciser les éléments de la matrice de transition entre les deux états k et k 'en raison de l'interaction coulombienne entre les quasi-particules et les impuretés ionisées. D'un point de vue général, on peut considérer un potentiel de Coulomb écranté avec la constante diélectrique ε_d, la charge de l'impureté Ze et la distance d'écrantage $1/k_0$. La transformée de Fourier du potentiel perturbateur conduit alors à l'expression suivante :

$$V_p=\pm\ \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_d}\frac{e^{-k_0 r}}{r}\qquad\Rightarrow\qquad V_p(q)=\pm\ \frac{Ze^2}{\epsilon_d V}\frac{1}{(k_0^2+q^2)}$$

Ici $q=|\vec{k}'-\vec{k}|\approx 2k'\sin(\theta/2)$ causé par l'interaction quasi-élastique et le taux de diffusion peut être finalement réécrit en se basant sur le fait que quelque soit la relation de dispersion d'énergie des quasi-particules $\partial E_k/\partial k=\hbar v$:

$$W_{kk'}=\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{Ze^2}{\epsilon_d V}\frac{1}{(k_0^2+4k'^2\sin^2(\theta/2))}\right)^2\frac{\delta(k'-k)}{\hbar v'} \tag{9}$$

Il s'ensuit que le temps de relaxation (8) peut être exprimé en fonction des variables d'intégration ci-dessous.

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{1}{\hbar^2 a_i^3(2\pi)^2}\left(\frac{Ze^2}{\epsilon_d}\right)^2\int\ \frac{(1-\cos\theta)\delta(k'-k)}{(k_0^2+4k'^2\sin^2(\theta/2))^2}\frac{k'^2}{v'}dk'\sin\theta\,d\theta\,d\phi \tag{10}$$

Notons ici que l'équation (8) a été multipliée par le nombre d'impuretés ionisées N_i et que la distance moyenne entre les impuretés a_i a été introduite, telle que $N_i/V=1/a_i^3$.

3.4.1 Fermions non relativistes

Les quasi-particules considérées sont ici caractérisées par une relation de dispersion quadratique telle que $E_k=\hbar^2k^2/2m$ avec $\partial E_k/\partial k=\hbar^2k/m=\hbar v$ comme indiqué précédemment. On peut alors simplifier le temps de relaxation dans l'équation (10) :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{m}{\hbar^3 a_i^3(4\pi)k^3}\left(\frac{Ze^2}{\epsilon_d}\right)^2\int\ \frac{4\cos(\theta/2)\sin^3(\theta/2)}{(k_0^2+4k^2\sin^2(\theta/2))^2}d\theta \tag{11}$$

Si le potentiel est très faiblement écranté, $k_0 << 1/a$ avec la distance atomique a, l'intégrale précédente est considérablement simplifiée et s'exprime alors comme suit :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{m}{\hbar^3 a_i^3(4\pi)k^3}\left(\frac{Ze^2}{\epsilon_d}\right)^2\int_{\theta_{min}}^{\pi}\frac{\cos(\theta/2)}{2\sin(\theta/2)}d\theta=\frac{m}{\hbar^3 a_i^3(4\pi)k^3}\left(\frac{Ze^2}{\epsilon_d}\right)^2\ln\left(1/\sin(\theta_{min}/2)\right)$$

On peut souligner qu'un angle minimum a été introduit ci-dessus afin de prendre en compte l'effet d'écrantage qui supprime la singularité pour θ=0 et ce même pour un faible écrantage. Ainsi, le temps de relaxation peut maintenant être plus simplement écrit en fonction de l'énergie :

$$\tau(E_k)=\frac{a_i^3(2mE_k)^{3/2}}{4\pi m\ln\left(1/\sin(\theta_{min}/2)\right)}\left(\frac{4\pi\epsilon_d}{Ze^2}\right)^2=\frac{a_i/\sqrt{E_i/m}}{\sqrt{2}\pi\ln\left(1/\sin(\theta_{min}/2)\right)}\left(\frac{E_k}{E_i}\right)^{3/2} \quad (12)$$

où l'énergie de type potentiel $E_i=Ze^2/(4\pi\epsilon_d a_i)$ a été introduite pour plus de clarté.

Si le potentiel est fortement écranté, $k_0 >> 1/a$, la dépendance en k au dénominateur de l'équation (11) peut être négligée :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{2\pi mk}{\hbar^3 k_0^4 a_i^3(2\pi)^2}\left(\frac{Ze^2}{\epsilon_d}\right)^2\int_0^{\pi}(1-\cos\theta)\sin\theta\,d\theta=\frac{16\pi m\sqrt{2mE_k}}{\hbar^4 k_0^4 a_i}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_d a_i}\right)^2$$

Ainsi, le temps de relaxation peut être écrit ci-dessous en fonction de l'échelle d'énergie $\hbar^2k_0^2/2m$, la vitesse $\hbar k_0/m$ et l'énergie de quasi-particules E_k.

$$\tau(E_k)=\frac{a_i}{4\pi\hbar k_0/m}\left(\frac{\hbar^2k_0^2/2m}{E_i}\right)^2\left(\frac{E_k}{\hbar^2k_0^2/2m}\right)^{-1/2} \quad (13)$$

3.4.2 Fermions de Dirac

A contrario des électrons conventionnels, si les quasi-particules sont des fermions de Dirac, à savoir des particules relativistes sans masse comme celles observées dans le graphène par exemple[166,167,168], la relation de dispersion d'énergie est maintenant linéaire avec une vitesse constante v_F telle que $E_k=v_F\hbar k$. Cela implique que la vitesse dans l'équation (10) ne dépend plus de k et peut être factorisée. En utilisant l'énergie de potentiel E_i, le temps de relaxation peut être simplifié comme suit :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{8\pi k^2}{\hbar^2 a_i v_F}E_i^2\int\frac{4\cos(\theta/2)\sin^3(\theta/2)}{(k_0^2+4k^2\sin^2(\theta/2))^2}d\theta \quad (14)$$

Si le potentiel est très faiblement écranté, $k_0 << 1/a$, encore une fois l'intégrale angulaire est radicalement simplifiée et s'exprime alors :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{4\pi}{\hbar^2 a_i v_F k^2}E_i^2\int_{\theta_{min}}^{\pi}\frac{\cos(\theta/2)}{2\sin(\theta/2)}d\theta=\frac{4\pi}{\hbar^2 a_i v_F k^2}E_i^2\ln\left(1/\sin(\theta_{min}/2)\right)$$

Afin de rendre la dépendance énergétique plus explicite, le temps de relaxation peut être réécrit comme suit :

$$\tau(E_k)=\frac{a_i/v_F}{4\pi\ln\left(1/\sin(\theta_{min}/2)\right)}\left(\frac{E_k}{E_i}\right)^2 \quad (15)$$

Si le potentiel est fortement écranté, $k_0 >> 1/a$, la dépendance en k au dénominateur de l'équation (14) peut être négligée :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{16\pi k^2}{\hbar^2 k_0^4 a_i v_F} E_i^2 \int_0^{\pi} 2\cos(\theta/2)\sin^3(\theta/2)\,d\theta = \frac{16\pi k^2}{\hbar^2 k_0^4 a_i v_F} E_i^2$$

En introduisant les quasi-particules d'énergie E_k et l'échelle d'énergie $v_F \hbar k_0$, le temps de relaxation devient :

$$\tau(E_k) = \frac{a_i / v_F}{16\pi} \left(\frac{v_F \hbar k_0}{E_i} \right)^2 \left(\frac{E_k}{v_F \hbar k_0} \right)^{-2} \tag{16}$$

Au contraire des fermions conventionnels (non relativistes), le terme de dépendance en énergie du temps de relaxation est ici conditionné par un exposant relatif à l'écrantage de valeur -2 ou 2.

3.5 Temps de relaxation de la diffusion par phonons

Le temps de relaxation des quasi-particules diffusées par des phonons tridimensionnels de vecteur d'onde q est donné par l'intégrale (8) avec le taux de diffusion qui provient maintenant de l'interaction hamiltonienne entre les quasi-particules et les phonons. Contrairement à la diffusion par impuretés ionisées, il faut ici prendre en compte deux processus, à savoir la création et l'annihilation de phonons.[24,27] En supposant un nombre d'occupation de phonons N_q suffisamment élevé, les deux processus susmentionnés peuvent être assimilés et le temps de relaxation s'écrit comme suit :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{4\pi}{\hbar} |\gamma_q|^2 N_q \delta(E_{k+q} - E_k)(1 - \cos\theta) d^3 q \quad avec \quad N_q = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q / k_B T} - 1}$$

En outre, compte tenu de la limite des phonons de grande longueur d'onde, l'élément de matrice de transition se comporte comme $|\gamma_q|^2 = qA^2$ avec la constante A qui dépend de la masse atomique, de la vitesse du son et du potentiel d'interaction. Enfin, il faut se rappeler que l'angle θ est l'angle diffusant et non l'angle entre k et q, à savoir β. Donc en notant que $(1 - \cos\theta) = 2\cos^2\beta$, le temps de relaxation peut être formulé comme suit :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{A^2 V}{\pi\hbar} \int N_q 2\cos^2(\beta)\delta(E_{k+q} - E_k) q^3 \sin(\beta)\, dq\, d\beta \tag{17}$$

3.5.1 Fermions non relativistes

Si les énergies des quasi-particules ont une relation de dispersion quadratique, alors la différence d'énergie dans l'équation (17) devient : $E_{k+q} - E_k = (\cos\beta + q/2k)\hbar^2 kq/m$ et le temps de relaxation peut être simplifié ci-dessous en tenant compte du fait que $q/2k \leqslant 1$.

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{A^2 V m}{\pi\hbar^3 k} \int N_q 2\cos^2(\beta)\delta\left(\left(\cos\beta + \frac{q}{2k}\right)\right) q^2 \sin(\beta)\, dq\, d\beta = \frac{A^2 V m}{2\pi\hbar^3 k^3} \int_0^{2k} q^4 N_q\, dq$$

En considérant la variable sans dimension $x=\hbar v_s q/k_B T$ cette dernière intégrale peut être reformulée telle que :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{A^2 V m}{2\pi\hbar^3 k^3}\left(\frac{k_B T}{\hbar v_s}\right)^5 \int_0^{2k\hbar v_s/k_B T} x^4 N_x dx \qquad (18)$$

À présent, deux régimes peuvent être considérés selon la limite supérieure intégrable. Si $2k\hbar v_s/k_B T \gg 1$, la limite supérieure peut être étendue à l'infini et l'on fait l'approximation d'une intégrale de Bose conduisant au produit d'une fonction de Riemann ζ et d'une fonction Γ :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{A^2 V m}{2\pi\hbar^3 k^3}\left(\frac{k_B T}{\hbar v_s}\right)^5 \zeta(5)\Gamma(5) \quad \Rightarrow \quad \tau(E_k)=\frac{2\pi}{\zeta(5)\Gamma(5)}\frac{(\hbar v_s)^5}{V A^2 (k_B T)^3}\sqrt{\frac{2m}{k_B T}}\left(\frac{E_k}{k_B T}\right)^{3/2} \qquad (19)$$

Si $2k\hbar v_s/k_B T \ll 1$, le facteur de Bose devient $N_x \approx 1/x$ et l'intégrale (18) conduit au temps de relaxation suivant :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{2A^2 V m k}{\pi\hbar^3}\left(\frac{k_B T}{\hbar v_s}\right) \Rightarrow \tau(E_k)=\frac{\pi\hbar^3}{2A^2 V m k}\left(\frac{\hbar v_s}{k_B T}\right)=\frac{\pi\hbar^4(\hbar v_s/V^{1/3})^{1/2}}{2\sqrt{2}A^2 V^{2/3} m^{3/2} k_B T}\left(\frac{E_k}{\hbar v_s/V^{1/3}}\right)^{-1/2} \qquad (20)$$

On retrouve de cette manière la loi de Bloch standard avec la dépendance de $1/\tau$ en T^5 à basse température donnée par l'expression (19) puis on retrouve une dépendance linéaire en T à haute température donnée par l'expression (20).

3.5.2 Fermions de Dirac

Dans le cas des fermions de Dirac, la différence d'énergie dans l'équation (17) est $E_{k+q}-E_k=\hbar v_F k(\sqrt{1+(q/k)^2+(2q/k)\cos\beta}-1)$. En introduisant la variable u=cos β et la fonction h(u) comme argument de la fonction δ, l'équation (17) devient :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{2A^2 V}{\pi\hbar^2 v_F k}\int N_q u^2 \delta(h(u)) q^3 dq\, du \quad avec \quad u=(k/2q)\left((1+h(u))^2-(1+(q/k)^2)\right)$$

En tenant compte de la dérivée $\partial u/\partial h(u)=(k/q)/(1+h(u))$, la réalisation du changement de variable de u en h(u) permet de simplifier l'intégrale en utilisant la fonction δ et la variable sans dimension x comme précédemment.

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{A^2 V}{2\pi\hbar^2 v_F k^2}\int_0^{2k} q^4 N_q dq=\frac{A^2 V}{2\pi\hbar^2 v_F k^2}\left(\frac{k_B T}{\hbar v_s}\right)^5 \int_0^{2k\hbar v_s/k_B T} x^4 N_x dx$$

Si $2k\hbar v_s/k_B T \gg 1$, l'intégrale peut être étendue et une fois de plus approchée par une intégrale de Bose en tant que produit d'une fonction de Riemann ζ et d'une fonction Γ :

$$\frac{1}{\tau(k)}=\frac{A^2 V}{2\pi\hbar^2 v_F k^2}\left(\frac{k_B T}{\hbar v_s}\right)^5 \zeta(5)\Gamma(5) \quad \Rightarrow \quad \tau(E_k)=\frac{2\pi(\hbar v_s)^5}{v_F A^2 V (k_B T)^3 \zeta(5)\Gamma(5)}\left(\frac{E_k}{k_B T}\right)^2 \qquad (21)$$

Si $2k\hbar v_s/k_BT \ll 1$, le facteur de Bose peut être étendu comme $N_x \approx 1/x$ et l'intégrale mène au temps de relaxation suivant :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{2A^2Vk^2}{\pi\hbar^2 v_F}\left(\frac{k_BT}{\hbar v_s}\right) \quad \Rightarrow \quad \tau(E_k) = \frac{\pi\hbar^4 v_F^3}{2A^2V E_k^2}\left(\frac{\hbar v_s}{k_BT}\right) = \frac{\pi\hbar^3 v_F v_s}{2A^2V^{1/3}k_BT}\left(\frac{E_k}{\hbar v_F/V^{1/3}}\right)^{-2} \qquad (22)$$

Il est à noter qu'en raison des phonons tridimensionnels considérés, on retrouve ici la même dépendance en température que pour la loi de Bloch. Dans le graphène par exemple, il a été montré que des calculs similaires donnent un comportement T^4 à basse température dû aux phonons bidimensionnels avec la même dépendance énergétique pour le temps de relaxation.[152] En régime haute température, on retrouve une dépendance linéaire de l'énergie due aux phonons bidimensionnels et donc de nouveau une variation linéaire en température.

3.6 Relation entre coefficient Seebeck et conductivité électrique dans le cas d'un transport assuré par des fermions de Dirac

3.6.1 Densité d'états des Fermions de Dirac

Cette section présente l'influence de la relation de dispersion d'énergie des quasi-particules lorsque ces porteurs de charge sont relativistes comme c'est le cas ici pour des fermions de Dirac. Le plus célèbre exemple de matériau de Dirac est le graphène, consistant en une unique couche d'atomes de carbone aux propriétés remarquables.[167] La structure électronique du graphène est caractérisée par la présence de bandes formant des cônes d'énergie joints par leurs sommets comme représenté figure 5.13 de droite. À l'état non dopé, le niveau de Fermi se situe à l'intersection des cônes de Dirac faisant du graphène un semi-métal bidimensionnel.[166] La relation de dispersion proche du niveau de Fermi reste linéaire jusqu'à environ 1 eV, ce qui implique que les excitations électroniques se comportent comme des fermions de Dirac, c'est-à-dire comme des quasi-particules pseudo-relativistes sans masse.[168] Par conséquent, la relation de dispersion d'énergie vaut $E_k = v_F\hbar k$ et la vélocité des fermions de Dirac est constante et égale à la vitesse de Fermi v_F , donc l'exposant $\nu = 0$. En revanche, pour des fermions libres D-dimensionnels non relativistes, l'énergie est quadratique et $v_{x,E}^2(E) = v_F^2/D\ (E/E_F)$, à savoir $\nu = 1$.

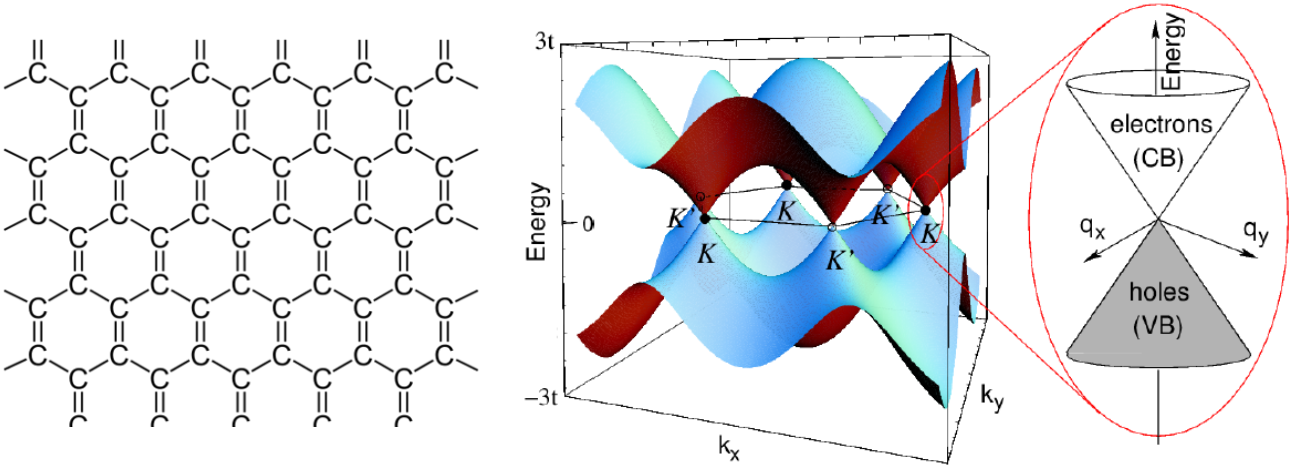


FIG. 5.13 : *Structure chimique du graphène (à gauche). Structure électronique du graphène où les K et K' notifient les points de Dirac auxquels se joignent les cônes de Dirac (à droite).*[172]

De manière à pouvoir discuter encore du sens physique de l'exposant s liant le coefficient Seebeck à la conductivité électrique, il est nécessaire de préciser la densité d'états des fermions de Dirac. En considérant une dégénérescence de spin de 2 sans "dégénérescence de vallée"[166], la densité d'états est déclinée ci-dessous en fonction de la dimensionnalité D des quasi-particules.

$$g_{1D}(E)=\frac{2}{\pi\hbar v_F} \qquad g_{2D}(E)=\frac{E}{\pi(\hbar v_F)^2} \qquad g_{3D}(E)=\frac{E^2}{\pi^2(\hbar v_F)^3}$$

On retrouve ici la densité d'états 2D du graphène avec sa dépendance linéaire en énergie mais sans le facteur "2" habituel provenant de sa "dégénérescence de vallée." La densité d'états peut être reformulée en introduisant la densité D-dimensionnelle des fermions de Dirac n_D et l'énergie de Fermi E_F. Cela permet une forme plus compacte de la densité d'états des fermions de Dirac $g_D^{Df}(E)$ qui peut être plus facilement comparée à la densité d'états de fermions libres non relativistes $g_D^{nrf}(E)$.

$$g_D^{Df}(E)=D\frac{n_D}{E_F}\left(\frac{E}{E_F}\right)^{D-1} \qquad g_D^{nrf}(E)=\frac{D}{2}\frac{n_D}{E_F}\left(\frac{E}{E_F}\right)^{\frac{D}{2}-1} \tag{23}$$

Selon ces relations, la densité d'états peut être écrite $g(E)=g_{E_F}(E/E_F)^{\gamma}$ avec l'exposant γ égale à (D-1) pour des fermions de Dirac ou à (D/2-1) pour des fermions non relativistes. Il en résulte que dans ce dernier cas on obtient un exposant $s=\theta+3/2$ tandis que l'on obtient $s=\theta+2$ pour les fermions de Dirac tridimensionnels.

