

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Docteur Moulay Tahar Saida

Faculté des Sciences et Technologie

Département : Chimie



Mémoire de fin d'études pour l'obtention

Du diplôme master option « Matériaux Organiques »

*Réalisation d'une diode de Schottky à base
d'un Semi-conducteur organique*

Présenté par :

M^{elle} Guendouzi Kheira

Présidente : M^{me} MILOUDI Safia M.A de l'U.D.M.T à Saida

Examinatrice : M^{elle} AYAT Moulkheir M.A de l'U.D.M.T à Saida

Examinatrice : M^{elle} BOUTALEB Nadia M.A de l'U.D.M.T à Saida

Rapporteur : M^{me} NAAR Nacera M.C.B de l'U.D.M.T à Saida

2012-2013

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

D'abord

🌟 A mes très chers parents

🌟 A mes frères et sœurs en général

🌟 A toute ma famille

🌟 A tous ceux qui m'ont aidé au niveau du

laboratoire de l'université D.M.T Saida

🌟 A tous mes enseignants durant mon

cursus universitaire et pour leur

soutien moral et pédagogique.

🌟 A tous mes amis (es) sincères.

G.kheira



Remerciement

Ce travail a été réalisé à l'Université Dr. Moulay Tahar département chimie sous la direction de Madame NAAR NACERA Maitre de Conférences à l'Université D.M.T qu'elle trouve ici ma profonde reconnaissance pour son aide à réaliser ce mémoire et l'intérêt qu'elle a témoigné pour l'ensemble de mes travaux. Je tiens à lui exprimer tous mes sincères remerciements pour faire ce mémoire fait dans les meilleures conditions en assurant les analyses nécessaires hors de notre université.

J'adresse également mes remerciements à tous les enseignants du département de chimie de l'aide, que ce soit de près ou de loin pour l'accomplissement de ce modeste travail.

Je remercie aussi le personnel responsable de l'équipe de laboratoire qui m'a facilité la tâche et d'avoir tout les outils et les équipements nécessaires pour faire des expériences.

Je remercie également mes collègues « section Master Matériaux Organiques » : Fatima, Nouria pour toute l'aide qui m'ont apportée.

Je voudrais aussi remercier mes parents et toutes mes copines pour leur soutien moral et leurs encouragements le long de l'année pratique.

 *Guendouzi.k*



Sommaire

TABLE DES MATIERES

Introduction Generale	1
-----------------------------	---

PARTIE I

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : POLYMERES CONDUCTEURS (polyaniline)

I-Introduction	5
II. Les polymères conjugués semi-conducteurs	5
II.1. Structure chimique les polymères conjugués	5
II.2. La conductivité, la conductance, la résistivité et la résistance	6
II.3. Phénomène de conduction dans les polymères conducteurs	7
II.4. Théorie de conduction dans les polymères conducteurs.....	7
II. 5. Dopage et structure des polymères conducteurs	9
II.5.1. Types d'agents de dopage.....	9
II. 5.2. Méthode de dopage.....	11
II.5.2.1. Dopage chimique	11
II.5.2.2. Dopage électrochimique.....	12
II.5.2.3. Dopage par injection de charges à l'interface M/S	12
II.5.3. Le processus de dopage.....	12
II.6. Application des polymères conducteurs	13
III. La polyaniline.....	14
III.1. Historique.....	14
III.2. Généralité	14
III.3. Structures de la polyaniline.....	15
III.3.1. Structure des différentes formes de la polyaniline.....	16
III.4. Dopage de la polyaniline	17
III.4.1. Le dopage acide : (dopage de type p).....	19
III.4.2. Dopage de type n de la polyaniline	19
III.5. Mécanisme de la polymérisation de PANI.....	21
III.6. Propriétés de la PANI	25

III.7. Synthèse de la polyaniline.....	25
III.8. Les applications de la polyaniline.....	26
Références	27

CHAPITRE II : DIODE SCHOTTKY

I. Introduction.....	31
I. 1. Diode Schottky	31
I.2. Présentation D'une Diode	32
I.3. Structure métal-semi-conducteur	33
I. 4. Les types contacts métal / semi-conducteur	35
I.4.1. Contacts redresseurs	35
I.4.2. Contacts ohmiques	38
I. 5. Théories de formation de barrière Schottky	39
I.5.1. Théorie de Schottky.....	40
I.6. Mécanismes de conduction dans les diodes Schottky	41
I.6.1. Théories de transport.....	42
I.6.2. Émission au dessus de la barrière	42
Références	44

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction	45
II. Présentation des réactifs utilisés	45
III. Protocol Expérimental.....	46
III.1. Préparation de la PANI-HCL.....	46
III.1. 1. Description de l'expérience (éméraldine sel PANI-HCL).....	46
III.2. Préparation de l'éméraldine base EB (PANI -base)	47
III.2.1. Description de l'expérience éméraldine base(EB).....	47
IV. Caractérisation spectrale.....	47
IV. 1. Caractérisation par spectroscopie (FTIR).....	47
IV.2. Etude spectroscopique par UV-Visible- Proche Infra Rouge.....	50

IV. 3. Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	52
V. Caractérisation thermique.....	54
V.1. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	54
VI. Caractérisation des propriétés Electriques	56
VI.1.Mesure la conductivité électrique	56
VI.2.Caractérisation Tension-Courant	58
VII. Réalisation d'une jonction PANI-HCl / Cu.....	60
VII.1.Caractérisation I(V) de la jonction PANI-HCl/Cu.....	61
VII.2.Calcul de la hauteur de la barrière de potentiel à l'équilibre (Φ_B)	63
VII.3. Calcul du facteur d'idéalité.....	64
Références	65

CONCLUSION

ERATTA

RESUME

La polyaniline est un polymère conducteur, utilisée dans le domaine de la microélectronique. Il combine les polymères typiques et les propriétés électriques des métaux. à l'échelle industrielle, c'est son utilisation dans les connecteurs électriques dans sa forme polyaniline sel, afin d'atteindre diode de Schottky, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques de la forme base et forme sel (caractérisation spectrale, thermique et électrique). La seconde étude est de réaliser une diode Schottky qui est de type contact métal / semi-conducteur, ainsi que les mécanismes de prestation de diode Schottky. Pour réaliser l'application de la formule suivante:

$$I=I_s. (\exp (qV/kT) - 1) \quad I_s=A*.T2.\exp (-q.\Phi_B/k.T),$$

De là, calculer les valeurs de la hauteur de la barrière de potentiel à l'équilibre ($\Phi_B= 0,165$ eV) et le facteur d'idéalité ($n=78,60$).

ABSTRACT

The polyaniline is a conductive polymer, used in the microelectronics field. This polymer combines the typical properties polymers and the electrical properties of metals. An industrial scale is their possibility of its use in electrical connectors. In order to realize a device Schottky, we studied the chemical and physical properties of the basic and salt forms 'spectral, thermal and the electrical characterization properties of the salt form). The second study is the realization of Schottky device's (types of metal / semiconductor contacts), the delivery as the mechanisms of this device, achieve connect to metal (Cu) / semiconductor (polyaniline) performed by Joule effect and the thermal effect, where the application of the following formula:

$$I=I_s. (\exp (qV/kT) - 1) \quad I_s=A*.T2.\exp (-q.\Phi_B/k.T),$$

From there, the values calculate of the height potential barrier at equilibrium is ($\Phi_B = 0.165$ eV) and the value of the ideality factor round ($n = 78.60$)

ملخص

البولي أنلين هو من البوليمرات الموصلة وهو مادة نستطيع استعمالها في مجال الالكترونيات الدقيقة. فهو يجمع بين نمطية البوليمرات و خصائص التوصيلية الكهربائية للمعادن وللاستفادة من هذا المركب في النطاق صناعي و إمكانية استعماله في موصلات الكهربائية. للحصول على أحسن خصائص موصلية كهربائية لبولي أنلين الملح التي تحقق ديود شوتكي قمنا بدراسة الأولوية للخصائص الكيميائية و الفيزيائية لشكل قاعدة و شكل ملح و التوصيف الطيفي و الحراري لكليهما, توصيف خصائص الكهربائية لشكل الملح. أما الدراسة الثانوية اختصت في تركيب جهاز ديود شوتكي وأنواع اتصالات المعادن / أشباه الموصلات و كذلك آليات التوصيل في الثنائيات شوتكي. لتحقيق اتصال المعدن (نحاس) بشبه الموصل (لبولي أنلين) نفذت بواسطة تأثير جول و يرجع ذلك إلى التأثير الحراري حيث تطبق الصيغة التالية :

$$I=I_s. (\exp (qV/kT) - 1) \quad I_s=A*.T2.\exp (-q.\Phi_B/k.T)$$

و من هنا نستخلص قيم حساب ارتفاع الجدار المحتملة في التوازن ($\Phi_B = 0.165$ eV) و معامل المثالية ($n= 78,60$).

Introduction Générale

Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ».

La plupart des polymères organiques produits sont des isolants électriques. Les polymères conducteurs, ou plus précisément polymères conducteurs intrinsèques organiques (PCI) possèdent des liens délocalisés (souvent dans un groupe aromatique) qui forment une structure similaire. Quand on applique une tension entre les bornes, il y a un passage de courant. La principale différence entre les polymères conducteurs et les semi-conducteurs inorganiques est la mobilité des électrons. Outre leurs intérêts en chimie fondamentale, ces recherches ont donné naissance à de nombreuses applications récentes, comme les diodes électroluminescentes, de nombreux écrans vidéo, de nouveaux marquages de produits dans les supermarchés, des traitements de pellicules photographiques, etc. [1]

Le polypyrrole et la polyaniline ont été étudiés en France par Jozefowicz, Yu et Buvet dès 1965 et en Italie pour le polypyrrole par Dall'Olio et Bochi dès 1966.

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples liées entre elles par des liaisons covalentes. Grâce à leurs diversité et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications. Ils sont largement utilisés par exemple dans l'industrie de l'emballage, dans le secteur du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, et des nombreuses applications potentielles telles que : les batteries légères, les composants électroniques, les matériaux anti-décharges électrostatiques, le blindage électromagnétique, les diodes électroluminescentes, ou les séparateurs de gaz [2- 3].

En 1985, MacDiarmid et al. [4] montrent que parmi les PCI, la polyaniline (PANI) présente une bonne stabilité. Il est aussi le seul PCI pouvant présenter soit un dopage protonique le rendant

sensible aux variations de pH [5] soit électrochimique. De plus ce PCI est bon marché, devenant ainsi le premier polymère conducteur commercialement disponible. Dès 1992, des applications impliquent la PANI sont en cours d'étude et de mise au point dans divers laboratoires et industries. Ces études ont débouché sur la création de sociétés ou de filiales, comme par exemple Panipol, Ormecon, Polyone, Plextronics,... Elles se consacrent à la commercialisation et au développement de la polyaniline pour des applications dans le domaine de l'électronique plastique.

Le développement de nouvelles technologies pour les applications de télécommunications, de radionavigations et radars sont aujourd'hui d'un intérêt stratégique et commercial majeur.

Le développement de nouvelles filières de composants à effet de champ prend un formidable essor dans ces nouvelles technologies, la demande et la production de circuits intégrés à base de transistors à effet de champ est très élevée. Ce développement spectaculaire a conduit à une recherche robuste soit au niveau de composants plus en plus performants ou vers nouvelles applications, entraînant une montée en fréquence et autorisant une amplification de puissance plus importante.

Les transistors à effet de champ sont toujours parmi les composants électroniques omniprésents dans notre vie quotidienne, ils jouent un rôle très important dans la nouvelle technologie. Ils résident au cœur de la révolution qui a porté une grande part de développement technologique de très haut niveau.

Historiquement, le principe de fonctionnement des transistors à effet de champ a été décrit pour la première fois par W. Shockley en 1952 [6]. Il repose sur la modulation du courant passant entre les électrodes de drain et de source. Cette modulation est commandée par la tension appliquée sur l'électrode latérale de grille. Ce dispositif présente l'avantage d'être unipolaire : un seul type de porteurs participe à la conduction du courant.

Le transistor à effet de champ à grille Schottky MOSFET en Gallium-Arsenic (GaAs) est proposé pour la première fois par C. A. Mead en 1966 [7], puis réalisé par W. W. Hooper et W. L. Lahrer en 1967 [8], ce composant a été utilisé pour mettre à profit la rapidité de la réponse de la diode Schottky résultant de l'absence de stockage des porteurs minoritaires. Aujourd'hui ces transistors présentent alors des fréquences supérieures à 100 GHz, avec un facteur de bruit très faible.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés physico-chimiques d'un film de polyaniline en vue d'applications en microélectronique (dispositif diode Schottky).

Le travail présenté dans ce mémoire est divisé en deux parties.

La première partie consiste une étude bibliographique comporte un approfondissement global sur les polymères conducteurs en général et la polyaniline en particulier en développant les différentes propriétés et applications de ce polymère. Ensuite on présente la théorie de la diode Schottky et son mécanisme de conduction.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale. Cette dernière inclut la synthèse de la polyaniline émeraude dans sa forme base et sa forme sel (le dopage et dèdopage) avec la caractérisation spectrale, thermique et électriques des échantillons obtenus. Cette partie est suivie par la déposition du polymère conducteur synthétisé comme une couche semi-conductrice sur un conducteur métallique pour réaliser une diode de Schottky en spécifiant son facteur d'idéalité.

Enfin, ce travail renfermera une conclusion, ou on présente l'ensemble des résultats obtenus avec quelques perspectives pour la suite de ce travail.

Références

- [1] http://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A8re_conducteur.
- [2] A. Mirmohseni, R. Solhjo, Eur. Polym. J. 39, p. 219- 223 (2003).
- [3] A. Mirmohseni, W.E. Price, J. Membrane. Sci. 100, p. 239-248 (1995).
- [4] W. Huang, B.D. Humphrey et A.G. MacDiarmid, Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 82 (1986) p.2385-2400.
- [5] J.-C. Chiang et A.G. MacDiarmid, 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, Synthetic Metals 13 p.193-205, (1986).
- [6] W. Schokley « A unipolar field effect transistor », Proc IEEE, Vol 40, 1952.
- [7] C. A Mead « Schottky barrier gate field effect transistor », Proc IEEE, Vol 54, 1966.
- [8] W W.Hooper and W.L.Lehrer « An epitaxial GaAs field effect transistor », Proc.IEEE, Vol 55, 1967.

I. Introduction

Dans les domaines de l'électronique, les polymères ont longtemps été utilisés comme isolant. A partir des années cinquante, la recherche manifesta un vif intérêt pour l'étude de matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des métaux.

Parmi eux, la polyaniline (PANI), en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 10^2 S.cm^{-1} [1].

II. Les polymères conjugués semi-conducteurs

Les polymères conjugués semi-conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons et trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons. Par contre la recherche scientifique a confirmé que cette catégorie de matériaux présente une certaine rigidité significative de la chaîne qui peut rendre ce polymère π -conjugué insoluble et infusible. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques.

Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique [2].

II.1. Structure chimique les polymères conjugués

Les polymères conjugués non substitués peuvent être répertoriés en plusieurs familles:

- systèmes polyéniques, comme le polyacétylène.
- systèmes aromatiques, comme le pol(p-phénylène).
- systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly (p-phénylène-vinylène).
- systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le Polyfurane.
- systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

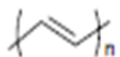
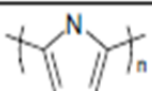
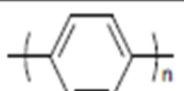
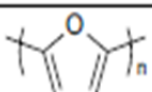
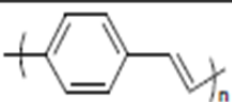
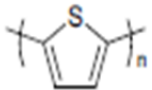
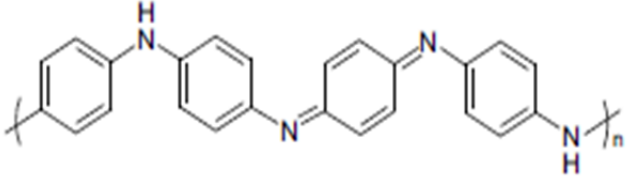
<i>Famille des polymères</i>	<i>Exemple</i>
Poly(acétylène)	
Poly(pyrrole)	
Poly(p-phénylène)	
Poly(furane)	
Poly(p-phénylène vinylène)	
Poly(thiophène)	
Polyaniline	

Tableau .1. Quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

II.2. La conductivité, la conductance, la résistivité et la résistance

La **résistivité** d'un matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la **résistance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section ; elle s'exprime $\Omega \cdot m$ (Ohm \times mètre) dans le système international d'unités.

La **conductivité** électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à laisser le passage du courant électrique. La conductivité est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la **conductance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section ; elle s'exprime en S/m dans le système international des unités. C'est le rapport entre la densité de courant et l'intensité du champ électrique.

Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque Sigma : σ .

II.3. Phénomène de conduction dans les polymères conducteurs

La grande majorité des polymères conjugués sont constitués d'une alternance de simple (type σ) et de double (type π) liaisons carbonées, qui assurent des fonctions différentes:

- La configuration σ permet de maintenir la cohérence de la structure.
- La liaison π permet une délocalisation des électrons le long de la macromolécule.