3.6.2 Relation $\alpha\propto\sigma^{-1/s}$

Avant de discuter de la relation $\alpha\propto\sigma^{-1/s}$, il est nécessaire de rappeler que l'exposant s résulte de la somme de la dépendance en énergie du temps de relaxation, de la vélocité des quasi-particules, et de la densité d'états tel que $s=\theta+v+\gamma$.

$$\tau(E)=\tau_0\ (E/E_\tau)^{\theta} \qquad v_x^2(E)=v_0^2\ (E/E_v)^{v} \qquad g(E)=g_0\ (E/E_g)^{\gamma}$$

Il a été montré que dans le cas des électrons conventionnels, l'exposant de vélocité $v=1$ en raison de la dépendance quadratique en énergie et l'exposant de la densité d'états en trois dimensions $\gamma=½$ pour des électrons libres. Considérant les mécanismes de diffusion connus, il a été indiqué que l'exposant du temps de relaxation d'une diffusion *via* des impuretés ionisées non écrantées $\theta=3/2$ justifie la valeur d'ajustement du paramètre $s=3$. On remarque toutefois que ce dernier est en désaccord avec la plupart des résultats expérimentaux[28,125,150] comme on le voit figure 5.10 où l'ajustement pour $s=4$ est plus fidèle aux comportements observés. Il convient en outre de mentionner que l'ajustement relatif à $s=3$ ne peut être justifié que pour une diffusion des charges par phonons acoustiques dans le régime basse température, c'est-à-dire pour une température inférieure à la température de Debye qui est usuellement bien en deçà de la température ambiante dans les systèmes considérés ; invalidant donc cette interprétation pour des résultats se basant sur des mesures effectuées à 300 K.

Les calculs semi-classiques du temps de relaxation des fermions de Dirac diffusés par des impuretés ionisées écrantées ou non écrantées ou encore des phonons acoustiques, dans les régimes basse et haute températures conduisent à des exposants θ différents de ceux obtenus pour des fermions non relativistes. Des calculs similaires concernant la diffusion par phonons acoustiques

ont été effectués pour le graphène bidimensionnel.[166] Ici, les divers exposants déduits et regroupés dans le tableau 5.2 montrent que la loi d'interdépendance expérimentale entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$ est valable dans le cas d'un transport assuré par des fermions de Dirac tridimensionnels, c'est-à-dire des fermions de Dirac dont la densité d'états est parabolique, diffusés par des impuretés ionisés non écrantées. Il a récemment été montré dans des semi-conducteurs organiques présentant un transport par sauts de charge (du type *Mott's Variable Range Hopping*) dont la densité d'états se présente sous la forme d'une gaussienne formée par du piégeage de Coulomb causé par des dopants ionisés, peut reproduire approximativement une telle loi de puissance entre 10^{-3} et 10^{-1} S.cm^{-1}. Cette modélisation est représentée figure 5.14 ci-dessous. Alors qu'un tel modèle ne vaut que dans un régime de faible conductivité électrique restreint à la présence de charges localisées, l'analyse proposée dans ce chapitre permet de justifier la relation $\alpha \propto \sigma^{-1/s}$ sans aucune contrainte de régime de conductivité électrique et demeurant valide jusqu'au-delà de $\sigma = 10^5\ S.cm^{-1}$ comme le montre la figure 5.10.

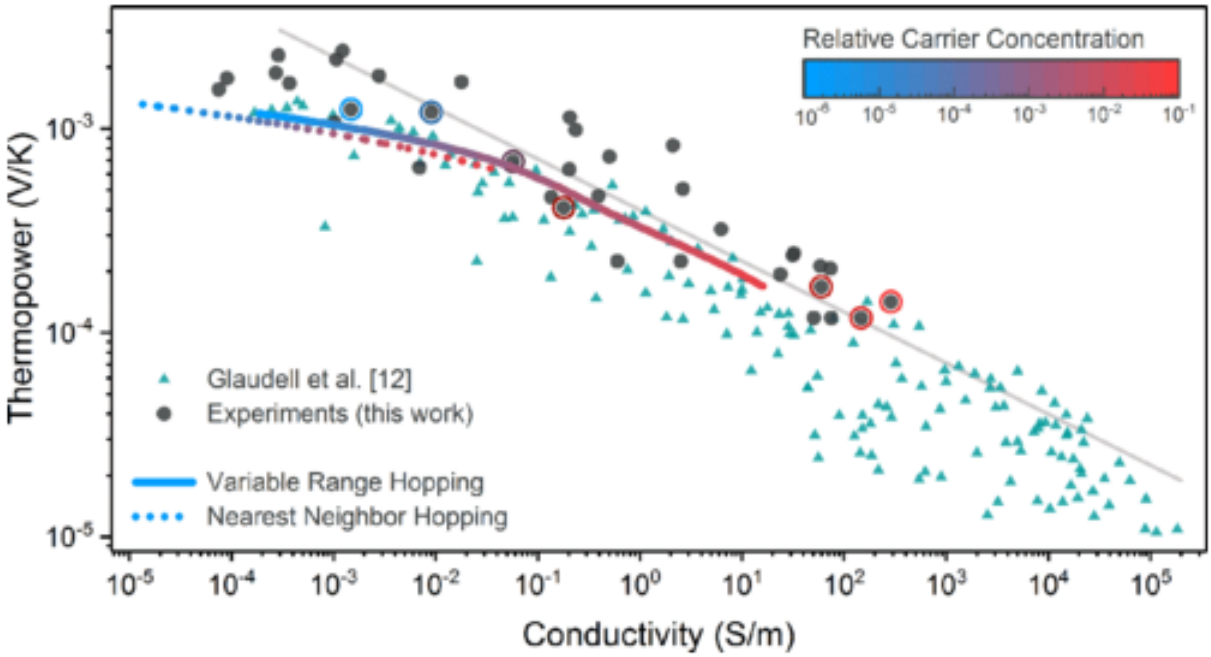


FIG. *5.14* : *Interdépendance du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique à température ambiante. Modélisation selon un mécanisme de Mott's Variable Range Hopping entre 10^{-3} et 10^{-1} S.cm^{-1} pour divers semi-conducteurs organiques tirée de M. Kemerink et al. Phys. Rev. B, 96, 241202 (2017).*

Les différents exposants discutés précédemment ainsi que les conditions qui permettent leur manifestation en transport de charges sont résumés dans le tableau 5.2 ci-après.

Quasi-particules	Centres de diffusion	τ_0	E_τ	θ	$s=\theta+\gamma+\nu$ (D=3)
Fermions non relativistes $E_k=\hbar^2k^2/2m$ $\nu=1$ $\gamma=D/2-1$	Impuretés non écrantées	$\frac{a_i/\sqrt{E_i/2m}}{2\pi\ln\left(\sin^{-1}(\theta_{min}/2)\right)}$	$E_i=\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_d a_i}$	3/2	3
	Impuretés écrantées	$\frac{a_i/(\hbar k_0/m)}{4\pi}\left(\frac{\hbar^2k_0^2}{2mE_i}\right)^2$	$\hbar^2k_0^2/2m$	-1/2	1
	Phonons à basse température $\frac{2k\hbar v_s}{k_BT}\gg 1$	$\frac{2\pi(\hbar v_s)^5}{\zeta(5)\Gamma(5)}\frac{\sqrt{2m/k_BT}}{VA^2(k_BT)^3}$	k_BT	3/2	3
	Phonons à haute température $\frac{2k\hbar v_s}{k_BT}\ll 1$	$\frac{\pi\hbar^4(\hbar v_s/V^{1/3})^{1/2}}{2\sqrt{2}A^2V^{2/3}m^{3/2}k_BT}$	$\hbar v_s/V^{1/3}$	-1/2	1
Fermions de Dirac $E_k=v_F\hbar k$ $\nu=0$ $\gamma=D-1$	Impuretés non écrantées	$\frac{a_i/v_F}{4\pi\ln\left(\sin^{-1}(\theta_{min}/2)\right)}$	$E_i=\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_d a_i}$	2	4
	Impuretés écrantées	$\frac{a_i/v_F}{16\pi}\left(\frac{v_F\hbar k_0}{E_i}\right)^2$	$v_F\hbar k_0$	-2	0
	Phonons à basse température $\frac{2k\hbar v_s}{k_BT}\gg 1$	$\frac{2\pi(\hbar v_s)^5}{v_FA^2V(k_BT)^3\zeta(5)\Gamma(5)}$	k_BT	2	4
	Phonons à haute température $\frac{2k\hbar v_s}{k_BT}\ll 1$	$\frac{\pi\hbar^3v_Fv_s}{2A^2V^{1/3}k_BT}$	$\hbar v_F/V^{1/3}$	-2	0

TAB. *5.2 : Récapitulatif des différents paramètres des temps de relaxation calculés, y compris les exposants de l'interdépendance liant coefficient Seebeck et conductivité électrique inférés s pour les fermions non relativistes et les fermions de Dirac. On remarque que t_0 et E_t ne sont pas définis indépendamment.*

Comme indiqué dans le tableau 5.2 ci-dessus, la loi d'échelle expérimentale résultant de l'interdépendance entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique ($\alpha\propto\sigma^{-1/4}$ en régime dégénéré), illustrée figure 5.10, est respectée avec les fermions de Dirac (dans une configuration 3D ou à densité d'états parabolique) diffusés soit par des impuretés non écrantées, soit par des phonons dans un régime basse température. Les mesures étant réalisées à 300 K dans le cas présent, il s'agira donc ici d'un transport assuré par des fermions de Dirac diffusés par des impuretés non écrantées.

3.7 Performances thermoélectriques à 300 K

Comme énoncé dans le premier chapitre, la performance thermoélectrique est très généralement quantifiée par une grandeur adimensionnelle appelée le facteur de mérite $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, avec la conductivité thermique κ. Une autre façon d'évaluer cette performance serait de considérer le facteur de puissance, à savoir $\alpha^2 \sigma$, ou plus utilement un facteur de puissance thermique $\alpha^2 \sigma T$ ayant la même unité que la conductivité thermique représenté figure 5.15 pour le PEDOT-Tos étudié ici et trois sources bibliographiques externes. Puisque κ est de l'ordre de 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans la plupart des polymères conjugués, ou plus fréquemment $\kappa \approx 0.5\, W\, m^{-1} K^{-1}$, le facteur de puissance thermique est donc quantitativement représentatif du facteur de mérite ZT tant que κ reste de l'ordre de grandeur de l'unité.

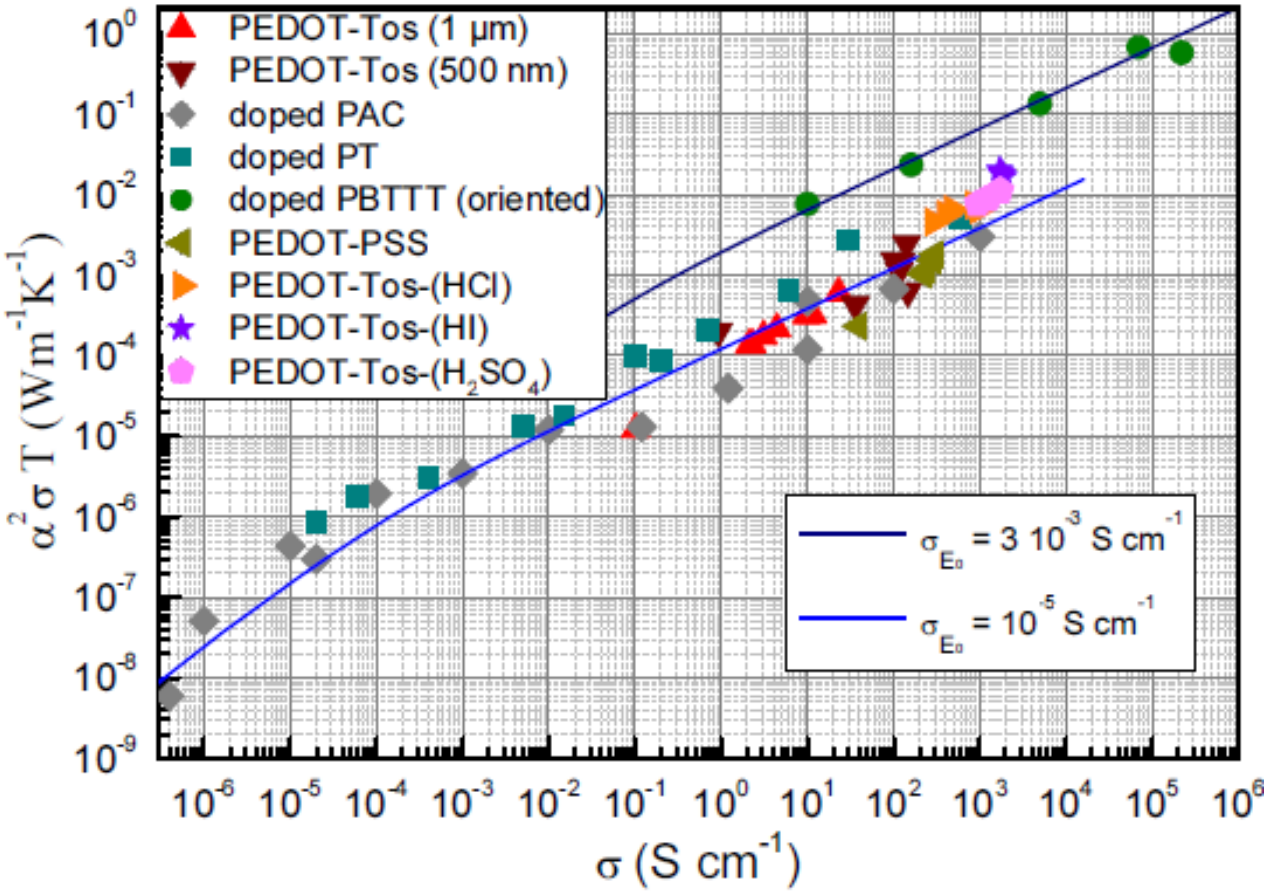


FIG. *5.15 : Facteur de puissance thermique en fonction de la conductivité électrique à 300 K. Les courbes représentent la loi d'échelle* $\alpha^2 \sigma T \propto \sigma^{1/2}$ *en régime dégénéré.*[148,149,150]

En tenant compte de l'équation (7), le facteur de puissance thermique peut être lié à la conductivité électrique ou encore au potentiel chimique réduit :

$$\alpha^2 \sigma T = \left(\frac{k_B}{q} \frac{\pi^2}{3} s \right)^2 \left(\frac{\sigma}{\sigma_{E_0}} \right)^{1-2/s} \sigma_{E_0} T = \left(\frac{k_B}{q} \frac{\pi^2}{3} s \right)^2 (\tilde{\mu})^{s-2} \sigma_{E_0} T$$

Ainsi, cette dernière relation démontre que le facteur de puissance thermique doit s'échelonner avec la conductivité électrique *via* un exposant ½ dû à $s = 4$, comme observé expérimentalement sur la figure 5.15 sur plusieurs ordres de grandeur. Il est à noter que le facteur de puissance thermique augmente considérablement dans les polymères conducteurs orientés en

approchant 1 $W.m^{-1}K^{-1}$. Cela rend la connaissance de la conductivité thermique dans de tels échantillons hautement souhaitable afin de mieux identifier leur performance thermoélectrique.

3.8 Existence des fermions de Dirac dans les polymères conjugués

Les calculs de structure de bande représentés figure 5.16 de gauche ont été effectués dans le PEDOT-Tos cristallin par E.-G. Kim et J.-L. Brédas[124] utilisant l'approximation *GGA-DFT* pour une structure cristalline optimisée inscrite dans un groupe d'espace $Pmn2_1$. Ces auteurs ont trouvé une forte réduction de la bande interdite engendrée par le dopage au tosylate et une structure de bande métallique avec des caractéristiques quasi-bidimensionnelles liées aux couches de PEDOT démontrant des états fermioniques dégénérés. Cela légitime le choix du paramètre $s=4$ en régime dégénéré. De plus, la structure de bandes présente deux branches dispersives traversant le niveau de Fermi avec un comportement linéaire (cadres verts). Une telle caractéristique est en accord avec l'existence de fermions de Dirac en tant que quasi-particules de faible énergie dans ce composé à un niveau qualitatif, les particules pseudo-relativistes étant associées à une dépendance en k linéaire en énergie. De surcroît, des bandes en quasi-contact (cadres bleus) dont l'écart est extrêmement faible ont été obtenues d'après ces calculs parallèlement et perpendiculairement (à l'axe du *π-stacking*) aux chaînes de polymères ; observation en étroite analogie avec les cônes de Dirac. Néanmoins, en raison de la position simulée du dopant tosylate dans la structure, les auteurs suggèrent un comportement isolant dans l'axe perpendiculaire aux couches de PEDOT conduisant ainsi à un métal bidimensionnel. Comme cette dernière prédiction résulte principalement de la localisation et de l'orientation précise des ions tosylates qui ne sont pas vraiment étayées dans les données expérimentales,[122,124] le scénario d'un métal de Dirac 3D anisotrope est plausible et conforme à l'ajustement de la loi d'interdépendance entre coefficient Seebeck et conductivité électrique avec le paramètre $s=4$ donnant $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$. Par exemple, des fermions de Dirac en *bulk* comportant une très forte anisotropie hors-plan ont déjà été observés dans le semi-métal topologique Cd_3As_2.[169]

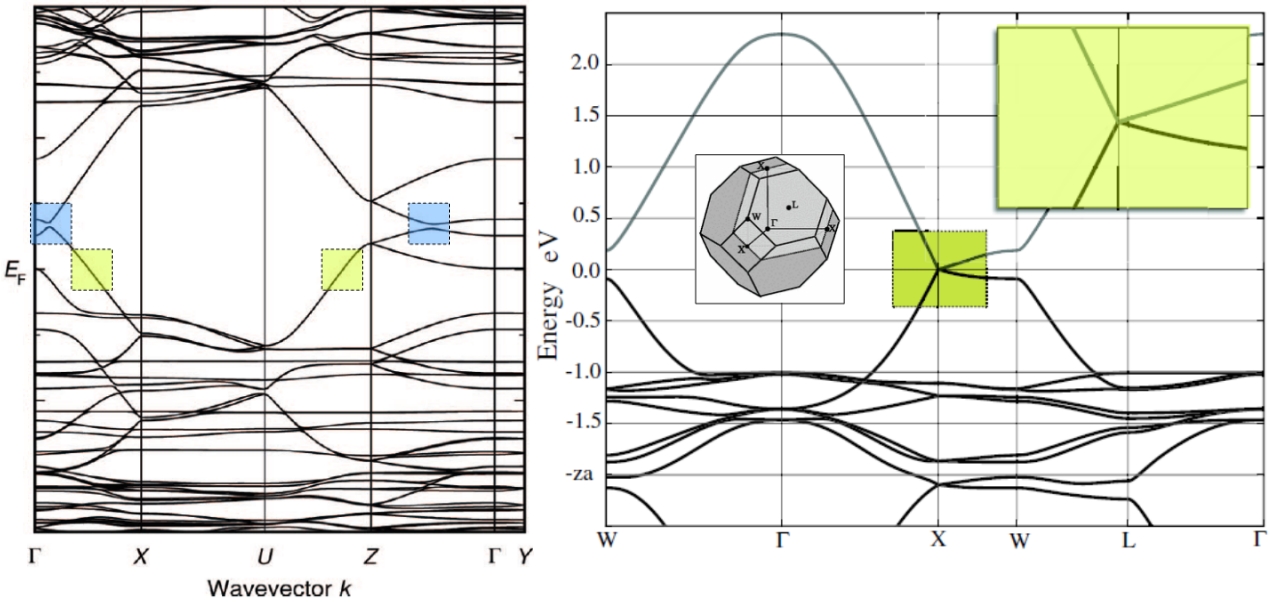


FIG. *5.16 : Structure de bande du PEDOT-Tos cristallin calculée en GGA-DFT[124] (à gauche) comparée à la structure de bande calculée de BiO_2 de b-cristobalite (à droite), qui présente trois points de Dirac au niveau de Fermi.*[153]