Même si dans cette configuration les états électroniques attendus sont étendus, ces matériaux restent semi-conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10^{-12} à $10^{-7} \text{ S. cm}^{-1}$. Par une opération de dopage nous pouvons augmenter leurs valeurs de conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur. Ainsi dopés, ils possèdent une conductivité proche des métaux (10^5 S. cm^{-1}) [3-4]. Les différentes valeurs de la conductivité électrique pour les conducteurs, semi conducteurs et les systèmes isolants sont présentées dans la figure ci-dessous.

II.4. Théorie de conduction dans les polymères conducteurs

A l'état solide, les matériaux possèdent une bande de valence (BV) où se trouvent tous les électrons et une bande de conduction (BC). Dans le système, la bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite, le gap, dont l'amplitude varie selon le type de molécule (conducteurs, semi-conducteurs ou métal) [5]. Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers une place vacante (trou) et l'occupe. Quand les bandes sont complètement remplies ou vides, il ne peut pas y avoir de conduction, le matériau est dit alors, isolant le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est supérieur à 5 eV. Les Polyanilines possèdent des gaps entre 1 et 1,4 eV font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap (cf. figure. 2) [6].

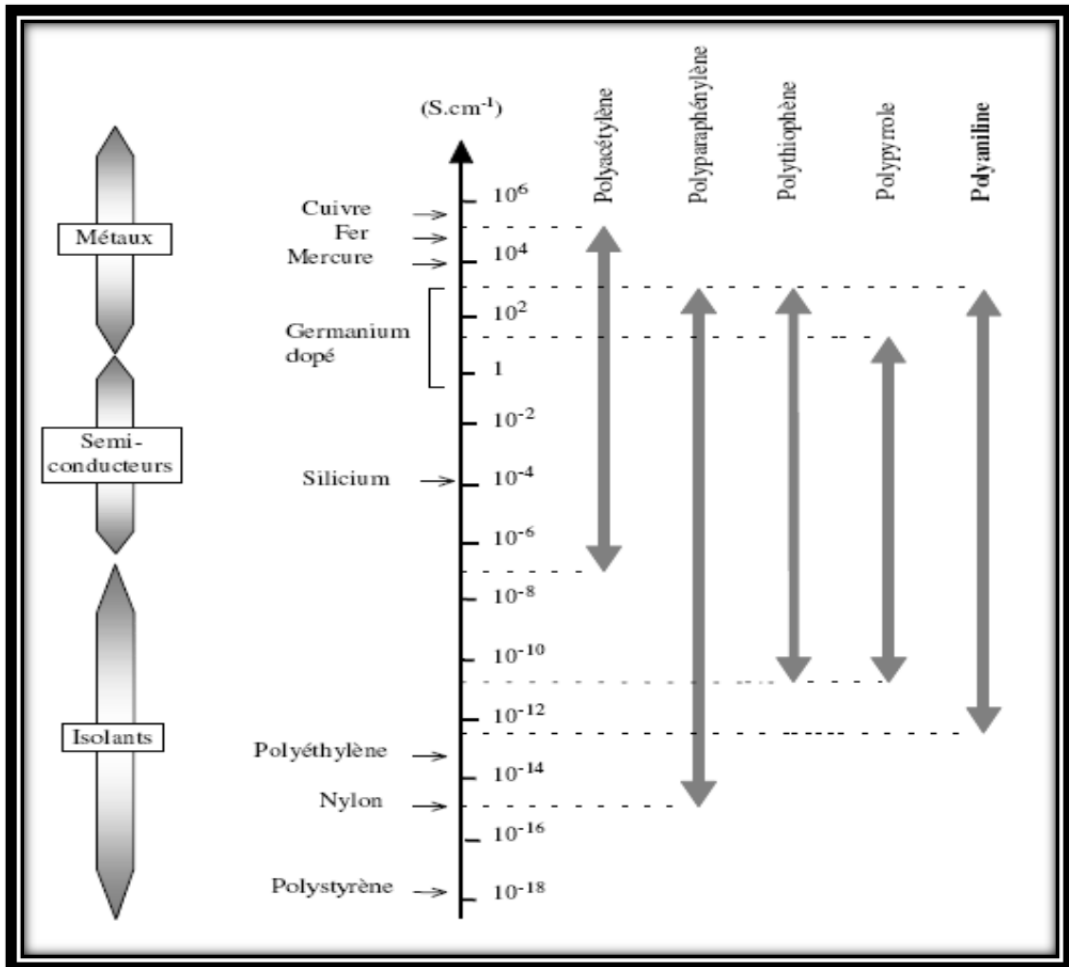


Figure.1. Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères. [7]

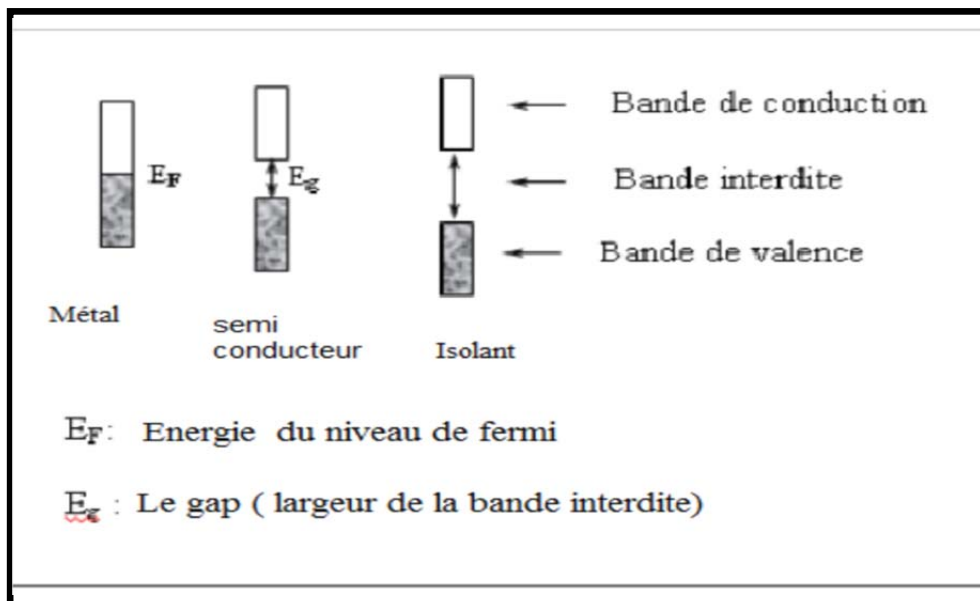


Figure.2. Schéma de bande ; matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants

II. 5. Dopage et structure des polymères conducteurs

Tous les PCI sont réalisés à partir de matériaux polymères conjugués. Il s'agit de polymères qui ont la particularité de se présenter sous la forme de molécules reliées ensemble par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles. Ceci permet d'avoir, tout au long de la chaîne moléculaire, une légère délocalisation des charges qui assurent ces liaisons conjuguées. Dans cet état, les PCI ont des propriétés qui se rapprochent de celles d'un semi-conducteur. Pour le rendre conducteur, il est nécessaire d'effectuer un dopage sous la forme d'une oxydation ou d'une réduction. Ce terme « dopage » est emprunté de la physique des semi-conducteurs, bien que le dopage des polymères conducteurs intrinsèques présente une nature chimique totalement différente. L'effet du dopage est d'accentuer très fortement la délocalisation des charges électroniques. La structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par sauts des charges le long de la chaîne carbonée et le polymère devient conducteur [8].

II.5.1. Types d'agents de dopage

Les agents de dopage sont de forts agents réducteurs ou agents oxydants. Ils peuvent être des molécules et des composés neutres ou des sels inorganiques qui peuvent former facilement des ions. Les agents dopants peuvent être neutres, ioniques, organiques et polymériques, comme illustré dans le tableau ci-dessous.

- ❖ *Les agents dopants neutres* sont convertis en ions positifs ou négatifs avec ou sans des modifications chimiques durant le processus de dopage.
- ❖ *Les agents dopants ioniques* sont soit oxydés ou réduits par un transfert d'électron avec le polymère et l'ion contrepartie reste avec le polymère afin de rendre le système neutre. Un autre type d'agent dopant ionique inclus l'anion dérivé de la dissociation de la molécule du dopant, qui neutralise la charge positive du polymère durant le processus de dopage électrochimique.
- ❖ *Les agents dopants organiques* sont des dopants anioniques, généralement incorporés dans les polymères à partir d'électrolytes aqueux durant la déposition anodique du polymère.
- ❖ *Les agents dopants polymériques* sont des électrolytes de fonctions polymériques contenant des anions amphiphiliques [9].

<i>Agents de dopages</i>	<i>Espaces active pour le dopage</i>	<i>Polymère</i>
<u>Neutres</u>		
I ₂	I ₂ ⁻	PA, PPS, ppp
Br ₂	Br ⁻	PA (trans)
AsF ₂	AsF ₆ ⁻	PA, PPS, PPP
Na	Na ⁺	PA
K	K ⁺	PPP
H ₂ SO ₄	-	PANI
FeCl ₃	FeCl ₄ [†]	PA
SnCl ₄	SnCl ₂ ⁻	PA
AlCl ₃	AlCl ₄ ⁻	PP
<u>Ioniques</u>		
LiClO ₄	ClO ₄ ⁻	PPY, PTh
Na-naphthalide	Na ⁺	PA (trans)
FeClO ₄	ClO ₄ ⁻	PA, PPY, P3MT
LiBE ₄	BF ₄ ⁻	PPY, PTh
CF ₃ SO ₃ Na	CF ₃ SO ₃ ⁻	PPY, PTh
(CH ₃) ₃ NPF ₆	PF ₆ ⁻	PTh
	(CH ₃) ₃ N ⁺	PA(cis)
Bu ₄ NCIO ₄	ClO ₄ ⁻	PA
LiAsF ₆	LiAsF ₆	

Tableau 2-a. Les agents de dopage pour les composés inorganiques

<i>Agents de dopages</i>	<i>Espaces active pour le dopage</i>	<i>Polymère</i>
<u>Organiques</u>		
CF ₃ COOH	COO ⁻	PPY
CF ₃ SO ₃ Na	SO ₃ ⁻	PPY
p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	SO ₃ ⁻	PPY
<u>Polymériques</u>		
<u>PVS</u>	SO ₃ ⁻	PPY, PANI
<u>PPS</u>	SO ₃ ⁻	PPY, PANI
<u>PS-Co-MA</u>	COO ⁻	PPY

Tableau 2- b. Les agents de dopage pour les composés organiques

II. 5.2. Méthode de dopage

Le dopage des polymères conjugués est une véritable réaction d'oxydo-réduction du polymère. Il consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes, et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. La conductivité pour un même polymère entre son état isolant et son état conducteur peut être multipliée par 10⁸ (8 ordre de grandeur).

Le dopage peut être effectué selon plusieurs méthodes : dopage chimique, électrochimique, ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

II.5.2.1. Dopage chimique

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [10-11]. Au cours du dopage, il y a transfert d'électrons, ce qui modifie le

nombre total d'électrons π de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible.

II.5.2.2. Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [10-11].

II.5.2.3. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes π^* et π du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande π^*) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande π). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ion en utilisant cette méthode [11].

II.5.3. Le processus de dopage

Le dopage de semi conducteur organique consiste l'oxydation ou la réduction du polymère associée à l'insertion d'un contre-ion.

Ce phénomène de "dopage" dans les semi-conducteurs organiques consiste à introduire des molécules liées à la chaîne polymère par transfert de charge ce qui engendre une déformation locale avec l'apparition d'un niveau d'énergie sur lequel l'électron ou le trou viennent se placer. Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères. Cependant le "dopant" maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion (cf. figure.3). On dit qu'il y a formation d'un polaron. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les molécules "dopantes" sont introduites en grande quantité (30 % dans le cas de la polyaniline) [12].

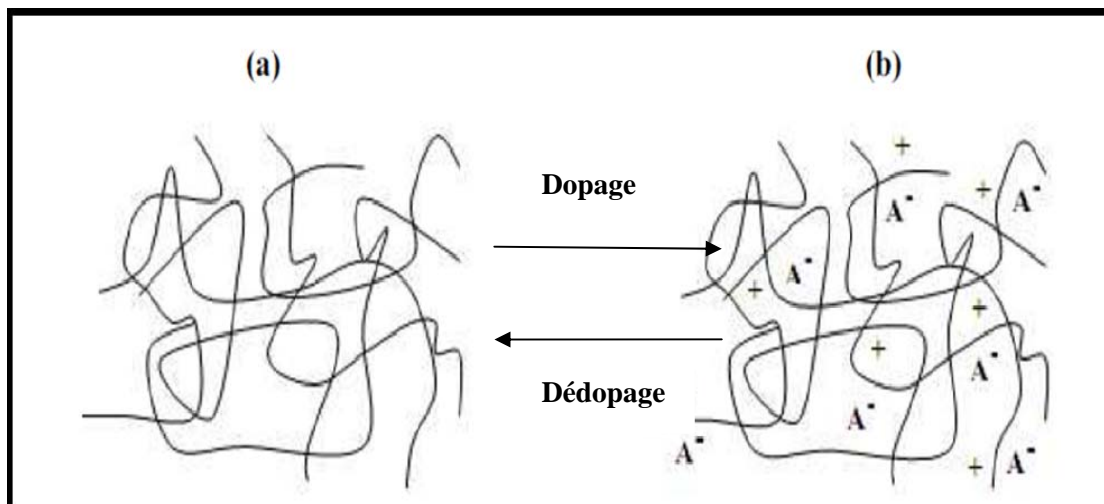


Figure. 3. Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé ; (b) Polymère conjugué dopé : sel conducteur (polymère chargé et le dopant).

II.6. Application des polymères conducteurs

Le succès des polymères conducteurs dépend des considérations économiques. Tels que : leurs coût par rapport à celui des conducteurs inorganiques. Les polymères conducteurs intrinsèques sont des matériaux qui restent encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes, mais commencent à percer ce domaine en début de ce millénaire, particulièrement par le biais des applications suivantes :

- a) Incorporation dans les thermoplastiques où la première application potentielle consiste à remplacer les charges minérales conductrices par des polymères conducteurs pour les applications telles que les revêtements antistatiques [13-14-15], les revêtements électromagnétiques [13, 16] et les absorbants des micro-ondes, ondes radar, etc. [17].
- b) Applications dans les générateurs électrochimiques : pour le stockage d'énergie des batteries et piles au lithium sont commercialisées [16].
- c) Afficheurs électro-chromes (écrans plats, diodes).
- d) Capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution) [17, 18].
- e) Textiles conducteurs (chauffants par effet Joule) [19].
- f) Protection contre la corrosion [13].

III. La polyaniline

III.1. Historique

Les premiers travaux sur la polyaniline (PANI) de Runge datent des années 1830 [20]. Quelques années plus tard, Fritzsche a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline ».

En 1856, William Henry Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté et fait de la PANI le premier polymère commercialisé, même si, à l'époque, elle n'était pas connue pour ses propriétés de conduction.

En 1910, les travaux de Green et al. Déterminent la terminologie actuelle de la PANI et de ses différents états d'oxydation.

Mais l'élan sur les études de la PANI a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. En effet, après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la PANI, grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches.

Depuis 1985 [21] la PANI est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis-à-vis de l'environnement extérieur [22] tout en ayant une conductivité élevée et contrôlable [23].

III.2. Généralité

Dans la famille des polymères conducteurs électroniques, la polyaniline tient une place importante. La PANI est un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques et électrochimique. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote.

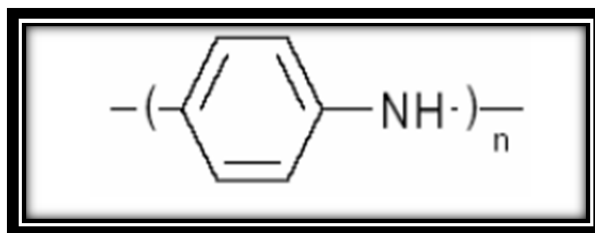


Figure.4. Schéma de la polyaniline

La PANI présente l'avantage d'avoir le monomère le plus peu coûteux, qui est essentiel pour la praticabilité commerciale. La présence des groupements $-NH-$ chimiquement flexibles dans la chaîne du polymère, qui participe non seulement à la protonation/déprotonation mais contribuent également à la formation des bandes π . Le polymère peut être facilement préparé par polymérisation oxydante avec un rendement élevé, est thermiquement stable [24].

La polyaniline possède celle de pouvoir être «dopée» par un acide protonique (dopage acido-basique). Il en résulte une richesse de comportement et des propriétés tout à fait uniques qui font l'intérêt de ce polymère. La polyaniline existe dans une variété de formes qui diffèrent dans les propriétés chimiques et physiques [25].

La forme oxydée de la polyaniline (éméraldine) est conductrice seulement lorsqu'elle est sous la forme dopée (éméraldine sel) alors qu'elle est isolante sous forme d'éméraldine base.

En principe, les atomes d'azote imines peuvent être complètement ou partiellement protonés pour donner les sels correspondants. Le degré de protonation du polymère de base dépend de son état d'oxydation et du pH de l'acide aqueux. Une protonation complète des atomes d'azote imine dans l'éméraldine base par un HCl aqueux par exemple, conduit à la formation d'un radical cation poly semi-quinone délocalisé et elle est accompagnée d'une augmentation de la conductivité électrique [26, 27].

Le sel éméraldine hydrochloré partiellement protonée peut être facilement synthétisé par voie chimique ou électrochimique par une polymérisation oxydante de l'aniline. Il peut être déprotoné par un hydroxyde d'ammonium aqueux pour donner une poudre d'éméraldine base [28].