D'autre part, il a été théoriquement démontré que la physique pseudo-relativiste observée dans le graphène bidimensionnel pourrait être étendue à des matériaux à trois dimensions.[153] En se concentrant sur la réalisation du semi-métal de Dirac en 3D, ces auteurs ont montré que des groupes

d'espace spécifiques permettent la présence de points tridimensionnels de Dirac comme dégénérescences protégées par symétrie, à savoir avec des dispersions en k linéaires dans toutes les directions autour de ces points. Une classification des semi-métaux de Dirac 3D stables a également été proposée dans les systèmes ayant des symétries d'inversion temporelle, ou encore d'inversion et de rotation uni-axiale.[154]

Dans PEDOT-Tos, le groupe spatial proposé implique une forte anisotropie structurale qui devrait également se manifester par une forte anisotropie de la conductivité électrique contrairement à la plupart des résultats expérimentaux obtenus avec des polymères non orientés. Cela pose donc la question des symétries exactes dans ces composés et dans PEDOT-Tos en particulier afin de comprendre pleinement la raison pour laquelle une physique pseudo-relativiste rend compte de la relation entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique. Ces symétries apparaissent d'un intérêt fondamental afin d'éprouver les différents scénarios conduisant à des matériaux 3D décrits assez récemment.[155] Il conviendra pour éclairer ce point de déterminer la localisation et l'orientation précise des ions tosylates dans la structure cristalline du PEDOT-Tos. De nouveaux calculs en simulation numérique, des caractérisations structurales, des mesures de spectroscopie en lumière polarisée ou encore de la microscopie en champ proche effectuées sur des monocristaux pourraient permettre d'affirmer ou d'infirmer ces hypothèses et révéler les propriétés intrinsèques du matériau.

4 Analyse du coefficient Seebeck

Il a été déduit des premières observations en température du comportement du coefficient Seebeck qu'une métallicité intrinsèque émane des propriétés de transport thermoélectrique du PEDOT-Tos. C'est donc naturellement qu'ici sera faite l'hypothèse de la présence d'un gaz d'électrons dégénérés. Il est alors aisé de remonter à l'énergie du niveau de Fermi ainsi qu'à la température de Fermi des matériaux à partir de l'expression (6) en considérant un facteur $s=4$ d'après l'analyse précédemment développée. En régime dégénéré, le potentiel chimique réduit s'exprime donc comme suit :

$$\tilde{\mu}/k_B = \frac{k_B}{q}\frac{\pi^2}{3}s\frac{T}{\alpha} \quad \text{où} \quad \tilde{\mu} = E_F/k_B T \quad \text{et la température de Fermi vaut} \quad T_F = E_F/k_B$$

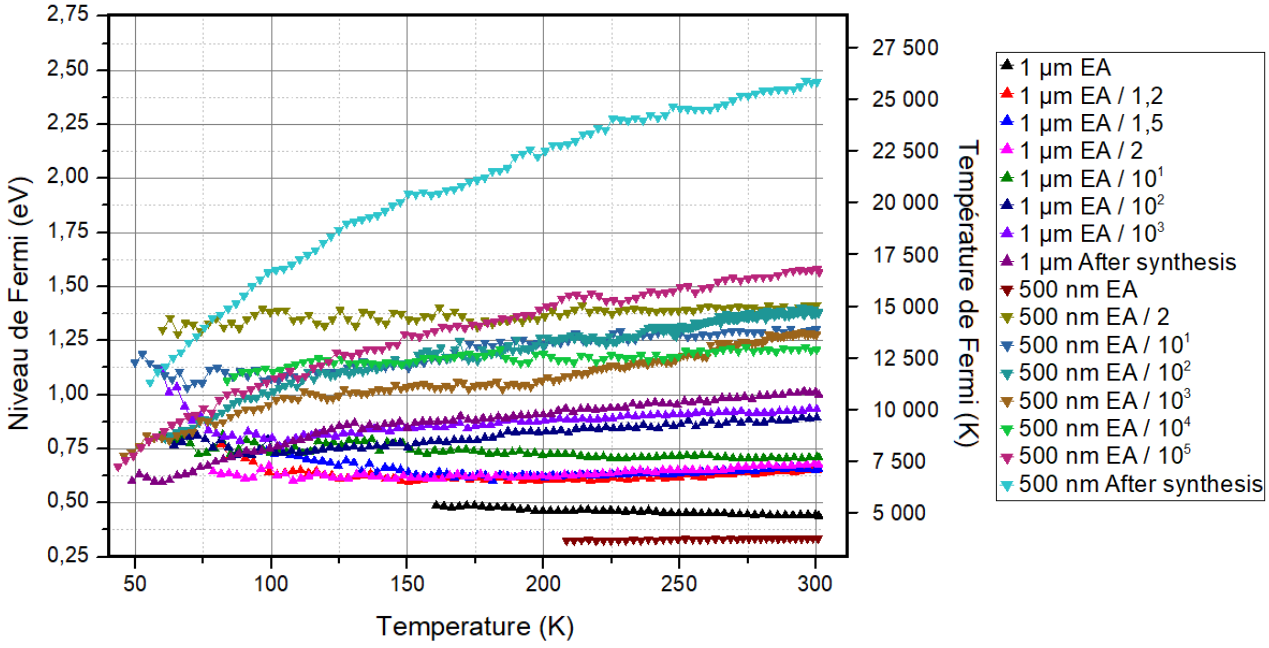


FIG. *5.17 : Dépendance en température sous 10^{-8} bar du niveau et de la température de Fermi.*

On note sur la figure 5.17 une certaine constance de l'énergie du niveau de Fermi en température. L'ordre de grandeur de la température de Fermi pour l'intégralité des échantillons de PEDOT-Tos est très nettement supérieure à 300 K, température à laquelle est soumis le matériau. Cela coïncide évidemment avec la dégénérescence quantique d'un tel gaz d'électrons et qui donc requiert l'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac. Il est intéressant de préciser de manière plus générale que dans ce modèle des électrons libres, la densité électronique détermine toutes les propriétés électroniques et mécaniques du matériau. Enfin, les conclusions tirées valident l'hypothèse du régime dégénéré et consolident le raisonnement développé dans l'analyse antérieure.

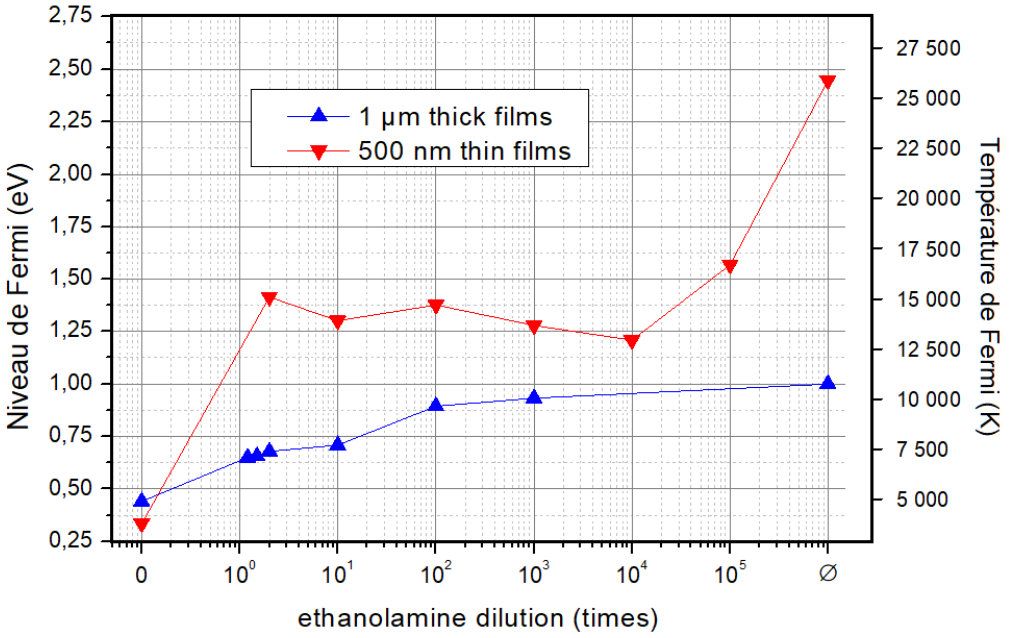


FIG. *5.18 : Dépendance en dopage du niveau et de la température de Fermi à 300 K sous 10^{-8} bar.*

On remarque sur la figure 5.18 le même effet du dopage sur les deux familles d'échantillons de PEDOT-Tos, à savoir que l'augmentation du taux d'oxydation entraîne une hausse du niveau de Fermi et nécessairement un accroissement de la température de Fermi. Cette analyse est en accord avec les premières observations développées partie 5.2.

5 Analyse de la conductivité électrique

Afin de poursuivre l'analyse des mesures dans le cadre d'une interprétation des comportements thermoélectriques en régime dégénéré, il convient d'investiguer le transport électrique en température selon l'équation (5) rappelée ci-dessous :

$$\sigma = \sigma_{E_0}(\tilde{\mu})^s \quad \Rightarrow \quad \tilde{\mu} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{E_0}}\right)^{1/s}$$

Comme il l'a été évoqué dans la section 3, σ_{E_0} dépend de la température. L'interprétation de cette fonction de transport microscopique a été résumée par J. J. Urban[73] : elle contient la dépendance en température du comportement des porteurs de charge. La grandeur σ_{E_0} représente la mobilité des porteurs et est liée à l'hétérogénéité W du matériau et à la connectivité γ des différentes zones conductrices de celui-ci telle que :

$$\sigma_{E_0} \propto \exp\left[-\left(\frac{W_\gamma}{k_B T}\right)^\gamma\right]$$

Intuitivement, on peut en effet imaginer que la conductivité électrique des polymères conjugués s'élèvera d'autant plus que les grains conducteurs cristallins seront imposants et intensément reliés à travers la matrice amorphe isolante par des chemins de percolation. La percolation est dépendante de la dimensionnalité du système, aspect contenu par la grandeur *γ*. Dans le modèle présenté par J. J. Urban[73], on remarque immédiatement les similitudes avec le modèle de sauts à portée variable développé par N. F. Mott où W_γ / k_B s'apparente à la température de localisation T_0 et l'exposant *γ* peut être identifié comme la dimensionnalité d'un système dont le transport électronique a lieu selon ce mode de *Mott's Variable Range Hopping* : $1/(d+1)$.

À partir des $\tilde{\mu}$ calculés précédemment, on peut tracer les fonctions de transport σ_{E_0} en température pour les différents échantillons caractérisés selon l'équation (5) $\sigma_{E_0} = \sigma / (\tilde{\mu} / k_B T)^s$ représentées figure 5.19 ci-dessous.

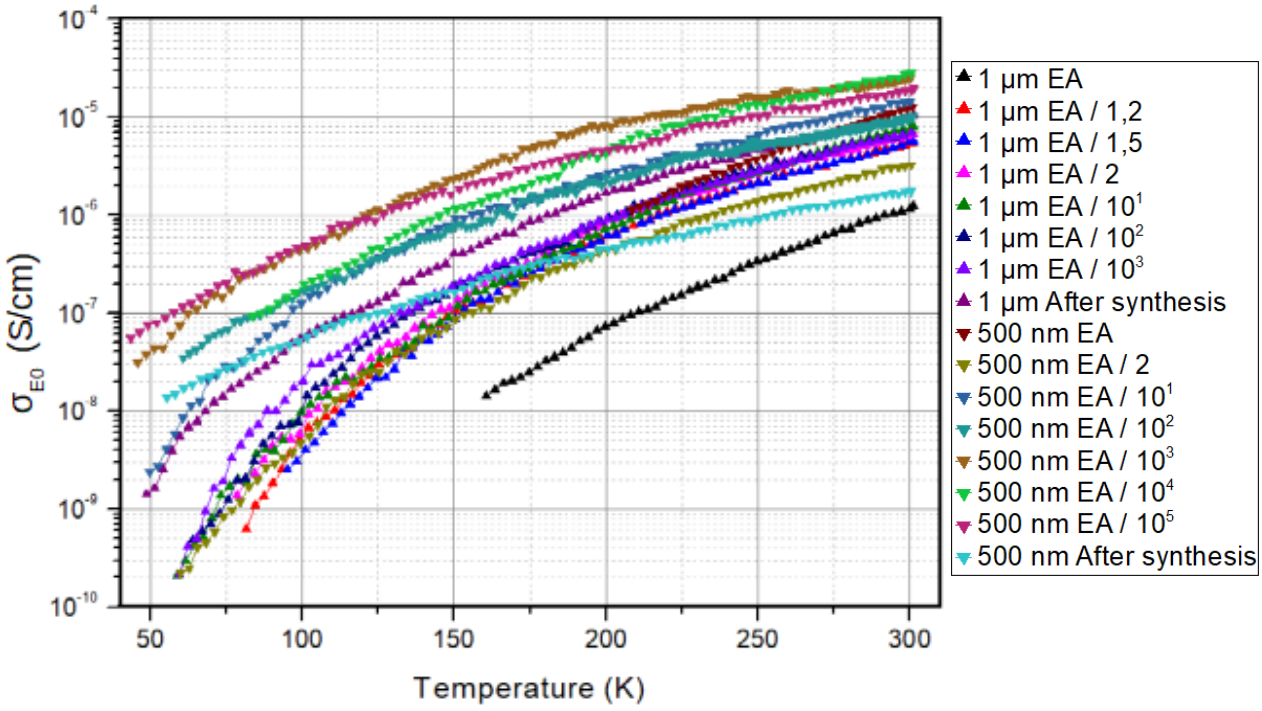


FIG. *5.19 : Dépendance en température de la fonction de transport* σ_{E_0} *sous* 10^{-8} *bar.*

Malgré une mince dispersion des valeurs à basse température, le tracé du logarithme de σ_{E_0} en fonction de $T^{-1/2}$ représenter figure 5.20 permet d'identifier un mécanisme de transport de charges du type sauts à portée variable unidimensionnelle (*Mott's Variable Range Hopping 1D*) ou encore un transport typique d'un métal granulaire dont le modèle possède exactement les mêmes caractéristiques telles que :

$$\sigma_{E_0} \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/(d+1)}\right]$$

où d=1 pour le cas ici du *Mott's Variable Range Hopping* unidimensionnel ou bien du métal granulaire.

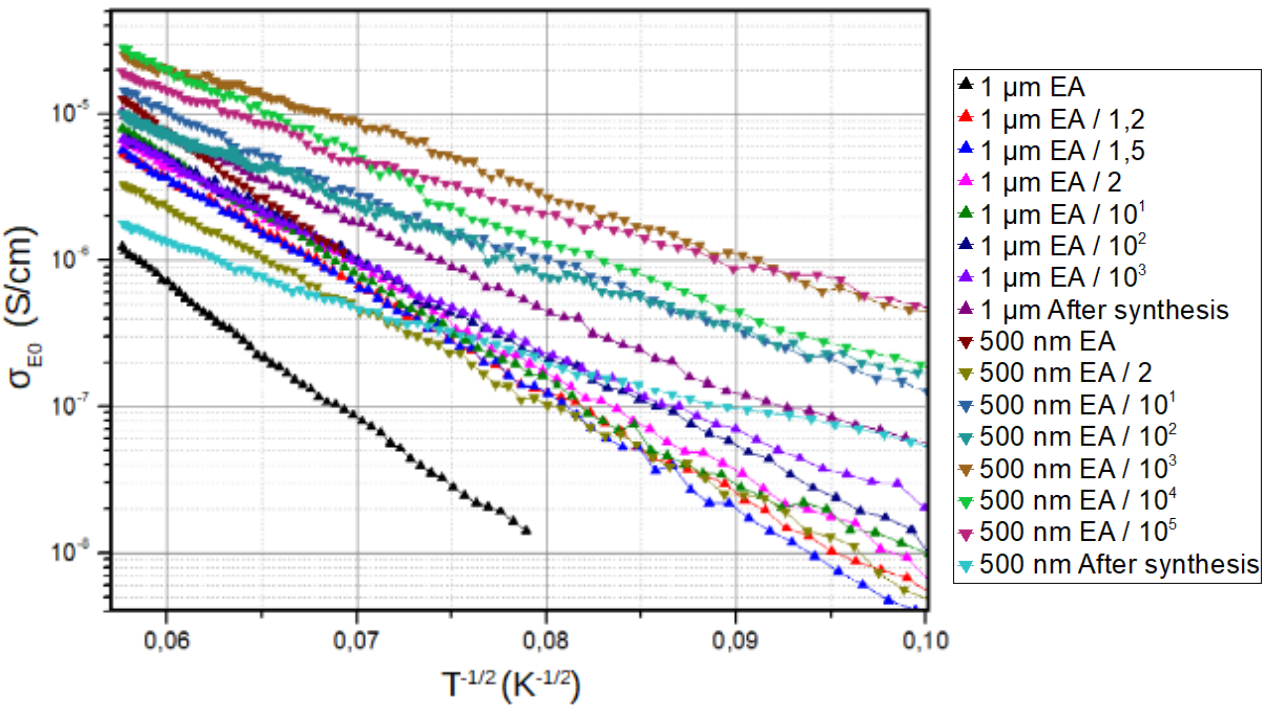


FIG. *5.20 : Dépendance en $T^{-1/2}$ du coefficient de transport σ_{E_0} sous 10^{-8} bar.*

On peut alors considérer que le PEDOT-Tos manifeste ici un transport électrique de type métal granulaire dont les températures de localisation T_0 représentées figure 5.21 de gauche sont de plusieurs milliers de Kelvin. Plus exactement, ces températures de localisation avoisinent 45 000 K dans le cas d'un très faible dopage quelque soit l'épaisseur du film. La diminution de cette température lors de l'augmentation du dopage n'atteint en revanche pas la même asymptote selon les épaisseurs : un échantillon micrométrique mesuré après synthèse possède une température de localisation de 20 000 K alors que pour un échantillon de 500 nm d'épaisseur on relève $T_0 \approx 5\,000$ K. On remarque sur la figure 5.21 que cet écart des asymptotes en température de localisation entre les deux groupes d'échantillons persiste tant que le degré de déstructuration causé par l'éthanolamine reste négligeable devant le degré de cristallisation engendré par le processus de polymérisation. On note dans la situation représentée figure 5.21 de droite une anticorrélation parfaite entre l'intensité et la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction sortant à $2\theta = 6{,}5°$. Ces deux paramètres peuvent donc dans le cas présent rendre compte de la cristallinité du film mince caractérisé. On en déduit que l'évolution des températures de localisation en fonction du dopage semble être liée à l'évolution des pics de diffraction en fonction du dopage représentés figure 5.21 de droite et donc du degré de cristallinité du film (associée au dopage secondaire). Selon le modèle des métaux granulaires, une diminution de la température de localisation implique une augmentation de la taille des grains conducteurs et/ou une diminution de la distance inter-grains. L'observation en diffraction de rayons X de la destruction des grains cristallins (ou du moins d'un très fort abaissement de leur degré de cristallinité) par le traitement à l'éthanolamine est donc cohérente avec cette interprétation des mesures de transport électrique décrivant un métal granulaire dont la température de localisation T_0 augmente en dopage décroissant.

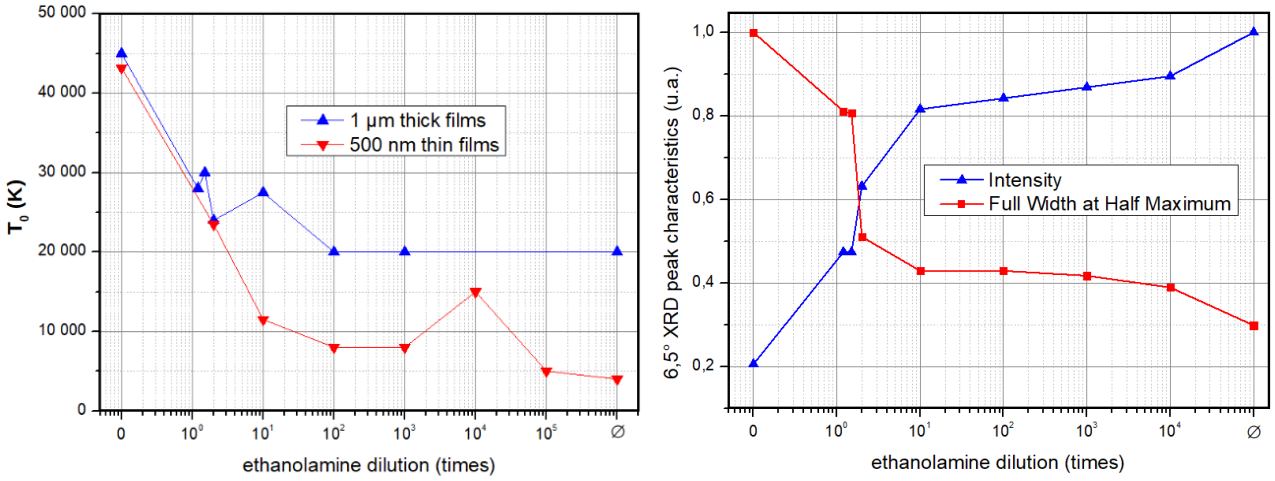


FIG. *5.21 : Dépendance en dopage de la température de localisation (ou température de Mott) à 300 K sous 10^{-8} bar (à gauche). Dépendance en dopage de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à 2θ = 6,5° (à droite).*

Le mécanisme de transport originellement masqué par une analyse d'approche standard des mesures de transport électrique réapparaît au terme de l'établissement de la loi de puissance liant le coefficient Seebeck à la conductivité électrique qui a permis d'identifier les fonctions microscopiques à l'œuvre dans les phénomènes de transport en vigueur. Le comportement intrinsèque des porteurs de charge ressort et permet d'avancer que le PEDOT-Tos se comporte comme un métal granulaire. Cette conclusion cohérente avec les caractérisations physico-chimiques et de microscopie de cette thèse est également en accord avec les observations réalisées en microscopie en champ proche par O. Bubnova *et al.*[64] démontrant la présence de grains cristallins dispersés dans une matrice amorphe. Des mesures de microscopie à effet tunnel pourraient mettre en lumière, si tel est le cas, que ces grains cristallins possèdent un comportement métallique et valideraient alors additionnellement le résultat présenté ici. Enfin, les mesures de transport électrique en température de O. Bubnova *et al.*[64] exhibant un comportement métallique du PEDOT-Tos à la structuration chimiquement optimisée soutiennent également ces résultats en imaginant dans ce cas de figure que le polymère conjugué est du côté métallique de son *crossover* en dopage.

La figure 5.22 de gauche représente d'une part l'interdépendance des grandeurs thermoélectriques rapportées par S. D. Kang et G. J. Snyder[91] en désaccord avec des interprétations des modèles du type bord de mobilité ou sauts à portée variable de Mott ou encore de transport par bande électronique étroite ; modèles représentés sur le même graphique. Conjointement est représentée cette même interdépendance pour des mesures réalisées sur le polyacétylène représentées sur le graphique figurant au-dessous. Les auteurs indiquent un ajustement du modèle $\alpha \propto \sigma^{-1/s}$ pour un coefficient $s=3$ et retiennent de l'évolution en température des valeurs de la fonction de transport σ_{E_0} une unique énergie d'activation $W_{½} \approx 1$ eV en dépit d'écarts de conductivité électrique de trois ordres de grandeurs entre les échantillons considérés. À titre de comparaison, le modèle *Mott's Variable Range Hopping* est éprouvé comme on le constate aussi sur la figure 5.22 de droite et renseigne de paramètres d'ajustement variant du simple au double entre les échantillons. L'unique énergie d'activation commune aux différentes mesures révèle qu'elle caractérise un aspect plus fondamental du mécanisme de transport. De plus, en rappelant l'équivalence entre les grandeurs fournies en début de section : $T_0 = W_\gamma / k_B$, on obtient des températures de localisation de l'ordre de 10 000 K, c'est-à-dire comprises dans la gamme de valeurs obtenues par l'étude des films de PEDOT-Tos sus-décrits. Cette observation souligne une fois encore l'universalité des mécanismes de transport révélés par cette approche malgré la nuance que représente ici l'ajustement de la loi d'interdépendance $\alpha \propto \sigma^{-1/s}$ pour un coefficient $s=4$.

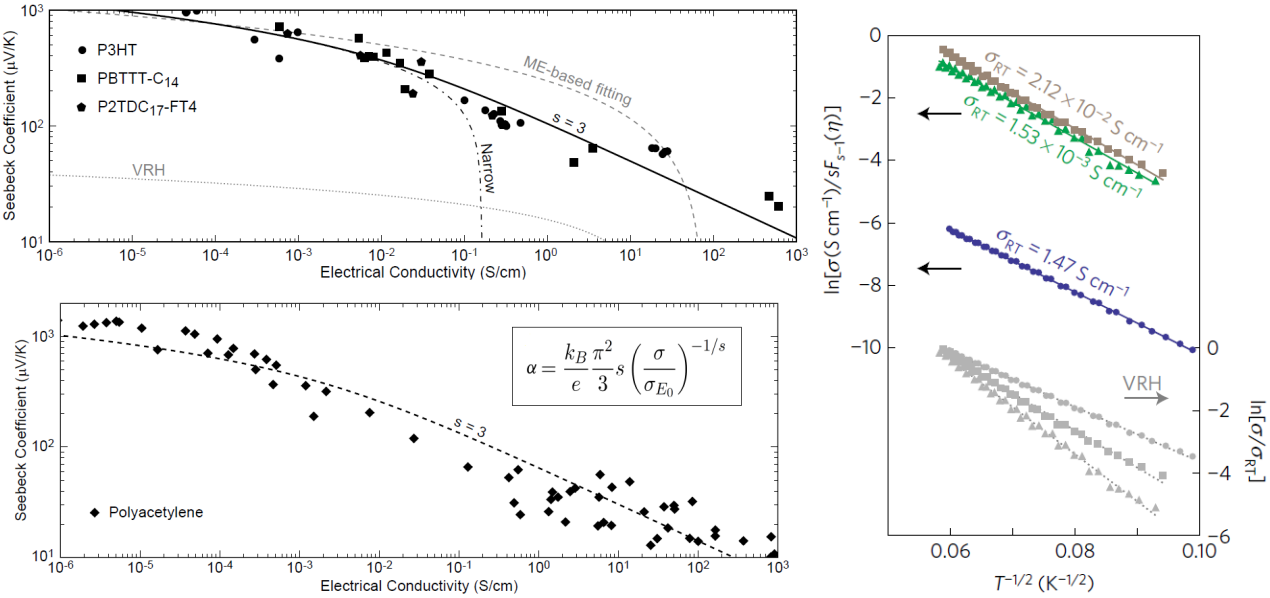


FIG. *5.22 : Coefficient Seebeck en fonction de la conductivité électrique de quatre polymères conjugués comprenant le polyacétylène*[156] *le P3HT, le C_{12}-PBTTT et le P2TDC$_{17}$-FT4 (à gauche). Analyse de la dépendance en $T^{-1/2}$ de la fonction de transport σ_{E_0} de polyacétylène (à droite).*[91]

6 Performances thermoélectriques en température

On rappelle encore que les performances thermoélectriques des matériaux sont évaluées à travers le facteur de mérite adimensionnel ZT. En l'absence de connaissance de la conductivité thermique des matériaux, on peut opter pour une évaluation des performances à travers le facteur de puissance thermique. Ce dernier est représenté pour les seize échantillons étudiés de 50 à 300 K figure 5.23 ci-dessous.

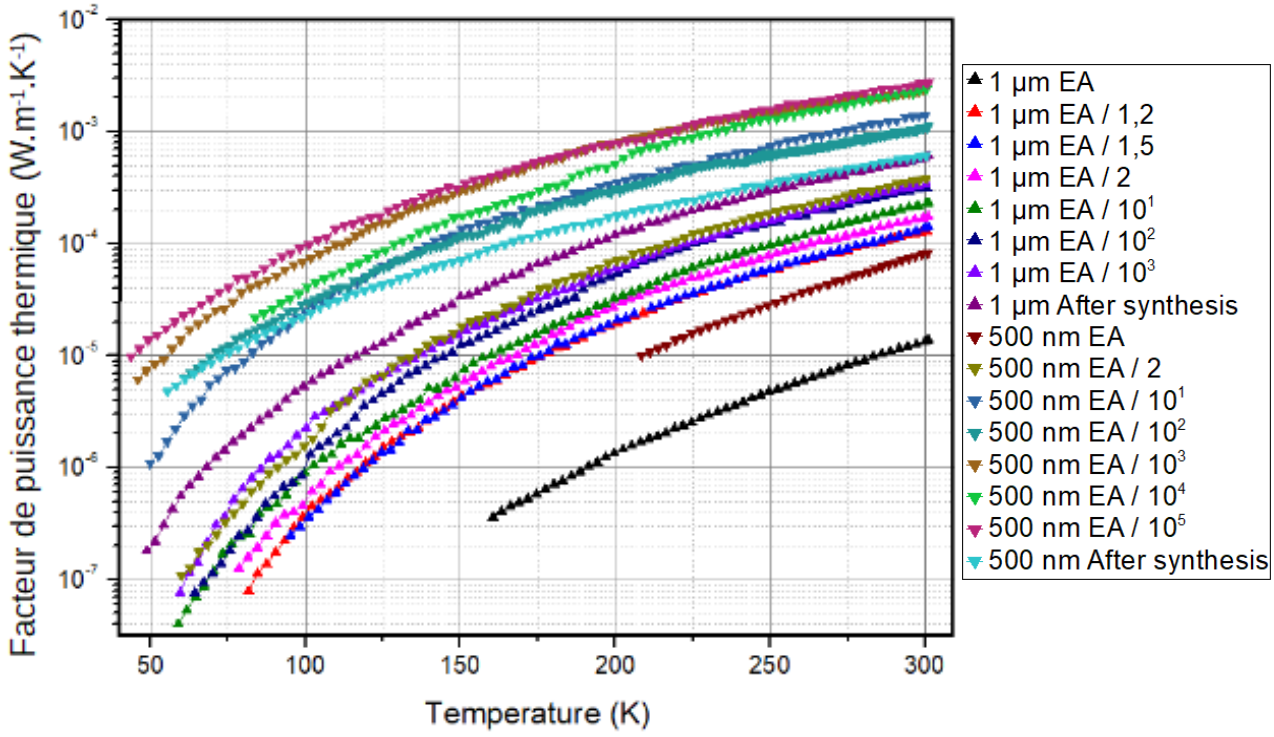


FIG. *5.23 : Dépendance en température du facteur de puissance thermique sous 10^{-8} bar.*

La dépendance en température du facteur de puissance thermique représentée figure 5.23, directement représentatif du facteur de mérite, indique que les meilleures performances sont observables à température ambiante et dopage élevé. En faisant l'hypothèse d'une conductivité thermique de l'ordre de 0,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$, les meilleurs ZT obtenus environnent 10^{-2}. Toutefois, les valeurs obtenues ne rendent pas envisageable l'exploitation de tels matériaux dans le développement industriel de dispositifs thermoélectriques. En cause, le coefficient Seebeck bien plus faible que celui promis par les méthodes de synthèses décrites dans la littérature.[7] Comme il l'a été évoqué à plusieurs reprises, cet écart peut résider dans une différence fondamentale de microstructuration extrêmement sensible aux paramètres initiaux de conception des films minces ou encore de la nature du substrat pouvant interagir avec le matériau déposé en réalisant un dopage par interfaçage. En outre, les conditions de stockage modulent le vieillissement du matériau et peuvent considérablement affecter ses propriétés comme cela a été démontré dans le chapitre 4.

7 Conclusion

Les mesures thermoélectriques réalisées sur les différents films de PEDOT-Tos rendent tout d'abord comptent d'une dépendance en température de la conductivité électrique de nature isolante alors que le coefficient Seebeck suit un comportement reflétant une métallicité intrinsèque. Les premières analyses classiques de ces grandeurs ne permettent d'identifier distinctement aucun des modèles de conduction qui expliquent usuellement les phénomènes de transport dans ces matériaux. Cependant, l'observation d'une loi d'interdépendance liant le coefficient Seebeck à la conductivité électrique déjà notifiée dans la littérature a permis à travers l'identification des variables y intervenants de présupposer un transport assuré par des fermions de Dirac diffusés par des impuretés non écrantées dans une structure tridimensionnelle ou dont les densités d'états suivent une distribution parabolique. L'existence de telles particules dans le PEDOT-Tos est vraisemblable si l'on considère les conclusions fournies par des études en *DFT*[124] exhibant une structure de bande composée de branches dispersives traversant le niveau de Fermi en suivant un comportement linéaire. De plus, il a récemment été démontré que la physique pseudo-relativiste observée dans le graphène bidimensionnel peut être étendue aux matériaux tridimensionnels comme semble en être le PEDOT-Tos malgré une structuration fortement anisotrope ; suggérant une organisation bidimensionnelle en dépit de l'absence d'une telle observation dans les résultats expérimentaux ici présentés. La nouvelle approche des mesures de transport permise par cette découverte rend compte d'un comportement de type métal granulaire du PEDOT-Tos en film dont l'évolution des variables est cohérente avec les caractérisations physico-chimiques, y compris les observations en microscopie réalisées durant cette thèse et d'autres répertoriées dans la littérature. En l'occurrence d'après ce modèle de métal granulaire originellement masqué par une analyse d'approche standard, la diminution de la température de localisation en dopage croissant traduit l'augmentation de la taille des grains conducteurs cristallins. L'abaissement du degré de cristallinité des films lors de traitements réducteurs diminuant le dopage est effectivement en accord total avec cette déduction.

En faisant l'hypothèse raisonnable d'une conductivité thermique du PEDOT-Tos de l'ordre de 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$, on obtiendrait un facteur de mérite à température ambiante de 10^{-2} pour les meilleurs films minces. Les performances thermoélectriques des échantillons confectionnés lors de cette thèse n'atteignent donc pas les records toujours inégalés de films minces de PEDOT-Tos possiblement en raison de configurations morphologiques exceptionnelles à réunir pour y parvenir ou d'autres hypothèses précédemment évoquées excluant de telles propriétés intrinsèques du polymère. Toutefois, une surprenante universalité de l'interdépendance des propriétés de transport a été observée sur plusieurs ordres de grandeurs concernant les échantillons présentés dans ce chapitre et bien d'autres déjà référencés comme le polyacétylène, le polythiophène ou encore des dérivés de polythiénothiophène évoqués au chapitre 2 ; confirmant une cohérence sûre des résultats obtenus.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse traitant de la polymérisation et de caractérisations thermoélectriques du système PEDOT-Tos synthétisé en film mince (*spin-coating*) ont dévoilé ses propriétés de transport en fonction du dopage, de la température ainsi qu'une ébauche de son comportement en pression. L'investigation de l'influence des paramètres de polymérisation et des traitements physico-chimiques a permis de mettre en évidence l'impact du dopage primaire (taux d'oxydation) et du dopage secondaire (cristallinité, structuration, morphologie) sur la conductivité électrique et le coefficient Seebeck. Ces mesures, mises en perspective d'observations extérieures à ces études, ont ainsi mené au constat d'une universalité de l'interdépendance entre ces deux grandeurs dans les systèmes de polymères π-conjugués. L'analyse de la loi d'interdépendance liant conductivité électrique et coefficient Seebeck établie auparavant et présentement vérifiée propose un transport assuré par des fermions de Dirac. Il a été déduit que la présence de ces particules avérée par les mesures de transport est nécessairement conditionnée soit par une tridimensionnalité intrinsèque du matériau soit par des densités d'états de distribution parabolique. Cette conclusion appelle donc d'autres vérifications qui pourraient expliquer l'origine de ces quasi-particules pseudo-relativistes sans masse dans les polymères conjugués conducteurs parmi lesquelles la microscopie en champ proche ou encore la conductivité optique en lumière polarisée afin de sonder les propriétés physiques en fonction de l'orientation d'un monocristal de PEDOT-Tos et éprouver son anisotropie.