III.3. Structures de la polyaniline

Le terme polyaniline est un non générique pour une famille entière de polymères qui se distinguent par leur degré d'oxydation dont la formule générale est donnée sur la Figure (5) ([29]).

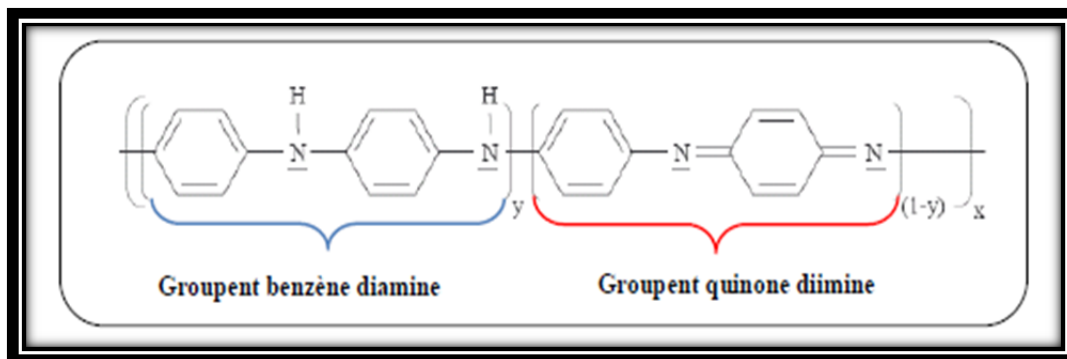


Figure. 5. Structure générale de la polyaniline

Le paramètre (Y) mentionné sur la figure ci-dessus (cf.fig.5) représente le degré d'oxydation du polymère, quant au paramètre (X), il indique le taux de dopage. Les différents degrés d'oxydation sont directement liés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées à la polyaniline.

III.3.1. Structure des différentes formes de la polyaniline

La polyaniline existe sous différentes formes qui dépendent de son état d'oxydation, les 3 formes principales sont (cf. figure. 6)

- ✓ la leucoéméraldine base : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)
- ✓ l'éméraldine base : forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes)
- ✓ la pernigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge)

Parmi ces 3 structures, l'éméraldine base est la seule à être stable et peut être conservée longtemps sans modification significative de ses propriétés. La PANI est différente des autres polymères conducteurs dans le sens où elle présente non seulement des liaisons π dans le cycle aromatique, mais également en dehors du cycle par interactions avec un atome d'azote. Par ailleurs, pour l'éméraldine base, les interactions sont relativement fortes entre les groupes d'imine et d'amine. Ce phénomène explique la difficulté de la transformation de ce polymère dans la forme basique. Les liaisons conjuguées et d'hydrogène causent non seulement l'insolubilité dans les solvants communs mais aussi l'infusibilité. Malgré tout, la dissolution partielle est possible quand l'interaction entre le solvant et la liaison hydrogène polymère remplace l'interaction entre les chaînes [30].

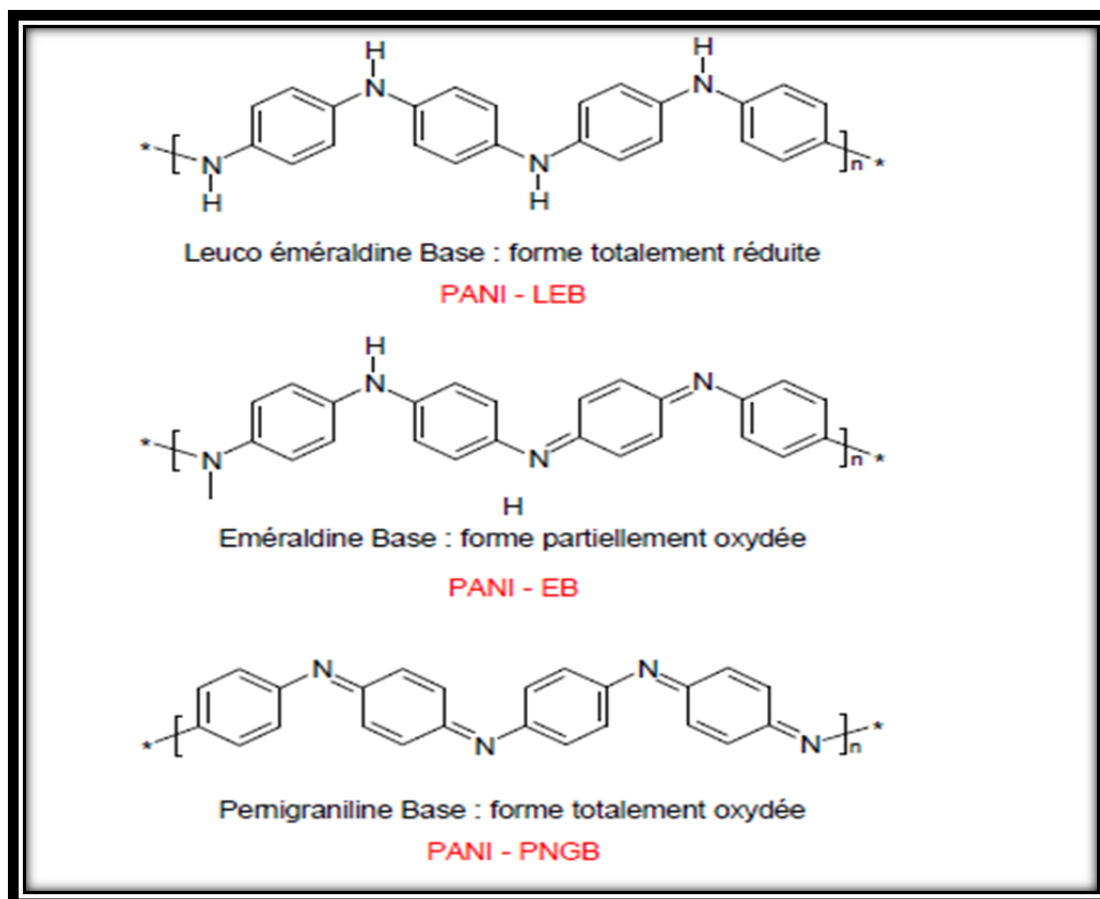


Figure .6. Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

III.4. Dopage de la polyaniline

La polyaniline (PANI) est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote. La polyaniline émeraude base (PANI-EB), est la forme la plus stable de la PANI ; possède autant de groupements benzène diamine que de groupements quinone diimine.

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon une réaction d'oxydoréduction (cf. figure. 7) qui s'accompagne d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit dans le cas de la PANI d'un dopage de type p, soit une réduction d'électrons (ou une introduction d'espèces accepteurs).

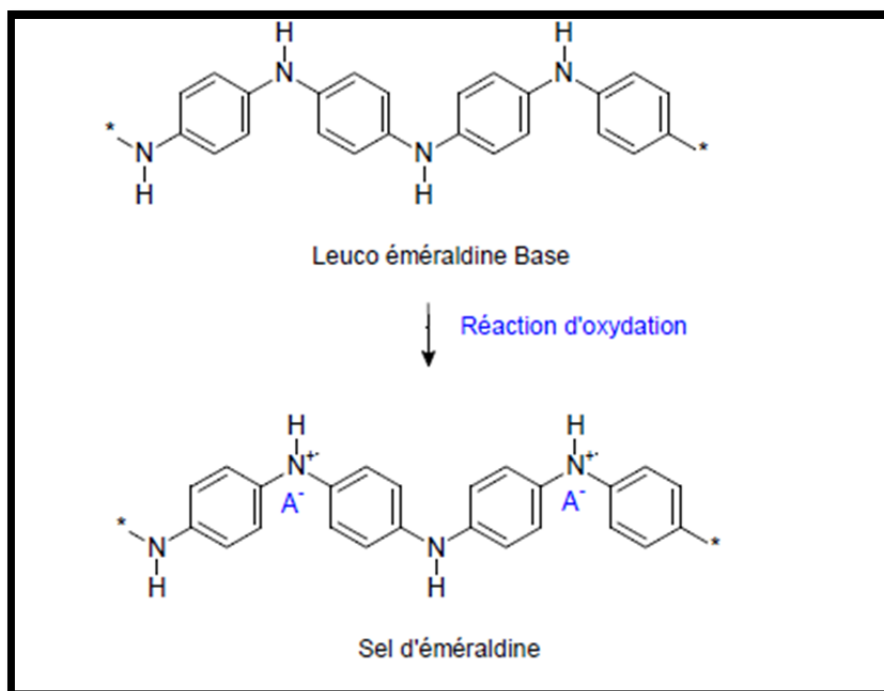


Figure .7. Processus de dopage de la leucoéméraldine base par oxydation

Mais la plus grande particularité de ce polymère est qu'il peut être également dopé par réaction avec un acide de Lewis [31-32] ou par simple protonation de la forme émeraldine base par un acide de Brönstedt [33]. Dans ce dernier cas, le dopage acido-basique (cf. figure. 8) consiste la protonation des atomes d'azote des sites imines. En effet, les pKa de 2,5 et 5,5 correspondent respectivement aux motifs benzène diamine et quinone diimine, favorisent la protonation des sites imines [34].