Les techniques de microscopie ont tout d'abord indiqué que le PEDOT-Tos en film possède une morphologie de type granulaire : des grains cristallins ou agrégats du matériau formant des sphérulites sont disséminés dans une matrice homogène de cristallinité moindre. La synthèse par polymérisation oxydante du PEDOT-Tos sous forme de film mince ou de poudre *bulk* a mis en évidence l'extrême sensibilité des paramètres qualificatifs de cette morphologie aux conditions de synthèse. La taille des grains ainsi que leur espacement réciproque à l'intérieur de la matrice amorphe sont tous deux d'ordre micrométrique et essentiellement conditionnés par l'hygrométrie et la température du milieu réactionnel. L'abaissement d'un de ces deux paramètres mène à une diminution de la taille des grains jusqu'à leur potentielle disparition ; la microscopie optique ne permettant pas un agrandissement jusqu'à l'échelle atomique qui pourrait avérer cette hypothèse. En outre, ces grains de tailles variables sont biréfringeants et composés d'une concaténation spatialement aléatoire de monocristaux nanométriques. Enfin, les caractérisations physico-chimiques (spectroscopie *UV-Vis-NIR*, infrarouge, Raman ou diffraction de rayons X) montrent que les films obtenus après synthèse sont très similaires sinon identiques quelque soit la morphologie : un taux d'oxydation des chaînes du PEDOT avoisinant 35 % et une organisation structurale orthorhombique appartenant au groupe d'espace $Pmn2_1$. L'étude structurale des films minces par diffraction de rayons X indique une organisation préférentielle des chaînes du polymère en *edge-on* au regard du substrat en accord avec les observations de la littérature de référence.[122] La caractérisation physique du PEDOT-Tos en film mince et en poudre *bulk* indique en revanche une forte dépendance des propriétés à la morphologie ; cette dernière étant liée à la température du mélange réactionnel ou encore à son hygrométrie. On observe alors une augmentation de la conductivité électrique du polymère de 10^{-2} à 600 $S.cm^{-1}$ pour un abaissement de la température du mélange réactionnel de 50 à -30°C. Tous les films de PEDOT-Tos ainsi obtenus après leur synthèse présentent un comportement isolant en température malgré un fort taux de porteurs de charges de l'ordre de 10^{28} m^{-3} estimé par mesures d'effet Hall. La réduction du PEDOT-Tos en voie liquide par immersion des films dans une solution d'éthanolamine engendre un abaissement de son taux d'oxydation (dopage primaire) ainsi qu'un abaissement de son taux de cristallinité (dopage secondaire), révélant ainsi leur convolution lors de traitements chimiques. La spectroscopie infrarouge montre que durant un dédopage, le tosylate est conservé dans la structure impérativement

par protonation sous forme d'acide paratoluènesulfonique. La spectroscopie *UV-Vis-NIR* indique une potentielle brisure des chaînes de PEDOT lors d'une exposition à des solutions réductrices très fortement concentrées. L'évolution de ces paramètres se traduit par un abaissement de la conductivité électrique et une augmentation du coefficient Seebeck. La totalité des films de PEDOT-Tos concernés par cette description présente un comportement isolant de la conductivité électrique en température dont aucun modèle ne permettait de déterminer l'origine par une approche classique. Le comportement du coefficient Seebeck en température est en revanche révélateur d'une métallicité intrinsèque. La suroxydation du PEDOT-Tos en voie liquide par immersion des films en solution aqueuse d'acide sulfurique engendre une augmentation de son taux d'oxydation (dopage primaire) ainsi qu'une augmentation de son taux de cristallinité (dopage secondaire), révélant une nouvelle fois la convolution de ces dopages dans ce système. L'évolution de ces paramètres se traduit par une augmentation de la conductivité électrique qui présente un comportement métallique à 300 K sous 1 bar. Un *crossover* métal-isolant apparaît lorsque la pression isostatique passe en deçà de quelques dizaines de millibars. Une réitération du procédé de suroxydation du PEDOT-Tos augmente encore son taux de dopage et lui permet de conserver un caractère métallique jusqu'à 10^{-8} bar, plus basse pression atteignable par la technique de cryopompage présentement employée. Dans ces conditions apparaît un nouveau *crossover* métal-isolant lorsque la température passe en deçà de 266 K. L'étude a également démontré la réversibilité totale des phénomènes de dopage et de dédopage sur le taux d'oxydation. La cristallinité affectée par les deux types de traitement chimique susmentionnés n'est en revanche que partiellement réversible : un film déstructuré par un traitement à l'éthanolamine ne retrouvant jamais un taux de cristallinité aussi élevé qu'à l'état initial. Un redopage par exposition à l'acide sulfurique ne permet en effet que de retrouver un taux de cristallinité intermédiaire. D'autre part, l'observation d'une baisse de la conductivité électrique suite à un séchage sous vide par voie thermique ($T < 120°C$) montre que l'hydratation du PEDOT-Tos a un rôle cardinal sur ses performances électriques. De plus, un recuit ($160°C > T > 140°C$) en atmosphère inerte augmente la cristallinité du PEDOT-Tos et pourrait donc potentiellement mener, après réhydratation à une amélioration de ses propriétés électriques et thermoélectriques au vu des conclusions tirées sur le rôle du dopage secondaire. Enfin, l'évolution du taux d'oxydation et de la conductivité électrique du PEDOT-Tos sous air comme sous vide en fonction du temps sur une large gamme thermique témoigne d'une lente stabilisation du matériau ainsi que d'une haute sensibilité de ses propriétés aux conditions environnementales.

Les études de morphologie ont souligné la formation d'un film constitué à l'échelle macroscopique de deux phases s'organisant selon un schéma de grains disséminés dans une matrice homogène. On retient une haute sensibilité de cette morphologie générée lors de la synthèse à la stœchiométrie des précurseurs, à la température du système tout au long du protocole de polymérisation ainsi qu'une influence conséquente de l'hygrométrie suggérant l'exclusivité de travaux futurs à une atmosphère finement contrôlée. En outre, la révélation des conséquences d'une exposition du PEDOT à l'éthanolamine associée à d'ultérieurs effets notoires de l'acide sulfurique propose une nouvelle dimension exploratoire de ses propriétés physiques mêlant indépendamment l'un de l'autre : taux d'oxydation et structuration qui étaient jusqu'alors étroitement liés.

La considération de l'influence de ces divers paramètres ainsi mis en lumière a permis d'établir une étude systématique du PEDOT-Tos en film sur une large gamme de dopage (~1 à 35%) dont le contrôle fût assuré par une exposition du polymère à différentes solutions d'éthanolamine. La morphologie granulaire, semblable à celle décrite dans la littérature de référence[64] a été sélectionnée afin d'assurer une comparaison viable des résultats. Les mesures de transport électrique et thermoélectrique réalisées de 300 à 7 K sous 10^{-8} bar révèlent la dichotomie que représente la coprésence d'une conductivité électrique de type isolant et d'un coefficient Seebeck de nature métallique. La loi d'interdépendance liant le coefficient Seebeck à la conductivité électrique

à 300 K selon $\alpha \propto \sigma^{-1/s}$ déjà notifiée dans la littérature a permis à travers l'identification des composantes de la variable $s = \theta + \gamma + \nu = 4$ de présupposer un transport assuré par des fermions de Dirac diffusés par des impuretés non écrantées dans une structure tridimensionnelle ou dont les densités d'états posséderaient des distributions paraboliques ; les grandeurs θ , γ et ν représentant respectivement les exposants du temps de relaxation, de la densité d'états et de la vitesse de propagation des porteurs de charge selon la description semi-classique des phénomènes de transport dans les solides. L'existence de fermions de Dirac dans le PEDOT-Tos est cohérente aux études en *DFT*[124] exhibant une structure de bandes électroniques composée de branches dispersives traversant linéairement le niveau de Fermi. De plus, il a récemment été démontré que la physique pseudo-relativiste observée dans le graphène bidimensionnel peut être étendue aux matériaux tridimensionnels comme pourrait en être le PEDOT au vu de sa structure cristalline malgré une configuration anisotrope qui reste à vérifier. Cette dernière suggérant une organisation bidimensionnelle malgré l'inexistence de telles observations dans les mesures de transport.

La nouvelle approche des mesures de transport permise par la révélation de l'existence des fermions de Dirac (associés à une structure tridimensionnelle ou à des densités d'états paraboliques) dans le matériau permet de réexprimer le potentiel chimique en fonction du coefficient Seebeck qui fournit alors la température de Fermi du PEDOT-Tos en fonction du dopage. Il ressort de l'analyse du coefficient Seebeck par cette méthode que l'augmentation du taux d'oxydation entraîne un accroissement de la température de Fermi valant *a minima* plusieurs milliers de Kelvin (et restant constante en température), bien supérieure à la température auquel est soumis le matériau. Cette caractéristique s'accorde à un régime de fermions dégénérés sous-jacent à la résolution de la loi d'interdépendance précédemment mentionnée. De la même façon, l'analyse de la dépendance en température de la conductivité électrique a permis d'exprimer la grandeur σ_{E_0} (représentant la mobilité des porteurs et étant liée à l'hétérogénéité du matériau ainsi qu'à la connectivité des différentes zones conductrices) obéissant à une loi de type $T^{-1/2}$ faisant ainsi rejaillir un transport de type métal granulaire originellement masqué par l'approche standard. D'après ce modèle de métal granulaire (analogue au *Mott's VRH 1D*), la diminution de la température de localisation en dopage croissant présentement observée traduit l'augmentation de la taille des grains conducteurs cristallins et/ou une diminution de la distance inter-grains (à travers un milieu isolant) en dopage et souligne l'intrication des deux dopages pourtant substantiellement discernables. L'abaissement du degré de cristallinité des films lors de traitements réducteurs diminuant le taux d'oxydation du PEDOT-Tos constaté par diffractions de rayons X est en accord total avec cette dernière déduction. En effet, l'évolution des paramètres du modèle métal granulaire en fonction du taux de dopage est cohérente avec les caractérisations physico-chimiques proposant conjointement un accroissement simultané du taux d'oxydation et du degré de cristallinité des films pour les traitements employés. De plus, ces conclusions sont conformes aux spéculations fondées sur des mesures en microscopie en champ proche exhibant des grains cristallins métalliques dispersés dans une matrice amorphe et isolante.[64] En définitive, le PEDOT-Tos est un métal de Dirac granulaire.

Enfin, la loi d'interdépendance liant les propriétés électriques et thermoélectriques observée sur plusieurs ordres de grandeurs et dans les deux régimes (dégénéré et non dégénéré) concernant les échantillons de poly(éthylènedioxythiophène) présentés dans cette thèse valent également pour le polyacétylène, le polythiophène ou encore un dérivé de polythiénothiophène. Ce constat rend compte de l'universalité comportementale des propriétés électriques et thermoélectriques des polymères conjugués sur les larges gammes sondées.

Les ébauches d'études systématiques initiées par les besoins de vérification de la reproductibilité des résultats ouvrent la voie aux études en pression isostatique de ces matériaux. En outre, l'exotisme d'une magnétorésistivité négative et les *crossovers* métal-isolant constatés en

dopage, en température et entrevue en pression *in extremis* suggère aussi la pertinence d'investigation en champ magnétique pouvant clarifier la nature de cette métallicité naissante aux forts dopages. Par delà la proposition de fermions de Dirac comme particules assurant le transport en vigueur dans les polymères conjugués, des caractérisations supplémentaires pouvant confirmer une organisation structurale tridimensionnelle pourraient déterminer l'origine de l'existence de tels porteurs de charge dans ces matériaux. Au regard des conclusions de récentes approches théoriques[158], l'investigation de l'influence d'un champ magnétique à basse température permettrait de sonder la phase apparentée à un semi-métal de Dirac (ou de Weyl)[159] en vérifiant l'identité et la chiralité des particules y assurant le transport thermoélectrique.

Comme perspectives pouvant directement poursuivre ces travaux de thèse, il serait judicieux d'envisager différentes voies de synthèse du PEDOT-Tos, ici réalisé après *spin-coating* sous atmosphère ambiante. Il a en effet été largement discuté de la dépendance aux conditions de synthèse de la morphologie du polymère et de son incidence sur les propriétés de transport. Des synthèses plus lentes ou dispensant une bonne orientation des chaînes carbonées pourraient permettre un meilleur agencement des cristaux formés et/ou une augmentation de la taille des grains cristallins. En ce sens, la polymérisation en phase vapeur (*VVP*)[170] ou encore la polymérisation en dispersion auto-stabilisée par champ magnétique (*SSDP*)[129] qui ont déjà permis l'amélioration des propriétés de la polyaniline seraient des voies d'investigation à éprouver. Également, l'utilisation d'espèces radicalement structurantes ou dopantes telles que l'acide fluorhydrique, l'acide cyanhydrique ou d'autres additifs (EG, DMSO, DMF, NMP)[171] à divers instants du procédé de conception des films de PEDOT pourraient encore augmenter son facteur de mérite ZT ; estimé dans cette thèse à partir du facteur de puissance thermique à 10^{-2}, bien en deçà de l'unité contrairement aux meilleurs résultats rapportés dans la littérature par O. Bubnova *et al.*[8] sur PEDOT-Tos (ZT=0,25 à 300 K) et G. H. Kim *et al.*[22] sur PEDOT-PSS (ZT=0,4 à 300 K). Également, les caractérisations physiques additionnelles mentionnées comme la microscopie en champ proche et la conductivité optique en lumière polarisée permettraient de sonder plus précisément les propriétés physiques du matériau en fonction de son orientation spatiale et dès lors d'affiner l'observation et la compréhension de phénomènes de transport anisotrope. Enfin, la nécessité de mesurer la conductivité thermique des films synthétisés afin d'en évaluer le facteur de mérite sans approximation a motivé le développement instrumental de la mesure 3ω déjà élaborée par D. G. Cahill dès 1989 ; techniques essentielles aux études thermiques des couches minces. La mise en place de cette technique de mesure permettra à l'avenir des études plus exhaustives des propriétés thermoélectriques des couches minces de polymères conjugués à travers la mesure de la conductivité thermique : propriété pour l'heure manquante pour évaluer le facteur de mérite ZT.

Parallèlement à ces perspectives directes, des substitutions dans la structure chimique des monomères des atomes de soufre, d'oxygène ou de carbone par des atomes plus lourds comme le sélénium permettraient d'augmenter la densité électronique des systèmes générés. D'autre part, un greffage de cycles aromatiques au monomère entraînerait une augmentation de la longueur de délocalisation des fermions au sein de la structure unitaire. Ces deux voies de recherche[173] dispenseraient encore de nouvelles clefs à la compréhension des phénomènes de transport des polymères conjugués et pourraient agrandir l'éventail d'applications de ces matériaux au gré d'hypothétiques exaltations de certaines propriétés. À l'aune de la convergence des résultats prometteurs récemment obtenus par la communauté se focalisant sur les composés organiques pour la conversion énergétique, il serait pertinent de s'intéresser aux propriétés de transport ainsi qu'à la polymérisation de polymères conjugués[64] orientés[150] à base de monomères calqués sur la structure unitaire des sels de Bechgaard[174] comme le tétrathiafulvalène (TTF) ou le tétrasélénafulvalène (TSF). Des matériaux constitués de ces espèces chimiques ayant déjà révélé l'expression de phénomènes remarquables comme la transition de Mott[175] ou la supraconductivité...[176]

Annexe 1 : SYNTHÈSE DU PEDOT-TOS : PROTOCOLES

1 Proportions stœchiométriques et protocole expérimental

Le protocole de synthèse suivi pour la conception de films de PEDOT-Tos schématisé figure A1-1 est adapté de ceux déjà décrits dans la littérature.[7,64,147] Cette annexe explicite plus en détail la méthode expérimentale déjà exposée dans le chapitre 4 pour un jeu de précurseurs et de paramètres stœchiométriques donné ; en l'occurrence pour une solution de tosylate de fer(III) "$Fe(Tos)_3$" en butanol concentrée à 40 % en masse d'une pureté de 99 % (commercialisée par Heraeus sous le nom : Clevios™ C-B 40), la pyridine "Pyr" d'une pureté de 99,8 % (commercialisée par Sigma-Aldrich™) en guise d'inhibiteur et le monomère d'éthylènedioxythiophène "EDOT" d'une pureté de 97 % (commercialisé par Sigma-Aldrich™). À titre d'exemple, des proportions stœchiométriques EDOT/$Fe(Tos)_3$/Pyr respectivement de 1/2,3/1,15 seront ici considérées, comme cela est souvent indiqué dans la littérature. Les trois précurseurs ont été employés sans purification préalable et ont été stockés en chambre froide (~ 4°C) à l'abri de la lumière et sous pression atmosphérique (~ 1 bar) de leur réception jusqu'à leur utilisation. En tenant compte des informations précédemment mentionnées, la solution réactive sera alors composée de : 686,082 mg d'EDOT à 97 % ; 426,662 mg de pyridine à 99,8 % et de 15481,647 mg de Clevios™ C-B 40 à 99 %. L'emploi de telles masses permet la synthèse d'une centaine de films. Il est important de préciser que les quantités de précurseurs à mélanger doivent être mesurées en fonction de leur masse et non de leur volume en raison des variations sur les quantités de matière estimées dans ce dernier cas lorsque celles-ci sont effectuées à des températures et pressions variables et surtout non mesurables comme ce fût le cas lors de ces travaux. Également, la quantité d'eau introduite dans la solution réactive dans ces conditions est totalement inconnue et essentiellement dépendante de la météorologie au moment de la réalisation du mélange. Or il a été évoqué dans cette thèse le rôle crucial de ce paramètre. Une réalisation du protocole plus rigoureuse ne saurait se faire qu'en atmosphère contrôlée et dont l'hygrométrie pourrait être précisément mesurée.

Le protocole décrit ci-dessous mène à la polymérisation de PEDOT-Tos sous forme d'un film dont la morphologie finale consiste en des grains disséminés dans une matrice homogène. C'est selon cette méthode de synthèse que se forme un polymère conjugué conducteur présentant un transport de type métal de Dirac granulaire dont les propriétés thermoélectriques obéissent à la loi d'interdépendance $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$ à 300 K, c'est-à-dire en régime dégénéré.

Dans un ballon de 50 ml contenant un barreau aimanté et thermostaté à 0°C :
1- Insérer 15481,647 mg de Clevios™ C-B 40 à 99 %.
2- Refermer le ballon à l'aide d'un septum, démarrer l'agitateur magnétique et patienter une heure jusqu'à thermalisation du liquide.
3- Ajouter au goutte-à-goutte sur vingt minutes 426,662 mg de pyridine à 99,8 % à l'aide d'une seringue.
4- Patienter vingt-quatre heures pour obtenir une bonne homogénéisation du mélange.
5- Changer le thermostat jusqu'à la température souhaitée (-30 ; 0 ; 20 ou 50°C) et patienter une heure pour obtenir une bonne thermalisation du mélange.
6- Ajouter au goutte-à-goutte sur vingt minutes 686,082 mg d'EDOT à 97 % à l'aide d'une seringue et patienter six heures pour obtenir une bonne homogénéisation du mélange.
7- Prélever quelques microlitres du mélange réactionnel à l'aide d'une seringue.
8- Placer un substrat de verre lipophobe de $25 \times 25\ mm^2$ au centre du *spin-coateur.*
9- Déposer par *drop-casting* les quelques microlitres du mélange réactionnel sur le substrat de verre lipophobe de $25 \times 25\ mm^2$ jusqu'à le recouvrir totalement.
10- Démarrer la rotation du *spin-coateur* et attendre la fin du cycle d'étalement (t < 1 min).

11- Extraire le substrat recouvert du mélange réactionnel du *spin-coateur* et le déposer sur une plaque chauffante à 70°C (à placer sous hotte aspirante en raison des vapeurs hautement toxiques) durant vingt minutes.
12- Extraire le substrat recouvert du film de PEDOT-Tos formé de la plaque chauffante et le rincer abondamment à l'eau distillée.
13- Immerger le substrat recouvert du film de PEDOT-Tos rincé dans un récipient rempli d'eau distillée et patienter jusqu'au décollement du film.
14- Redéposer le film de PEDOT-Tos en flottaison sur un substrat de verre de $8 \times 8\ mm^2$ en prenant de soin de laisser les effets de bord à l'extérieur de la surface recouverte.
15- Placer le film de PEDOT-Tos déposé sur son substrat de verre de $8 \times 8\ mm^2$ sous vide primaire à 50°C et patienter vingt-quatre heures.
16- Récupérer l'échantillon et poncer les flancs du substrat afin d'éliminer les morceaux de film de PEDOT-Tos y étant collés.

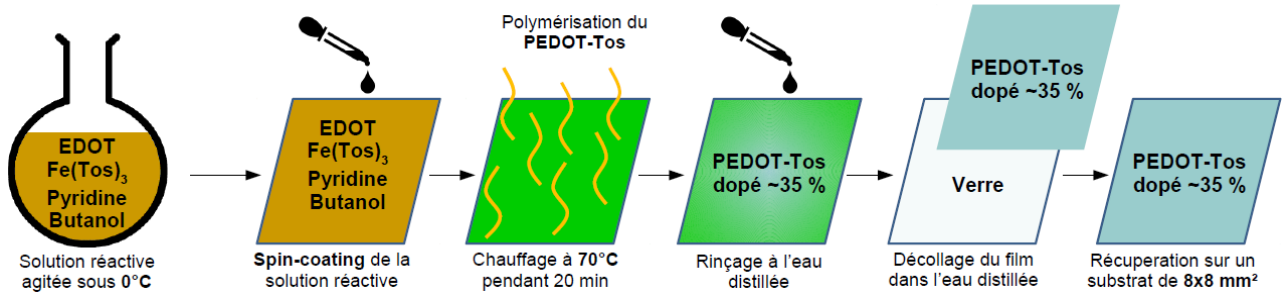


FIG. *A1.1 : Schéma du protocole de synthèse et de récupération des films de PEDOT-Tos.*

2 Cycle d'étalement par *spin-coating*

Les cycles d'étalement par *spin-coating* ont été conçus pour atteindre la vitesse d'étalement en cinq secondes, rester trente secondes à la vitesse d'étalement (rapportée pour les cas renseignés dans le chapitre 4) et décélérer jusqu'à une vitesse de rotation nulle en cinq secondes. À titre d'exemple, le cycle de *spin-coating* de films étalés à 500 rpm est donc le suivant : 5 s à une accélération de 100 $rpm.s^{-1}$; 30 s à une vitesse de 500 rpm ; 5 s à une accélération de -100 $rpm.s^{-1}$.

3 Nettoyage et traitement des substrats de verre : lipophobisation

Les petits substrats de verre $8 \times 8\ mm^2$ sont successivement lavés durant une heure sous ultra-sons à l'eau distillée, à l'éthanol, à l'acétone, de nouveau à l'éthanol puis enfin à l'eau distillée. Ceci représente donc un procédé de cinq heures de lavage pour obtenir des substrats convenablement exploitables.

Les grands substrats $25 \times 25\ mm^2$ de verre sur lesquels la polymérisation se produit doivent être préalablement traités afin de permettre un décollement aisé des films de PEDOT-Tos. Pour ce faire, ils subissent tout d'abord le même procédé de nettoyage que les petits substrats puis sont plongés dans une solution d'eau régale (formée d'un volume d'acide nitrique à 67 % pour deux volumes d'acide chlorhydrique à 37%) à 80°C dans un bain d'ultra-sons durant douze heures. Ce traitement permet de former des groupes hydroxyles à la surface du verre, le rendant lipophobe. Afin d'éliminer les traces d'acide restantes, ces substrats subissent de nouveau le même procédé de nettoyage que les petits substrats de verre puis sont séchés sous un flux de diazote quelques secondes avant d'être placés au centre du *spin-coateur.*

Annexe 2 : *THERMOPOWER SCALING IN CONDUCTING POLYMERS : analyses physico-chimiques supplémentaires*

Cette annexe regroupe les caractérisations par spectroscopie *UV-Vis-NIR* et infrarouge des films de PEDOT-Tos faisant l'objet du chapitre 5 et de l'article intitulé : M. Lepinoy, P. Limelette, B. Schmaltz, et F. Tran Van. Thermopower Scaling In Conducting Polymers. *Sci. Rep.*, **10**, 8086 (2020).

La figure A2.1 représente les spectres *UV-Vis-NIR* et IR des films de PEDOT-Tos dédopés par l'éthanolamine diluée dans l'éthanol selon différentes concentrations. Ces concentrations en éthanolamine ainsi que l'épaisseur du film de PEDOT-Tos traité sont indexées en légende.

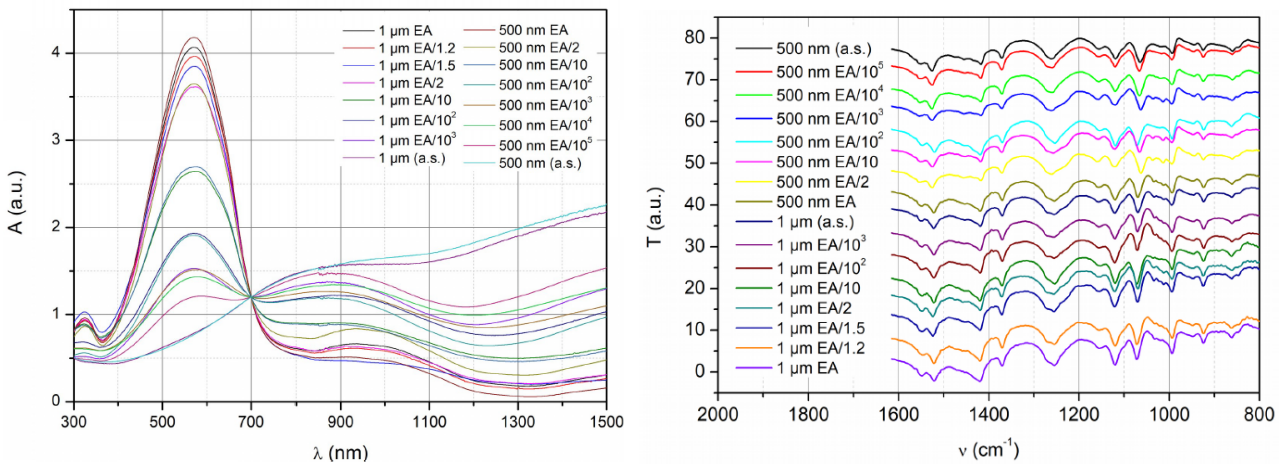


FIG. *A2.1 : Spectres UV-Vis-NIR pour les différents traitements à l'éthanolamine diluée en éthanol effectués sur des films de PEDOT-Tos de 1 µm ou 500 nm (à gauche). Spectres IR pour les différents traitements à l'éthanolamine diluée en éthanol effectués sur des films de PEDOT-Tos de 1 µm ou 500 nm (à droite).*

On remarque figure A2.1 de gauche que les taux d'oxydation des films de différentes épaisseurs ayant subis le même traitement chimique sont semblables. Cette observation soutient que les différences observées lors des mesures physiques proviennent de variations morphologiques. On remarque figure A2.1 de droite que les fonctions chimiques présentes sur les spectres des films de PEDOT-Tos sont identiques sur la globalité des échantillons. On en déduit qu'aucune altération dans la structure interne du matériau n'est observée lors des traitements réducteurs à l'éthanolamine. Lors de la réduction du polymère, le contre-ion tosylate se protone et prend la forme d'acide paratoluènesulfonique qui reste inséré dans la structure comme l'indique la persistance du signal vers 1250 cm^{-1}, révélateur de la présence de liaisons que l'on retrouve dans la fonction O=S=O jusqu'aux faibles taux d'oxydation. Comme discuté au chapitre 2, l'apparition du signal à 350 nm en spectroscopie *UV-Vis-NIR* peut également révéler la présence de cet acide. De surcroît, la figure A2.2 ci-après montre l'apparition d'une fonction acide au sein du matériau visible en spectroscopie infrarouge entre 3250 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} pour divers films (issus d'une même synthèse) dédopés par des solutions d'ammoniaque ou d'éthanolamine de différentes concentrations.

On en conclue que le tosylate reste bien incorporé à la structure et se protone pour former de l'acide paratoluènesulfonique comme le prouvent : la persistance du signal vers 1250 cm^{-1}, l'apparition du signal vers 3500 cm^{-1} tous deux en spectroscopie IR ; l'apparition du signal à 350 nm en spectroscopie *UV-Vis-NIR*.

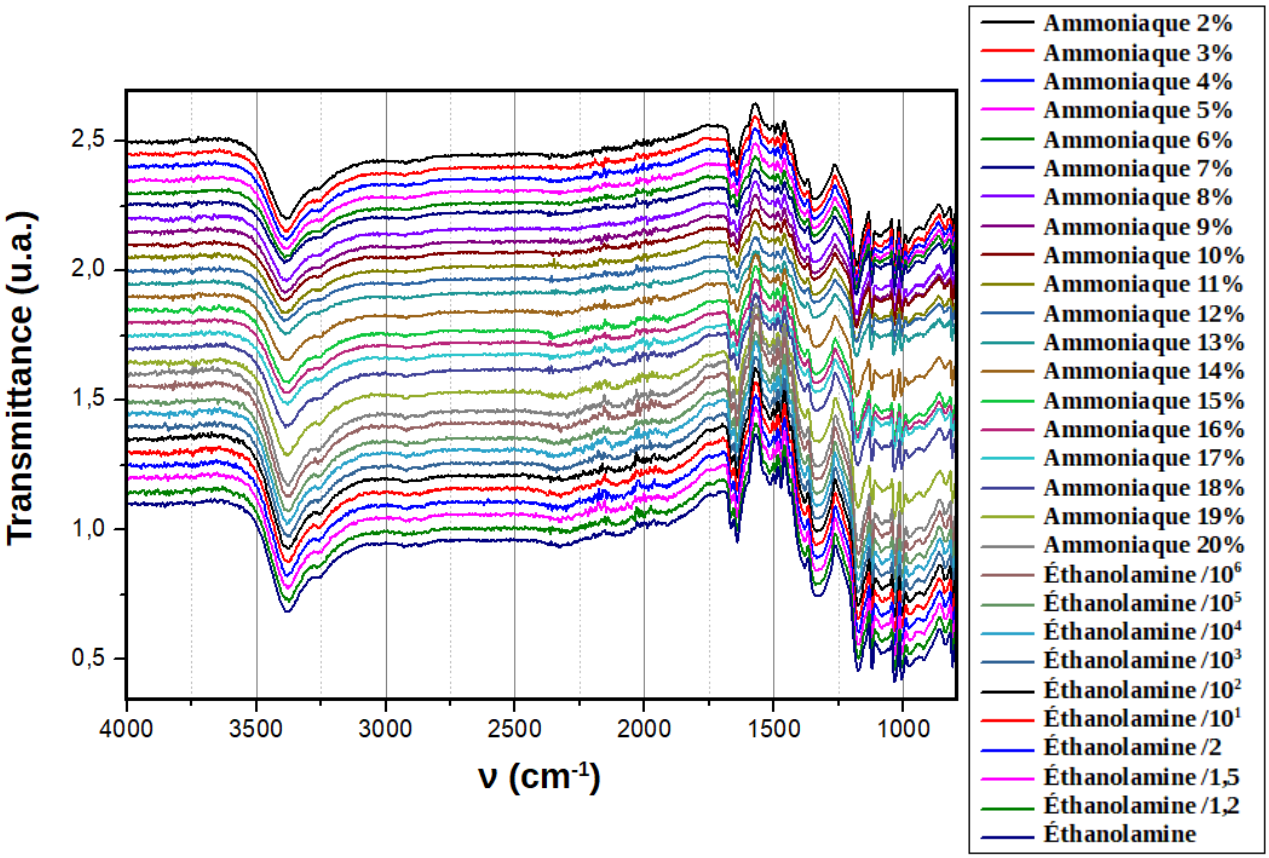


FIG. *A2.2 : Spectres IR après différents traitements à l'éthanolamine diluée en éthanol ou à l'ammoniaque en solution aqueuse effectués sur des films de PEDOT-Tos issus d'une synthèse externe et complémentaire à l'étude présentée dans cette annexe.*

La figure A2.3 identique à la figure 5.10 présentée au chapitre 5 est rappelée page suivante pour permettre une lecture plus aisée des références bibliographiques d'où sont tirées les valeurs de coefficient Seebeck et de conductivité électrique exploitées pour éprouver la validité du modèle générique proposé. Les échantillons PEDOT-Tos (1 µm) et (500 nm) dont les propriétés sont représentées figure A2.3 sont issus de ces présents travaux de thèse.

La figure A2.3 met en évidence le caractère universel du mécanisme de transport identifié dans le chapitre 5 car une même fonction rend compte de l'interdépendance du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique pour divers polymères conjugués : PAC, P3HT, PBTTT (orienté ou non), P2TDC, PEDOT-PSS, PEDOT-Tos, PEDOT-Tos-(HCl), PEDOT-Tos-(HI), PEDOT-Tos-(H_2SO_4). On remarque que le caractère structurant des traitements aux acides ou l'orientation par brossage des polymères n'ont pour effet que de translater cette fonction d'interdépendance vers de plus grandes valeurs de conductivité électrique et/ou de coefficient Seebeck selon le paramètre fixé. La divergence des deux groupes de points à cette observation : PEDOT-Tos (500nm) et PEDOT-Tos-(HI) peut s'expliquer par des effets de vieillissement qui ont eu lieu entre le traitement chimique et la mesure physique : le dopage primaire varie pour tendre vers un taux d'oxydation commun aux différents films à l'atmosphère ambiant contrairement au dopage secondaire qui reste fixe. La conductivité électrique de ces films s'uniformise car elle semble principalement gouvernée par le taux d'oxydation tandis que le coefficient Seebeck principalement contraint par la morphologie reste inchangé. De là ressort une translation de la fonction entre ces points à l'instar des groupes de points dont le dopage primaire reste inchangé entre le traitement chimique et la mesure physique.

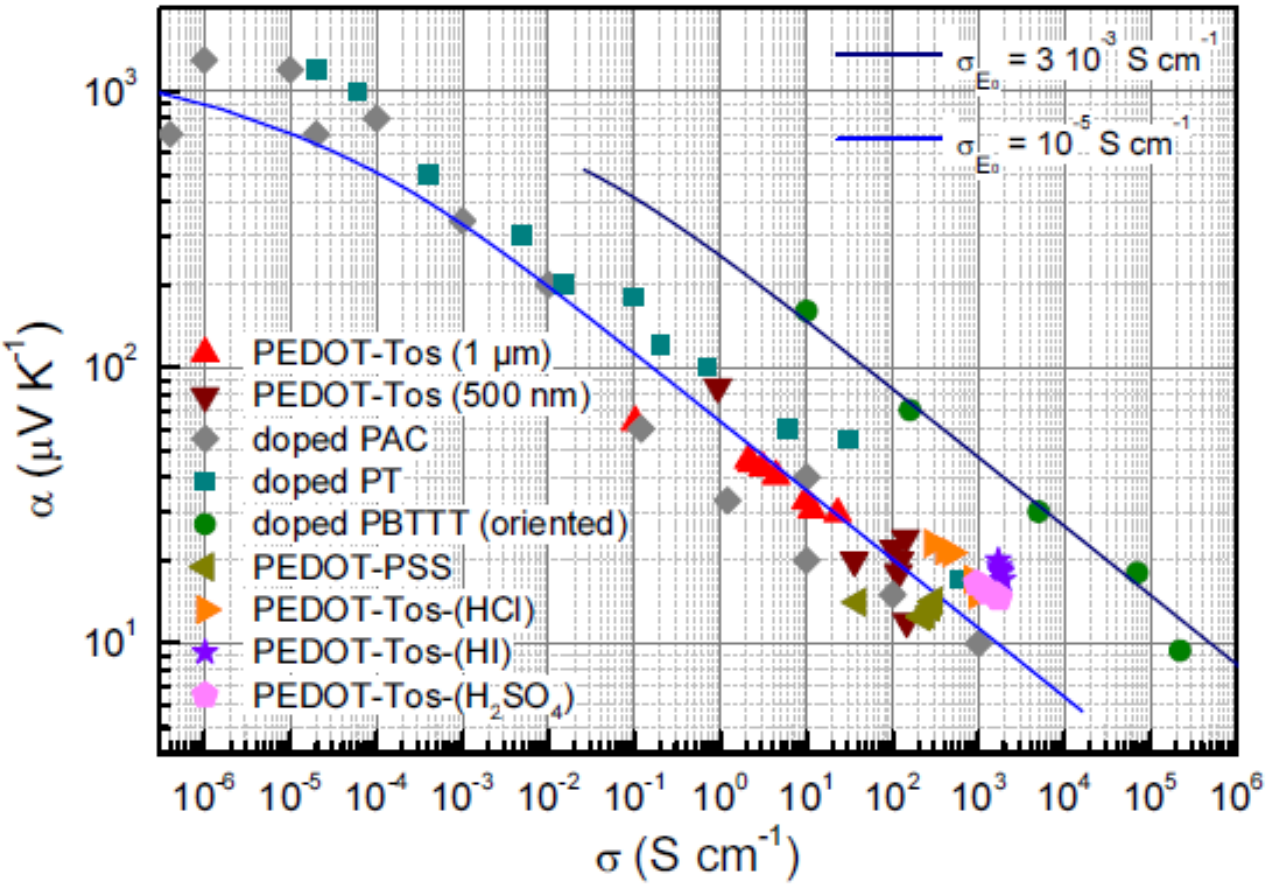


FIG. *A2.3 : Interdépendance du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique à 300 K en* $\alpha \propto \sigma^{-1/4}$ *pour le régime dégénéré valide entre* 10^{-3} *et* 10^{5} *S.cm*$^{-1}$.

Les échantillons PEDOT-Tos (1 µm) et PEDOT-Tos (500 nm) sont issus de ces présents travaux de thèse. Ci-dessous les références bibliographiques de chacun des autres polymères conjugués figurant sur le graphique de la figure A2.3 :

doped PAC : A. B. Kaiser. *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1-49, (2001).

doped PT (P3HT, PBTTT, P2TDC) : A. M. Glaudell *et al. Adv. Energy Mater.* **5**, 1401072, (2015).

doped PBTTT (oriented) : M. Brinkmann *et al. Adv. Energy Mater.* **9**, 1900266, (2019).

PEDOT-PSS : C. Liu *et al. Synth. Met.* **160**, 2481-2485, (2010).

PEDOT-Tos-(HCl) : U. Z. Khan *et al. J. Mater. Chem. C* **3**, 10616, (2015).

PEDOT-Tos-(HI) : J. Wang *et al. Synth. Met.* **220**, 585-590, (2016).

PEDOT-Tos-(H_2SO_4) : J. Wang *et al. Org. Electron.* **15**, 3087–3095, (2014).

Annexe 3 : CRYOSTAT À DILUTION ET POMPES

Cette annexe regroupe des éléments complémentaires au chapitre 3, il expose une autre méthode de refroidissement des dispositifs qu'est le cryostat à dilution et passe en revue les quelques procédés de pompage employés en physique expérimentale et en particulier autour du PPMS®.

1 Cryostat à dilution et liquides cryogéniques

De manière à revenir sur les propriétés de l'hélium, le tableau A3.1 donne les coordonnées de quelques points de la courbe d'équilibre entre liquide et gaz, dans le plan pression – température pour ^{4}He et ^{3}He. On voit qu'il est possible d'abaisser la température d'un bain cryogénique en le maintenant à une pression réduite.

^{4}He et ^{3}He

En considérant, d'après le tableau A3.1, pour ^{3}He comme pour ^{4}He, une limite de pression accessible d'environ 10^{-4} bar, la température minimale est ici de 0,5 K. Ce type de cryostat reste peu utilisé. D'une part l'hélium 3 existe en quantités limitées (la proportion volumique d'hélium 3 dans l'air est d'environ 10^{-12} et l'acquisition de cet isotope est réglementée si bien qu'aucun cryostat à hélium 3 ne peut avoir de contenance supérieure à plus de quelques cm³. D'autre part, il est possible de tirer un bien meilleur parti de l'utilisation de cet isotope dans les cryostats à dilution.

	^{4}He	^{3}He
Température [K]	**Pression [Bar]**	
4,21	1	-
4,00	0,82	-
3,18	0,31	1
3,00	0,242	0,815
2,00	0,032	0,198
1,00	0,00016	0,0112
0,50	2.10^{-8}	$1,8.10^{-4}$

TAB. *A3.1 : Équilibre liquide-gaz pour ^{4}He et ^{3}He.*

Cryostat à dilution

Au-delà de 0,87 K, il n'est pas possible de mélanger l'hélium 3 liquide et l'hélium 4 liquide. En revanche au-dessous de cette température, ces deux liquides deviennent miscibles dans toutes les proportions. Ces mélanges présentent des propriétés complexes qui donnent une image macroscopique des phénomènes quantiques qui prédominent à ces températures. En particulier, pour une proportion moléculaire d'hélium 3 inférieure à 15 %, ce dernier se comporte (dans l'hélium 4) comme un gaz de Fermi idéal plutôt que comme un liquide. C'est-à-dire que le passage d'une proportion supérieure à 15 % vers une proportion inférieure à ce chiffre correspond pour l'hélium 3 à une transition entre l'état liquide de Fermi à celui de gaz de Fermi. Il s'agit en quelque sorte d'une évaporation quantique, qui tout comme l'évaporation classique d'un liquide, nécessite une certaine quantité de chaleur et provoquera un abaissement de la température.