Le dopage acido-basique de la PANI s'effectue sans modification du nombre d'électrons π ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'émeraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox. Le dopage protonique de type p offre la possibilité de doper et dédoper la PANI de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH.

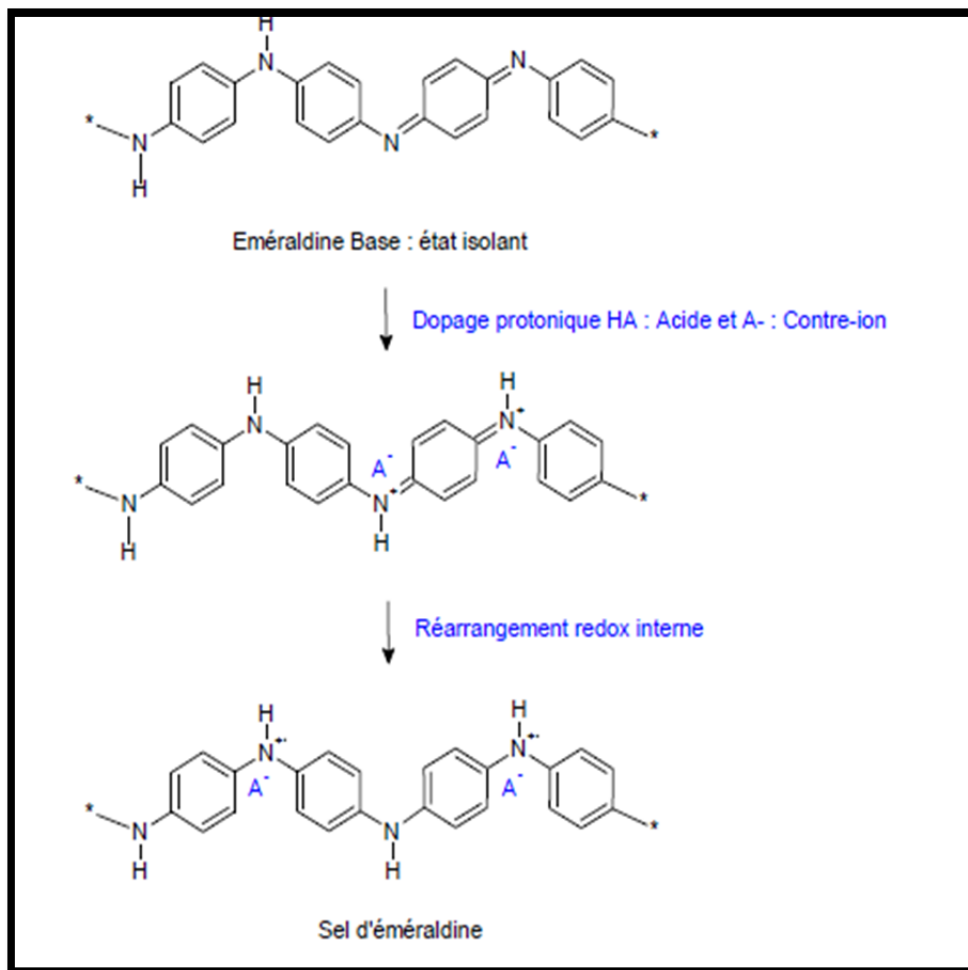


Figure. 8. Processus de dopage protonique de la polyaniline émeraude base

III.4.1. Le dopage acide : (dopage de type p)

Le dopage acide peut s'effectuer en traitant l'émeraude base avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou encore l'acide sulfurique (H₂SO₄), pour obtenir la forme dopée. Lors de la synthèse de la polyaniline, le milieu étant acide, la polymérisation et le dopage se font simultanément. La plupart des auteurs s'accorde sur un dopage via la protonation des imines (cycles quinoïdes), le mécanisme proposé est présenté dans la figure ci-dessous.

III.4.2. Dopage de type n de la polyaniline

Ce type de dopage se fait à partir de la forme émeraude base, par des bases fortes (par exemple NaH, KH). La figure ci-dessous détaille le mécanisme du dopage.

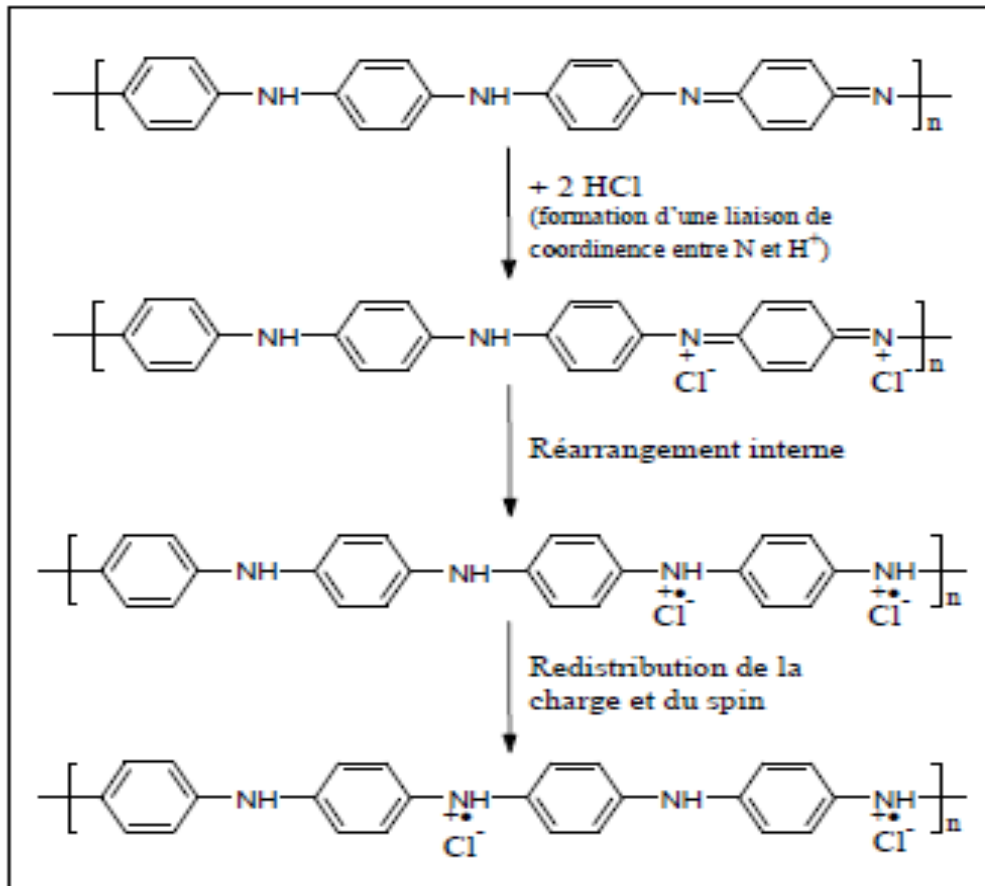


Figure. 9. Mécanisme de dopage avec l'acide chlorhydrique (HCl).