La mise en œuvre de ce phénomène est réalisée dans les cryostats à dilution où l'hélium 3 accompli un cycle en circuit fermé. Dans la branche montante il subit une concentration et finalement une distillation qui l'amène pratiquement à un état pur à température ambiante. En redescendant dans le cryostat, il passe par différents échangeurs de chaleur qui l'amènent à l'état

liquide dans la chambre de dilution. C'est là que l'évaporation quantique a lieu, l'hélium 3 étant dilué dans l'hélium 4 à une proportion de 6 % environ.

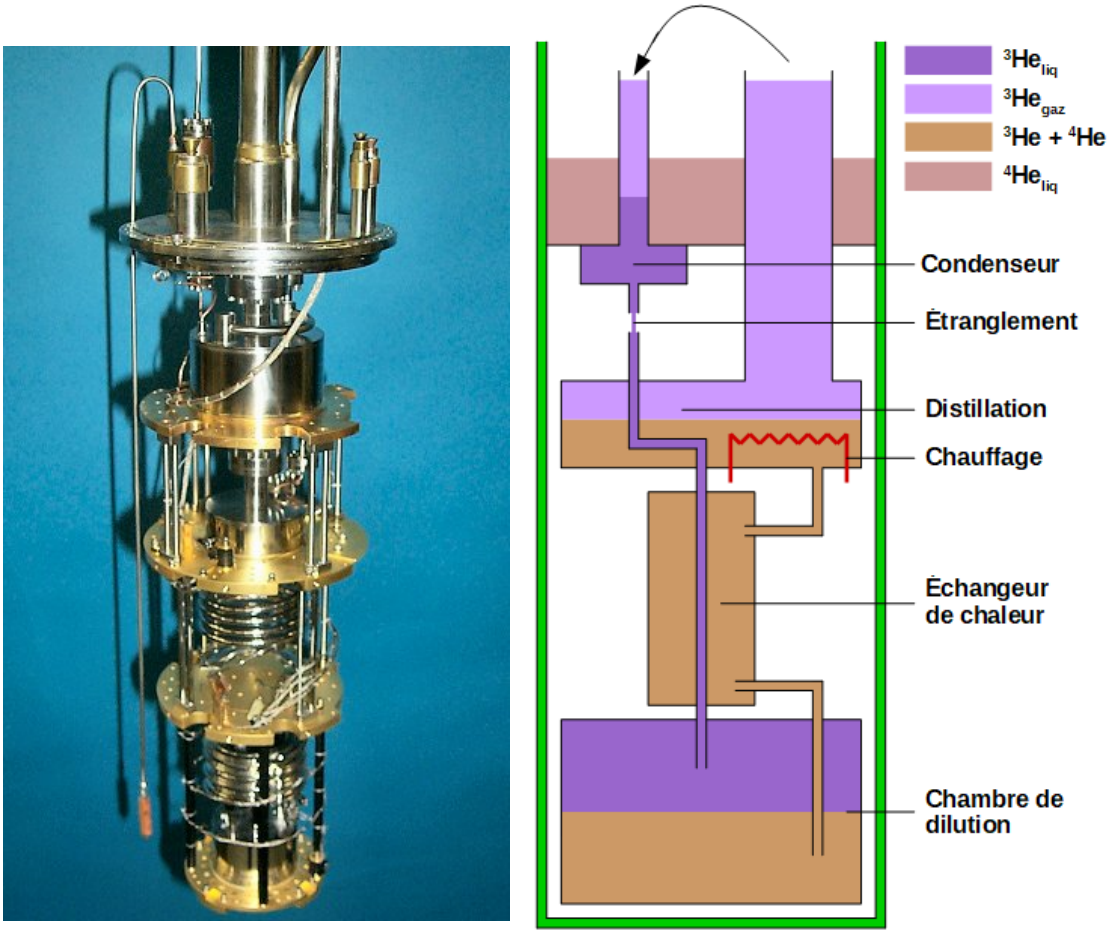


FIG. *A3.1 : Photographie et schéma d'un cryostat à dilution.*

Ce genre de cryostat, s'il est assez difficile à réaliser et à utiliser, présente toutefois l'avantage de donner accès à des températures de l'ordre de 5 mK. Il est utilisé principalement en recherche fondamentale, pour l'étude des propriétés de la matière à très basse température.

2 Pompes

Les techniques du vide sont inextricablement liées aux dispositifs cryogéniques. Cette partie donne un aperçu des pompes les plus couramment utilisées.

Pompes rotatives

La pompe rotative à palettes entraîne mécaniquement les particules de gaz, selon un cycle illustré figure A3.2. À l'intérieur du cylindre, tourne un rotor décentré. Deux palettes coulissant dans le logement aménagé diamétralement dans le rotor, sont poussées par un ressort central contre les parois inférieures du cylindre. Ces pompes, qui peuvent comporter plusieurs étages ont des débits de 10 à 10 000 litres/minutes selon leur taille, et peuvent atteindre un vide limite (dans des conditions normalisées) de l'ordre de 10^{-7} bar. En cryogénie, elles servent surtout à produire le vide préliminaire nécessaire pour amorcer les pompes à diffusion d'huile ou les pompes turbomoléculaires. Les autres types de pompes mécaniques parfois utilisées sont les pompes à piston oscillant et les pompes trochoïdes (piston elliptique à rotation excentrique).

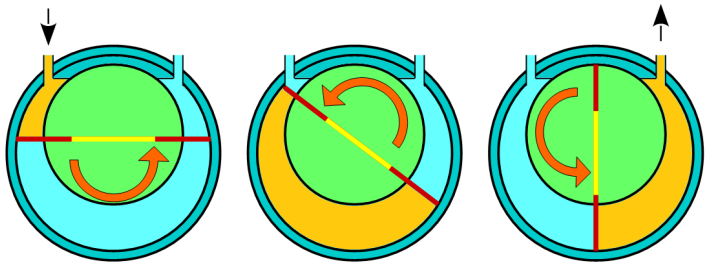


FIG. *A3.2 : Schéma de fonctionnement d'une pompe rotative à palettes.*

Pompes à diffusion d'huile

Dans ce type de pompe, une vapeur d'huile, projetée à grande vitesse par chauffage, est violemment renvoyée vers le bas par des écrans réflecteurs métalliques. Au cours de ce mouvement, les particules d'huile entraînent les molécules de gaz vers la sortie, avant d'être condensées par un circuit de refroidissement (en général à eau) et de retourner au bain d'huile. Ce type de pompe peut atteindre, en condition normalisées, un vide limite de 10^{-10} bar. Mais comme elles ne peuvent commencer à fonctionner que si la pression initiale n'excède pas 0,5 mbar environ, elles sont toujours associées à une pompe rotative. Ces pompes tendent à être remplacées par les pompes turbomoléculaires.

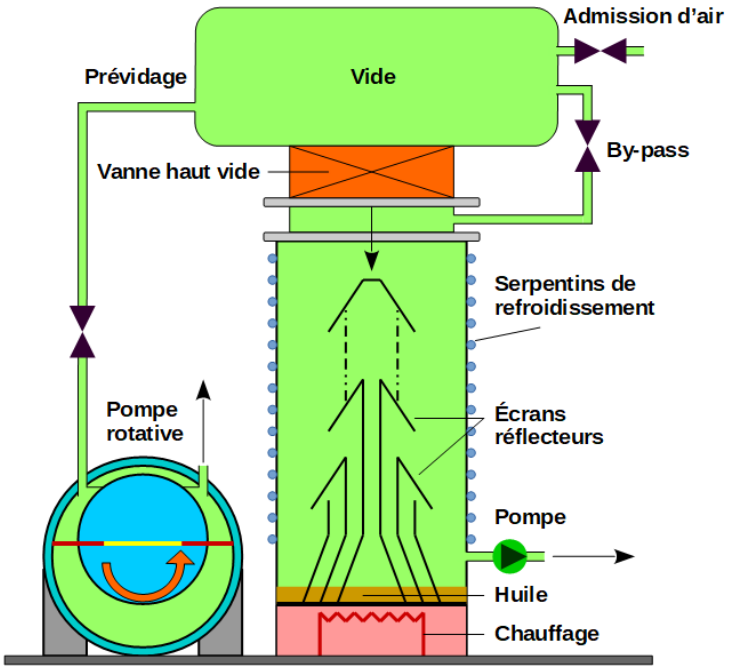


FIG. *A3.3 : Schéma de fonctionnement d'une pompe à diffusion d'huile.*

Pompe turbomoléculaire

Ces pompes sont formées d'une turbine comportant plusieurs centaines d'ailettes, tournant à grande vitesse (de 20 000 à plus de 70 000 tours/minute), qui comprime le gaz vers la sortie. Le rotor est souvent posé sur des paliers à billes ou plus récemment sur des paliers magnétiques. Les taux de compression atteignent plus de 10^{10} pour l'air. Ne nécessitant qu'un entretien très réduit, elles permettent d'atteindre un vide limite, en conditions normalisées, de 10^{-13} bar. Comme les pompes à diffusion, elles ne commencent à fonctionner qu'à partir d'un vide primaire et sont associées à une pompe rotative.

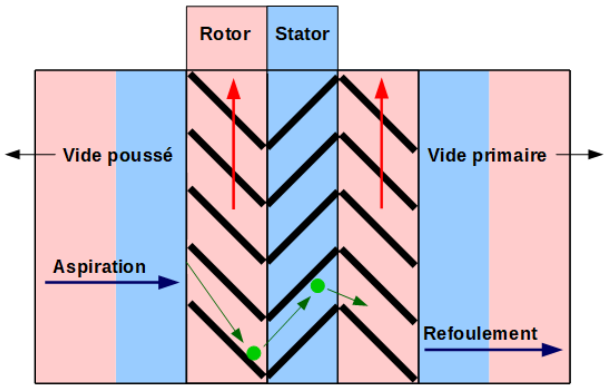


FIG. *A3.4 : Schéma de fonctionnement d'une pompe turbomoléculaire.*

Pompes Roots

Il s'agit d'une pompe rotative comportant deux rotors en forme de lobes dans chaque cylindre. Avec des débits qui peuvent dépasser 100 000 litres/minute, elles sont utilisées pour maintenir une basse pression sur un bain cryogénique, en évacuant le gaz au fur et à mesure de l'évaporation.

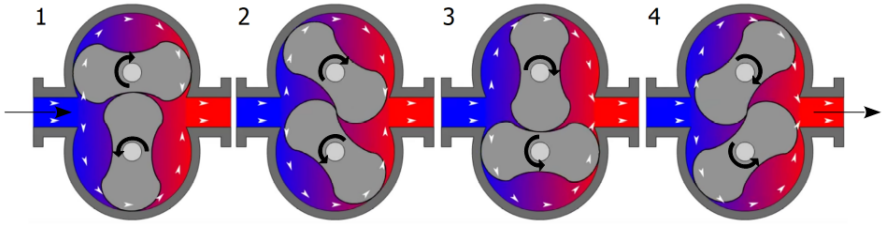


FIG. *A3.5 : Schéma de fonctionnement d'une pompe Roots.*

Pompe cryogénique

Ces pompes, schématisées figure A3.6 fonctionnent selon le principe du cryopompage. Elles comportent une surface refroidie à très basse température par de l'hélium gazeux qui subit un cycle thermodynamique en circuit fermé. Partant d'un vide primaire obtenu par pompage mécanique, ces pompes condensent sur leur surface froide toutes les particules de gaz encore présentes (à l'exclusion des atomes d'hélium qui pourraient se trouver dans l'enceinte à vider). Ce phénomène de condensation se produit en un temps extrêmement bref, conduisant à parler de "débits" de plus de dix millions de litres/minute, bien que le gaz ne soit pas évacué vers l'extérieur.

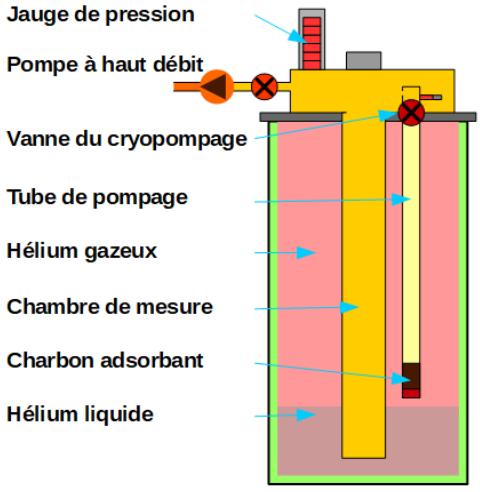


FIG. *A3.6 : Schéma de fonctionnement de la pompe cryogénique couplée au PPMS®.*

RÉFÉRENCES

[1] LLNLDE. Estimated U.S. Energy Consumption in 2016. (2017).
[2] C. Godart. Matériaux à effets thermoélectriques. *Tech. Ing.*, (2009).
[3] G. Mahan, B. Sales et J. Sharp. *Phys. Today,* **42**, p.50 (1997).
[4] A.-J. Attias. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. *Tech .Ing.*, (2014).
[5] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, et Alan G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **39**, p.1098 (1977).
[6] A. J. Heeger. *Rev. Mod. Phys.*, **73**, p.681 (2001).
[7] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren et X. Crispin. *Nat Mat.* **10**, p.429 (2011).
[8] O. Bubnova, M. Berggren, X. Crispin. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, p.16456 (2012).
[9] M. Feidt. Production de froid et revalorisation de la chaleur : machines particulières. *T.I.*, (2003).
[10] T. J. Seebeck. Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz. (1895).
[11] J.-C. Peltier. Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques. Annales de Chimie et de Physique, **LVI**, p.371 (1834).
[12] W. Thomson. On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, **3**, p.91 (1857).
[13] A. F. Ioffe, L. S. Stil'bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch et G. Vineyard. *Phys. Today*, **12**, p.42 (1959).
[14] N. Massonnet. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble. (2014).
[15] G. J. Snyder et E. S. Toberer. *Nat. Mater.*, **7**, p.105 (2008).
[16] J. Demory. Thèse de doctorat de l'université Paris-Sud. (2016).
[17] J. He, Mercouri, G. Kanatzidis, Vinayak et P. Dravid. *Mater. Today,* **16**, p.166 (2013).
[18] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, et M. G. Kanatzidis. *Angew. Chem.*, **48 (46)**, p.8616 (2009).
[19] G. Madsen, K. Schwarz, P. Blaha, et D. Singh. *Phys. Rev. B*, **68**, p.84 (2003).
[20] S. Sakurada et N. Shutoh. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p.8 (2005).
[21] I. Terasaki, Y. Sasago, et K. Uchinokura. *Phys. Rev. B*, **56**, p.12685 (1997).
[22] G. H. Kim, L. Shao, K. Zhang et K. P. Pipe. *Nat. Mater.*, **12**, p.719 (2013).
[23] H. B. Callen. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. (1985).
[24] N. Pottier. Physique statistique hors d'équilibre. (2007).
[25] O. Bubnova. Thèse de doctorat de l'université de Linköping. (2013).
[26] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. Solid States Physics. (1976).
[27] J. M. Ziman. Electrons and Phonons. (1960).
[28] A. B. Kaiser. *Rep. Prog. Phys.* **64**, p.1 (2001).
[29] N. F. Mott et E. A. Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. (1979).
[30] J. He et M. T. Tritt. *Science.* **357**, p.6358 (2017).
[31] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang et A. J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **24**, p.2473 (1995).
[32] C. Han, Z. Li, S. Dou, C. Han Z. L. S. Dou. *Rev. Mater. Science.*, **59**, p.2073 (2014).
[33] C. K. Chiang, Y. W. Park, et A. J. Heeger. *J. Chem. Phys.* **69**, p.5098 (1978).
[34] A. Facchetti. *Chem. Mater.*, **233**, p.733 (2011).
[35] R. Racicot, R. L. Clark, H.-B. Liu, S. C. Yang, M. N. Alias et R. Brown. *Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials III*, **413**, p.529 (1995).
[36] B. Russ, A. Glaudell, J. J. Urban, M. L. Chabinyc et R. A. Segalman. *Nat. Rev. Mater.,* **1**, p.16050 (2016).
[37] C. Castiglioni, G.Zerbi et M.Gussoni. *Solid State Comm.,* **56**, p.863 (1985).
[38] M. N. Gueye. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble. (2017).

[39] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch et C. J. Brabec. *Thin Solid Films* **22**, p.105 (2004).
[40] A. Kumar et J. R. Reynolds. *Macromolecules,* **29**, p.7629 (1996).
[41] A. J. Heeger. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, p.2354 (2010).
[42] Y. Sun, A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7**, p.529 (1990).
[43] S. Machida, S. Miyata et A. Techagumpuch. *Synth. Met.,* **31**, p.311 (1989).
[44] R. C. Liu et Z. P. Liu. *Chin. Sci. Bull.*, **54**, p.2028 (2009).
[45] I. Lévesque, P.-O. Bertrand, N. Blouin, M. Leclerc, S. Zecchin, G. Zotti, C. I. Ratcliffe, D. D. Klug, X. Gao, F. Gao et J. S. Tse. *Chem. Mater.,* **198**, p.2128 (2007).
[46] R. Miyakoshi, A. Yokoyama et T. Yokozawa. *Macromol. Rapid Commun.,* **25**, p.1663 (2004).
[47] R. Corradi et S.P. Armes. *Synth. Met.,* **84**, p.453 (1997).
[48] R. T. Chen. *Optics & Laser Technology,* **25**, p.347 (1993).
[49] P. Samorì et F. Cacialli. Functional Supramolecular Architectures : For Organic Electronics and Nanotechnology. (2011).
[50] D. Brault. Thèse de doctorat de l'université de Tours. (2018).
[51] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava. *Science,* **265**, p.1684 (1994).
[52] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri et A. J. Heeger. *Nat.*, **357**, p.477 (1992).
[53] A. Facchetti. *Chem. Mater.,* **233**, p.7338 (2011).
[54] J.-L. Brédas, B. Themans, J. M. Andre, R. R. Chance et R. Silbey. *Synth. Met.,* **9**, p.265 (1984).
[55] A. J. Heeger. *Proc. R. Soc. A,* **314**, p.17 (1985).
[56] J.-L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux et R. R. Chance. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, p.6555 (1983).
[57] W. P. Su, J. R. Schrieffer et A. J. Heeger. *Phys. Rev. Lett.,* **42**, p.1698 (1979).
[58] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer et W.P. Su. *Rev. Mod. Phys.*, **60**, p.781 (1988).
[59] J.-L. Brédas, F. Wudl, et A. J. Heeger. *Solid State Commun.,* **63**, p.577 (1987).
[60] M. Fahlman et W. R. Salaneck. *Surface Science*, **500**, p.904 (2002).
[61] H. T. Reiss. *J. Phys. Chem.,* **92**, p.3657 (1988).
[62] H. Shirakawa et S. Ikeda. *Synth. Met.,* **1**, p.175 (1980).
[63] A. G. MacDiarmid. *J. Math. Phys. Sci.,* **314**, p.3 (1985).
[64] O. Bubnova, Z. U. Khan, H. Wang, S. Braun, D. R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J.-B. Arlin, Y. H. Geerts, S. Desbief, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, R. Lazzaroni, W. M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P. J. Murphy, M. Berggren et X. Crispin. *Nat. Mater.,* **13**, p.190 (2014).
[65] A. G. MacDiarmid. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, p.2581 (2001).
[66] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies et M. Salmon. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, p.118 (1985).
[67] S. Elmas, W. Beelders, J. Nash, T. J. Macdonald, M. Jasieniak, H. J. Griessera et T. Nann. *RSC Adv.*, **6**, p.70691 (2016).
[68] I. Petsagkourakis, E. Pavlopoulou, G. Portale, B. A. Kuropatwa, S. Dilhaire, G. Fleury et G. Hadziioannou. *Scientific Reports*, **6**, 30501 (2016).
[69] V. N. Prigodin et A. J. Epstein. *Synth. Met.,* **125**, p.43 (2001).
[70] R. S. Kohlman. *Phys. Rev. Lett.,* **78**, p.3915 (1997).
[71] N. Kim. *Phys. Rev. Lett.,* **109**, 106405 (2012).
[72] L. Ohad et S. David. *J. Phys.: Condens. Mat.,* **9**, p.599 (1997).
[73] J. J. Urban. *Nat. Mater.,* **16**, p.157 (2017).
[74] R. P. Feynman. Mécanique quantique. (1963).
[75] C. Kittel. Quantum Theory of Solids. (1963).
[76] P. A. Lee et T.V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.*, **57**, p.287 (1985).
[77] V. N. Prigodin et K. B. Efetov. *Phys. Rev. Lett*., **70**, p.2932 (1993).
[78] J. J. Hauser. *Phys. Rev. B,* **9**, p.2623 (1974).

[79] N. F. Mott et E. A. Davis. Electronic Process in Non-Crystalline Materials. (1979).
[80] A. J. Epstein, J. Joo, R. S. Kohlman, S. Du, A. G. MacDiarmid, E. J. Oh, Y. Min, J. Tsukamoto, H. Kaneko et J. P. Pouget. *Synth. Met.,* **65**, p.149 (1994).
[81] A. J. Epstein. *Synth. Met.,* **101**, p.815 (1999).
[82] L. Pietronero. *Synth. Met.,* **8**, p.225 (1983).
[83] S. Kivelson et A. J. Heeger. *Synth. Met.,* **22**, p.371 (1988).
[84] P. Sheng et J. Klafter. *Phys. Rev. B,* **27** p.2583 (1983).
[85] P. Sheng. *Phil. Mag.,* **65**, p.357 (1992).
[86] D. K. Ferry et S. M. Goodnick. Transport in Nanostructures. (1997).
[87] P. Sheng. *Phys. Rev. B,* **21**, p.2180 (1980).
[88] V. Percec, C.-H. Ahn, W.-D. Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Möller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Cheng, A. Zhang, G. Ungar et D. J. P. Yeardly, *J. Am. Chem. Soc.,* **120**, p.8619 (1998).
[89] P. J. Phillips. *Rep. Prog. Phys.,* **53**, p.549 (1990).
[90] K. Ehinger et S. Roth. *Phil. Mag.,* **53**, p.301 (1986).
[91] S. D. Kang et G. J. Snyder. *Nat. Mater.,* **16**, p.252 (2016).
[92] M. P. Stevens. *Polymer Chemistry: an Introduction 2nd edn,* p.91 (1990).
[93] F. W. Billmeyer. *Textbook of Polymer Science 3rd edn,* p.277 (1984).
[94] Y. W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy et A. G. MacDiarmid. *J. Chem. Phys.,* **73** p.946 (1980).
[95] J.-P. Travers, B. Sixou, D. Berner, A. Wolter, P. Rannou, B. Beau, B. Pépin-Donat, C. Barthet, M. Guglielmi, N. Mermilliod, B. Gilles, D. Djurado, A. J. Attias et M. Vautrin. *Synth. Met.,* **101** p.359 (1999).
[96] A. B. Kaiser. *Phys. Rev. B,* **40**, p.2806 (1989).
[97] A. B. Kaiser, G. Düsberg et S. Roth. *Phys. Rev. B,* **57**, p.1418 (1998).
[98] M. Hamid, E. Dhafer, A. S. Mohd, Faizul, M. S. Suhana, Binti, M. Saidb, M. Haji, H. Mohamed, B. Ali, B. M. Mohamad. *Renew. Sustain. Energy Rev.,* **30**, p.337 (2014).
[99] M. Leclerc et A. Najari. *Nat. Mater.,* **10**, p.409 (2011).
[100] G. Greczynskia, T. Kuglerb, M. Keila, W. Osikowicza, M. Fahlmanc, W. R. Salanecka. *J. Electron Spectrosc.,* **121**, p.1 (2001).
[101] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, J. Ouyang. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.,* **26**, p.4438 (2015).
[102] C. M. Palumbiny, F. Liu, T. P. Russell, A. Hexemer, C. Wang, P. Müller-Buschbaum. *Adv. Mater.,* **27**, p.3391 (2015).
[103] N. Massonnet, A. Carella, O. Jaudouin, P. Rannou, G. Laval, C. Cellea et J.-P. Simonato. *J. Mater. Chem. C,* **2**, p.1278 (2014).
[104] J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, J. Joo. *Synth. Met.,* **126**, p.311 (2002).
[105] M. Mueller, M. Fabretto, D. Evans, P. Hojati-Talemi, C. Gruber et P. Murphy. *Polymer,* **53**, p.2146 (2012).
[106] T. Y. Kim, C. M. Park, J. E. Kim, K et S. Suh. *Synth. Met.,* **149**, p.169 (2005).
[107] D. Farka, H. Coskun, J. Gasiorowski, C. Cobet, K. Hingerl, L. M. Uiberlacker, S. Hild, T. Greunz, D. Stifter, N. S. Sariciftci, R. Menon, W. Schoefberger, C. C. Mardare, A. W. Hassel, C Schwarzinger, M. C. Scharber, et P. Stadler. *Adv. Electron. Mater.,* article 1700050 (2017).
[108] N. Massonnet, A. Carella, A. de Geyer, J. Faure-Vincent et J.-P. Simonato. *Chem. Sci.,* **6**, p.412 (2015).
[109] J. S. Choi, J.-H. Yim, D.-W. Kim, J.-K. Jeon, Y. S. Ko et Y. Kim. *Synth. Met.,* **159**, p.2506 (2009).
[110] M. N. Gueye, A. Carella, N. Massonnet, E. Yvenou, S. Brenet, J. Faure-Vincent, S. Pouget, F. Rieutord, H. Okuno, A. Benayad, R. Demadrille et J.-P. Simonato. *Chem. Mater.,* **28**, p.3462 (2016).
[111] H. Wang, Y. Diao, M. R. Luciano, M. Santino, Y. Lu, J. M. d'Arcy. *Appl. Nano. Mater.,* **13**, p.1219 (2018).

[112] I. Petsagkourakis, E. Pavlopoulou, E. Cloutet, Y. F. Chen, X. Liu, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, S. Dilhaire, G. Fleury et G. Hadziioannou. *Org. Electron.*, **52**, p.335 (2018).
[113] Q. Zhao, R. Jamal, L. Zhang, M. Wang et T. Abdiryim. *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, p.557 (2014).
[114] Z. U. Khan, O. Bubnova, M. J. Jafari, R. Brooke, X. Liu, R. Gabrielsson, T. Ederth, D. R. Evans, J. W. Andreasen, M. Fahlmanc et X. Crispin. *J. Mater. Chem. C*, **3**, p.10616 (2015).
[115] C. Kvarnström, H. Neugebauer, A. Ivaska et N. Sariciftci. *J. Mol. Struct.*, **521**, p.271 (2000).
[116] S. V. Selvaganesh, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani et V. Yegnaraman. *Nanoscale Res. Lett.*, **2**, p.546 (2007).
[117] F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyerb et C. Chevrot. *J. Mater. Chem.*, **11**, p.1378 (2001).
[118] K. Jeuris, L. Groenendaal, H. Veheyen, F. Louwer et F. C. de Schryver. *Synth. Met.*, **132**, p.289 (2003).
[119] O. Bubnova, M. Berggren et X. Crispin. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, p.16456 (2012).
[120] J.-S. Kim, W. Jang et D. H. Wang. *Polymers*, **11**, p.21 (2019).
[121] J. Wang, K. Caia, H. Songa et S. Shenc. *Synth. Met.*, **220**, p.585 (2016).
[122] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson et R. Feidenhans. *Synth. Met.*, **101**, p.561 (1999).
[123] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, O. Inganäs, L. A. A. Pettersson, T. Johansson et S. Ferrer. *Synth. Met.*, **113**, p.93 (2000).
[124] E.-G. Kim et J.-L. Brédas. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, p.16880 (2008).
[125] A. M. Glaudell, J. E. Cochran, S. N. Patel et M. L. Chabinyc. *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1401072 (2015).
[126] A. G. MacDiarmid, R. J. Mammone, R. B. Kaner, S. J. Porter, R. Pethig, A. J. Heeger et D. R. Rosseinsky. *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, **314 (1528)**, p.3 (1985).
[127] P. N. Adams, P. J. Laughlin et A. P. Monkman. *Synth. Met.*, **76**, p.157 (1996).
[128] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams et A. P. Monkman. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **8 (17)**, p.2991 (1996).
[129] K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee et S.-H. Lee. *Nature*, **441**, p.65 (2006).
[130] D. Brault, M. Lepinoy, P. Limelette, B. Schmaltz, et F. Tran Van. *J. Appl. Phys.*, **122**, 225104 (2017).
[131] S. Gauthier. Thèse de doctorat de l'université de Montpellier. (2013).
[132] D. G. Cahill. *Rev. Sci. lnstrum.*, **61**, p.802 (1990).
[133] S. Pal. *InTech Open.* **chap.5** (2018).
[134] R. Kroon, D. A. Mengistie, D. Kiefer, J. Hynynen, J. D. Ryan, L. Yu et C. Müller. *Chem. Soc. Rev.*, **45**, p.6147 (2016).
[135] W. W. Chiu, J. Travas-Sejdi, R. P. Cooney et G. A. Bowmaker. *J. Raman Spectrosc.* **37**, p.1354 (2006).
[136] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, S. A. Choulis. *Org. Electron.*, **10**, p.61 (2009).
[137] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, N. Paliatsas, K. Emmanouil, S. A. Choulis. *Op. J. Org. Polymer Mater.*, **2**, p.7 (2012).
[138] Q. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh, et T. Ishida. *Appl. Phys. Exp.*, **7**, p. 1601 (2014).
[139] B. Sixou, M. Vautrin, A. J. Attias et J.-P. Travers. *Synth. Met.*, **84**, p.835 (1997).
[140] B. Sixou, N. Mermilliod et J.-P. Travers. *Phys. Rev. B*, **53**, (1996).
[141] A. Wolter, P. Rannou, J.-P. Travers, B. Gilles et D. Djurado. *Phys. Rev. B*, **58**, (1998).
[142] J. Kim, J. G. Jang, J.-I. Hong, S. H. Kim et J. Kwak. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, p.6122 (2016).
[143] Y. Xia, K. Sun et J. Ouyang. *Adv. Mater.*, **24**, p.2436 (2012).
[144] S. Ozaki, Y. Wada et K. Noda. *Synth. Met.*, **215**, p.28 (2016).

[145] Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, T. L. Francis, Y. Sheng, D. T. Nguyen, M. Wohlgenannt, A. Köhler, M. K. Al-Suti, et M. S. Khan. *Phys. Rev. B*, **72**, 205202 (2005).
[146] W. Cho, J. Wu, B. S. Shim, W.-F. Kuan, S. E. Mastroianni, W.-S. Young, C.-C. Kuo, T. H. Epps, et D. C. Martin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, p.5115 (2015).
[147] I. Petsagkourakis. Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux. (2016).
[148] A. B. Kaiser. *Rep. Prog. Phys.*, **64**, p.1 (2001).
[149] A. M. Glaudell, J. E. Cochran, S. N. Patel et M. L. Chabinyc. *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1401072 (2015).
[150] V. Vijayakumar, Y. Zhong, V. Untilova, M. Bahri, L. Hermann, L. Biniek, N. Leclerc et M. Brinkmann. *Adv. Energy Mater.*, **9**, (2019).
[151] V. I. Fistul. Impurities in semi-conductors. (2004).
[152] Hwang et Das Sarma, *Phys. Rev. B*, **77**, 115449 (2008).
[153] S. M. Young, S. Zaheer, J. C. Y. Teo, C. L. Kane, E. J. Mele, et A. M. Rappe. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 140405 (2012).
[154] B.-J. Yang et N. Nagaosa, *Nat. Commun.*, **5**, 4898 (2014).
[155] Q. D. Gibson, L. M. Schoop, L. Muechler, L. S. Xie, M. Hirschberger, N. P. Ong, R. Car, et R. J. Cava., *Phys. Rev. B*, **91**, 205128 (2015).
[156] S. D. Kang. Thèse de doctorat du California Institute of Technology. (2018).
[157] P.-G. de Gennes. Scaling Concepts in Polymer Physics. (1979).
[158] V. Arjona, M. N. Chernodub et M. A. H. Vozmediano. *Phys. Rev. B*, **99**, 235123 (2019).
[159] M. N. Chernodub, A. Cortijo et M. A. H. Vozmediano. *Phys. Rev. Lett.*, **120,** 206601 (2018).
[160] H. S. Carslaw et J. C. Jaeger. Conduction of Heat in Solids. (1959).
[161] A. De Izarra, S. Park, J. Lee, Y. Lansac, et Y. H. Jang. *J. Am. Chem. Soc.*, **140 (16)**, p.5375 (2018).
[162] E. F. Schubert. Doping in III-V semiconductors. Cambridge studies in semiconductor physics and microelectronics engineering. (1993).
[163] N. Mateeva, H. Niculescu, J. Schlenoff et L. R. Testardi. *J. Appl. Phys.*, **83**, p.3111 (1998).
[164] A. B. Kaiser. *Adv. Mater.*, **13**, p.927 (2001).
[165] C. J. Boyle, M. Upadhyaya, P. Wang, L. A. Renna, M. Lu-Díaz, S. P. Jeong, N. Hight-Huf, L. Korugic-Karasz, M. D. Barnes, Z. Aksamija et D. Venkataraman. *Nat. Commun.*, **10**, p.2827 (2019).
[166] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov et A. K. Geim. *Rev. Mod. Phys.*, **81**, p.109 (2009).
[167] A. K. Geim et K. F. Novoselov. *Nat. Mater.*, **6**, p.183 (2007).
[168] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos et A. A. Firsov. *Nature*, **438**, p.197 (2005).
[169] Z. K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. J. Wang, Y. Zhang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S. K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z. X. Shen, D. L. Feng, Z. Hussain, Y. L. Chen. *Nat. Mater.*, **13**, p.677 (2014).
[170] T. Le Truong, N D. Luong, J.-D. Nam, Y. Lee, H. R. Choi, J. C. Koo et H. N. Nguyen. *Macromol. Res.*, **15**, p.465 (2007).
[171] Y. Jia, C. Liu, J. Liu, C. Liu, J. Xu, X. Li, L. Shen, Q. Jiang, X. Wang, J. Yang et F. Jiang. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **11**, p.1295 (2019).
[172] M. Goerbig et G. Montambaux. Dirac Fermions in Condensed Matter and Beyond. *Matière de Dirac, Séminaire Poincaré.* **XVIII**, p.23 (2014).
[173] T. Darmanin, J.-P. Laugier, F. Orange et F. Guittard. *J. Colloid Interface Sci.*, **466**, p.413 (2016).
[174] D. Jérome. *Solid State Sci.*, **10**, p.1692 (2008).
[175] P. Limelette, P. Wzietek, S. Florens, A. Georges, T. A. Costi, C. Pasquier, D. Jérome, C. Mézière, et P. Batail. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 016401 (2003).
[176] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, et K. Bechgaard. *J. Phys. Lett.*, **41**, p.95 (1980).

RÉSUMÉ

L'influence de la morphologie et du taux d'oxydation sur les propriétés de transport électrique et thermoélectrique du système PEDOT-Tos en film mince ont été étudiées en fonction des paramètres de polymérisation en *spin-coating* et des traitements post-synthèses d'une part ainsi que par la réalisation de mesures physiques à température et pression variables d'autre part. Les polymères ont été caractérisés par spectroscopie *UV-Vis-NIR* et diffraction de rayons X indiquant des dopages très fortement dépendants à l'hygrométrie et à la température du milieu réactionnel. Les traitements chimiques à l'éthanolamine (réducteur-déstructurant) ou à l'acide sulfurique (oxydant-structurant) ainsi que les traitements thermiques ont permis de moduler le taux d'oxydation et le degré de cristallinité du polymère conjugué. Une analyse de l'interdépendance liant le coefficient Seebeck à la conductivité électrique à 300 K sous 10^{-8} bar sur une large gamme de dopage a révélé un transport assuré par des fermions de Dirac diffusés par des impuretés non écrantées à travers la loi $\alpha \propto \sigma^{-1/s}$ où s=4 ; transport paraissant universel aux polymères conjugués d'après la compilation de données dispensées par la littérature. L'existence de telles quasi-particules pseudo-relativistes sans masse serait permise par une tridimensionnalité structurale du système ou une distribution parabolique des densités d'états électroniques. Une analyse des mesures de conductivité électrique basée sur cette découverte a permis de constater un mécanisme de transport propre aux métaux granulaires s'accordant avec les observations réalisées en microscopie exhibant des sphérulites apparentées aux grains concernés ainsi qu'avec l'analyse du coefficient Seebeck en température révélant une métallicité intrinsèque du système. Le PEDOT-Tos est donc un métal de Dirac granulaire. Cette conclusion est corroborée par la présence de *crossovers* entre un régime métallique et un régime isolant en dopage, en pression et en température ainsi que par des mesures d'effet Hall indiquant une densité de porteurs de charge relativement élevée de l'ordre de 10^{28} m^{-3}.

ABSTRACT

Influences of morphology and oxidation level on the electrical and thermoelectrical transport properties in the spin-coated PEDOT-Tos thin film system were studied as a function of several polymerization parameters as well as post-synthesis treatments and physical measurements within variable temperature and pressure. Polymers have been characterized with infrared spectroscopy, UV-Vis-NIR spectroscopy and X-ray diffraction indicating a doping level and a morphology strongly dependent on hygrometry and storage temperature of the reacting mixture. Chemical treatments with ethanolamine (reducing-destructuring) or with sulfuric acid (oxidizing-structuring) as well as heat treatments permitted the modulation of the oxidation level and the degree of crystallinity of the conjugated polymer. A scaling analysis of the interdependence linking the Seebeck coefficient to the electrical conductivity at 300 K and over 10^{-8} bar over a wide range of doping revealed a transport provided by Dirac fermions scattered by unscreened ionized impurities from the scaling law $\alpha \propto \sigma^{-1/s}$ with s=4 ; this transport appearing universal to conjugated polymers according to the provided compilation of data from the litterature. The existence of such massless pseudo-relativistic quasiparticles should be allowed by a structural three-dimensional system or a parabolic distribution of state densities whose manifestations remain to be experimentally observed. An analysis of the electrical conductivity measurements based on this discovery revealed a transport mechanism inherent to granular metals in good agreement with the observations allowed by optical and electronic microscopy exhibiting spherulites and with the analysis of the Seebeck coefficient revealing a intrinsic metallicity. Hence, the PEDOT-Tos is a granular Dirac metal. This conclusion is corroborated by metal-insulator crossovers with doping, pressure and temperature as well by Hall effect measurements indicating a charge carriers density of 10^{28} m^{-3}.