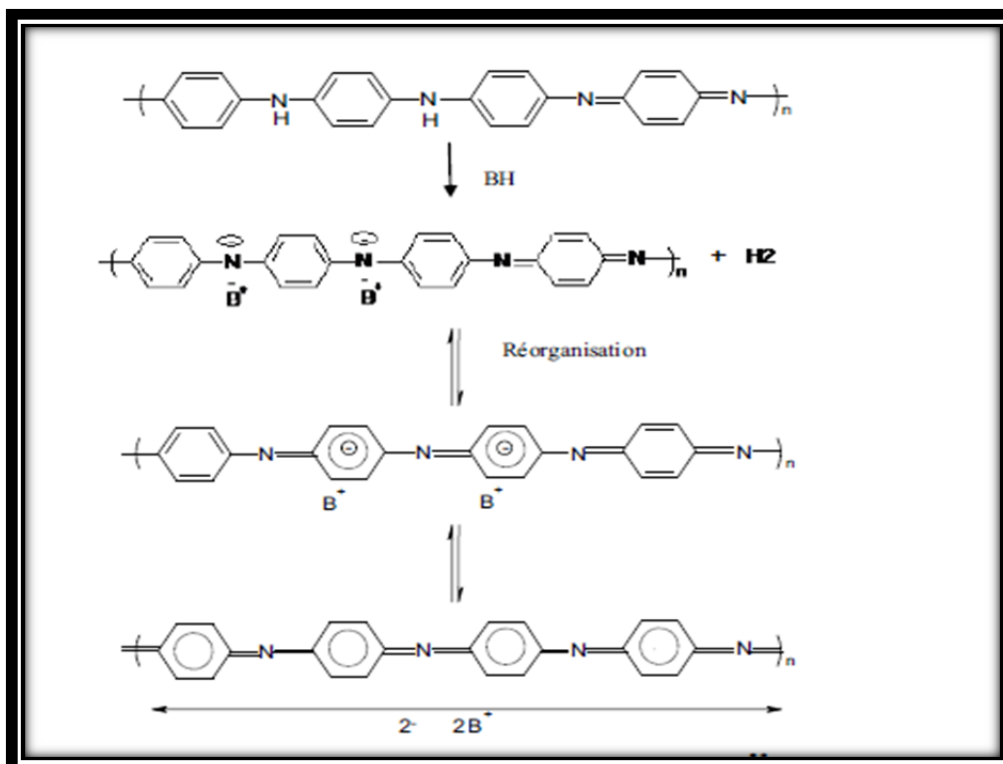


Figure. 10. Mécanisme de dopage n de la polyaniline

III.5. Mécanisme de la polymérisation de PANI

Le mécanisme de la réaction de synthèse de la PANI est schématisé sur la figure (10). C'est une polymérisation radicalaire en chaîne qui implique trois étapes : initiation ou amorçage, propagation et terminaison.

L'initiateur qui provient de la décomposition de l'agent oxydant $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ en deux radicaux libres, réagit avec le monomère en produisant une espèce réactive qui peut réagir avec un autre monomère et résulte en une nouvelle espèce réactive.

Le processus de propagation continu jusqu'à ce que le monomère soit épuisé. Le polymère précipite lorsque les bouts de chaînes réactifs sont désactivés par couplage, c'est l'étape de la terminaison [35].

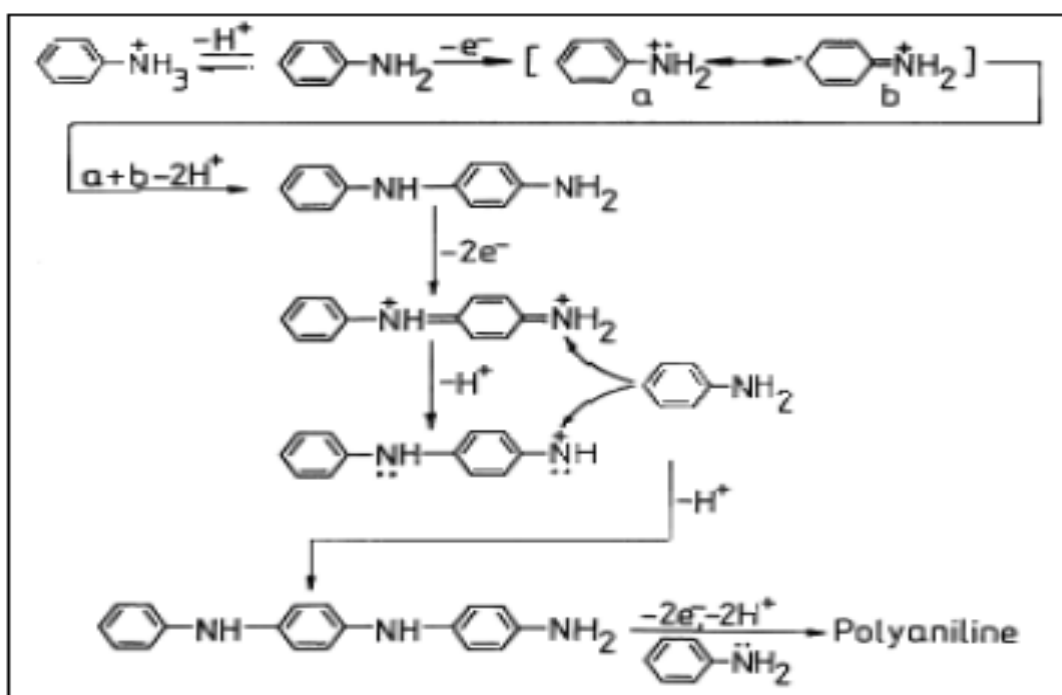


Figure.11. Mécanisme de polymérisation de l'aniline, proposée par Wei et al. [36-37].

III.5.1. Les processus de trois étapes

La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (cf. figure .12).

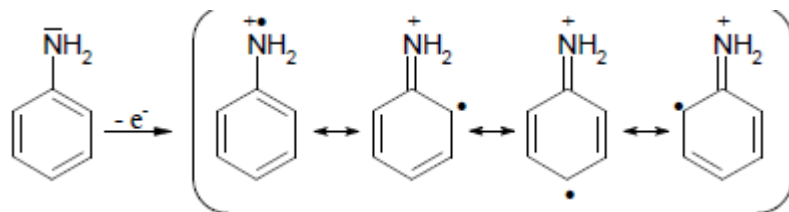


Figure. 12. Formation du cation radical de l'aniline.

Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

- Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline (cf. figure 13).

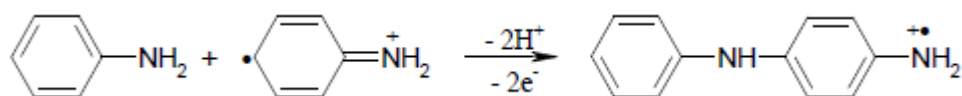


Figure. 13. Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (cf. figure 14).

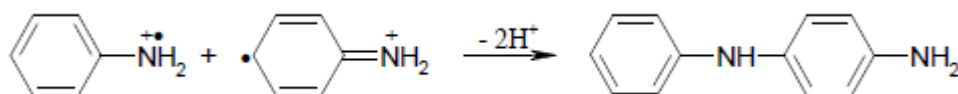


Figure. 14. Couplage de deux cations-radicaux.

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique.

- L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation radical) (cf. figure 15), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

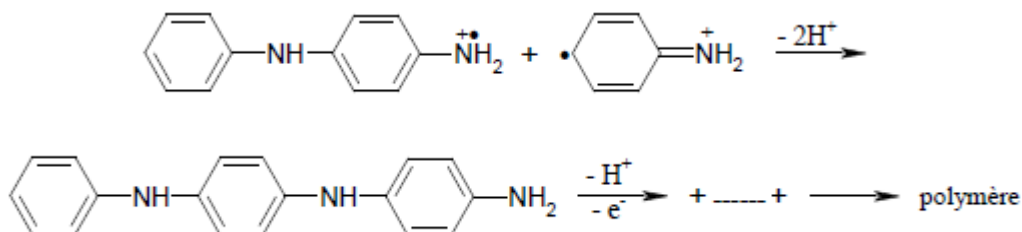


Figure. 15. Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

D'après la figure 14, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine).

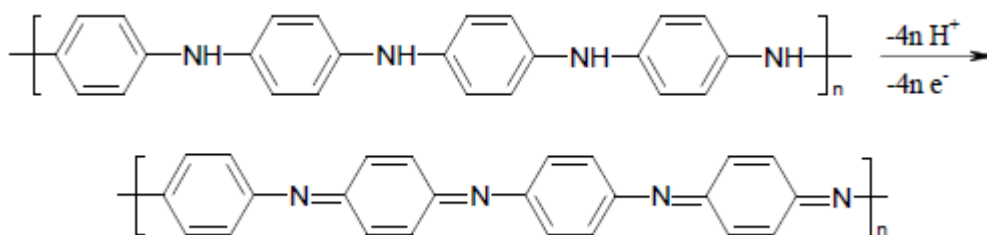


Figure. 16. Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.

Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée) (cf. figure. 16).

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère (cf. figure .17).

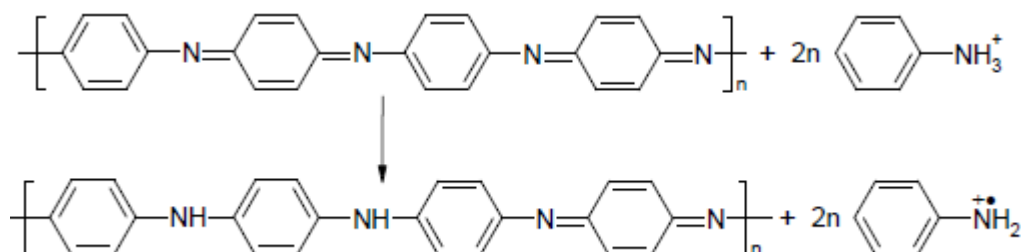


Figure .17. Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).

Mais, lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent survenir comme des couplages en ortho ou encore la formation de liaisons N=N (groupement azo).

Trois principales formes de la polyaniline peuvent être distinguées en fonction de leur degré d'oxydation (cf. figure.17). Ces formes ont une conductivité inférieure à 10^{-5} S/cm, ce sont toutes des formes isolantes. Toutes ces formes présentent des propriétés spectroscopiques intéressantes, mais deux d'entre elles : la leucoéméraldine (a) entièrement réduite et la pernigraniline (c) entièrement oxydée sont instables aux conditions ambiantes. La leucoéméraldine sous forme de poudre blanche est un agent réducteur fort qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine (b) [38].

La pernigraniline sous forme de poudre rouge, partiellement cristalline, est composée d'unités oxydées [39]. L'éméraldine base poudre de couleur bleu foncé correspond à la forme semi-oxydée de la polyaniline.

Celle-ci est stable et peut être stockée pendant longtemps (plusieurs mois) sans modification de sa structure chimique. L'éméraldine base est la forme la plus étudiée de la polyaniline.

Contrairement à la forme conductrice de la polyaniline, l'éméraldine base est soluble dans plusieurs solvants.

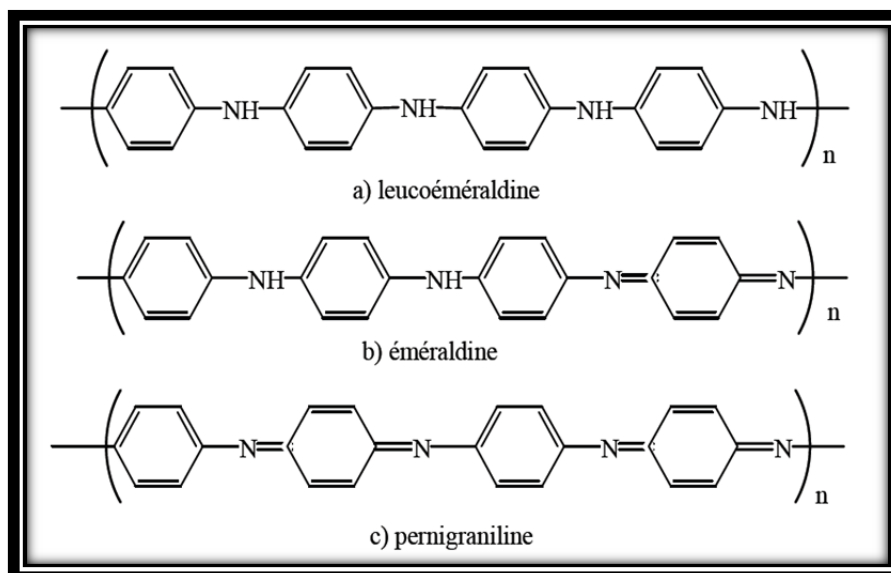


Figure. 18. Différentes formes de la polyaniline base.

Le tableau ci-dessous résume les différentes formes de polyaniline rencontrées, en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur.

Tableau. 3. Différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature [40].

Degré d'oxydation (x)	Nom de la forme de PANI	Couleur	Conductivité (S/cm)
1	Polyleucoéméraldine base	Transparente	$<10^{-5}$
	Polyprotoéméraldine base		$<10^{-5}$
0,5	Polyéméraldine base	Bleue	$<10^{-3}$
	Polygraniline base		$<10^{-3}$
0	Polypernigraniline base	Violette	$<10^{-3}$
	Polyéméraldine sel	verte	~ 15

III.6. Propriétés de la PANI

L'intérêt de ce polymère conducteur provient du fait qu'il est doté d'une conductivité mixte, ionique et électronique située à un très haut niveau (10^2 S/cm pour la conductivité électronique) [41]. Il passe facilement de la forme conductrice à la forme isolante en fonction du pH. [42-43].

Cependant, la mise en œuvre de ce polymère demeure difficile en raison de problèmes d'infusibilité et d'insolubilité. En effet, ce n'est que dans l'acide sulfurique concentré qu'il est possible de dissoudre la polyaniline sous forme émeraude sel. Angelopoulos et coll., ont pu dissoudre partiellement la polyaniline sous la forme émeraude base dans le NMP (N-méthyl-2-pyrrolidinone) [44].

Pour remédier à cette difficulté liée à la rigidité de la polyaniline, on peut, dans certains cas, procéder au dopage protonique par acides forts fonctionnalisés appropriés tel que l'acide camphre sulfonique (CSA). C'est la seule stratégie permettant l'obtention de PANI conductrice aux propriétés mécaniques améliorées.

Enfin, la polyaniline présente également des propriétés électrochimiques qui ont été étudiées tant en milieu aqueux qu'en milieu organique [45].

III.7. Synthèse de la polyaniline

La chimie de la polyaniline est beaucoup plus compliquée que celle de la majorité des autres polymères conducteurs préparés. Ce matériau peut être préparé à divers états d'oxydations. La possibilité de contrôler réversiblement sa structure électronique et ses propriétés électriques a fait de lui un composé unique dans cette famille.

- ❖ *Synthèse chimique* : elle se fait par oxydation chimique du monomère en présence d'un agent oxydant. Divers agents oxydants en solution aqueuse sont utilisables tels que le bichromate de potassium, le persulfate d'ammonium, le peroxyde d'hydrogène, etc. Le rapport monomère/ oxydant optimal n'est pas connu, cependant une trop forte quantité d'oxydant entraîne une dégradation du polymère. La réaction est généralement effectuée en milieu acide.

- ❖ *Synthèse électrochimique* : l'oxydation anodique de l'aniline peut être sur différents matériaux tels que le platine, le fer, le cuivre, le zinc, le plomb, etc. à courant constant et à température ambiante [46].

III.8. Les applications de la polyaniline

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [47]. D'un point de vue économique, la polyaniline est avantageuse car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modelées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [48-49].

Avec le niveau élevé de conductivité qu'ils peuvent atteindre (jusqu'à 500 S.cm^{-1}) et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCI sont aussi de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [50,51]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité.

Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [52] ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries [53]. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte [53].

Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 10^4 [54].

Références

- [1] A.G.Macdiamid, J.E.Chiang, W.S.Mhaipern, W.S.Huang, S.L.Mu, N.L.Somarisi, S.I. Yanireg, *Molec .Cryst. Liq. Cryst*, 173, 121 (1985).
- [2] K. Lee, S. Cho, S.H. park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee, *Nature*, 441, 65, (2006).
- [3] P. Renaud, *Thèse doctorat*, Université Joseph Fourier – Grenoble I Sciences & Géographie, 206, (2004).
- [4] F. Jackel, Z. Wang, M. D. Watson, *Chemical Physics Letters*, 387, 372, (2004).
- [5] Bergeron. J-Y, Dao. L.H, *Macromolecules*, 25, 3332, (1992).
- [6] P. G. Pickup, *Modern Aspects of Electrochemistry*, édité par R. E.White, J. Bockris et B. E. onway, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 33, 549, (1999).
- [7] F. Arnaud, Mesure de bruit en 1/f sur des composites polyanilines / polyméthacrylate de méthyle, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, (juillet 2003).
- [8] H Naarmann, N Theophilou, *Synthetic Metals*, 22, 1, (1987).
- [9] S. Maiti, Recent trends in conducting polymers: Problems and promises, *Ind. J. Chem.*, 33A, 524, (1994).
- [10] A. Pron, P. Rannou, *Progress in polymer science*, 27, 135, (2002).
- [11] A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 125, 4, (2001).
- [12] H. Bejbouji optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes ectroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques ; p 12, (2009).
- [13] A. François, 'Mesure de lumit en 1/f sur des composites polyanilines / polyméthacrylate de méthyle', *Thèse de doctorat d'état, Université joseph Fourier Grenoble*, (2003).
- [14] W.R Salaneck, 'Science and applications of conducting polymers', Editor W.R. Salaneck, D.T Clark and E.J Samuelsen, Adam Hilyer, New York (1990).
- [15] J.F. Feller, I. Linossier, G. Lévesque, 'Mesure des propriétés électriques d'un composites polymère conducteur', (CPC) PBT/EEA/NC, (2001).
- [16] W. C. Chen, T. C. Wen, C. C Hu, A. Gopalan, *Electrochim. Acta.*, 47, 1305, (2002).
- [17] R. Rajagopalan, J.O. Iroh, *Electrochim. Acta.*, 47, 1847, (2002).

- [18] C. Deslonis, T. El Moustafid, M.M. Musiani, M.E. Orazem, V. Provost et B.Tribollet, *Electrochim. Acta.*, 44, 2087, (1999).
- [19] H. Kebiche, ‘Synthèse et caractérisation électrique et électronique d’un polymère conducteur intrinsèque et son utilisation comme charge dans les composites polymères conducteurs extrinsèques (PCI/PCE)’, *Mémoire de magister université Ferhat Abbas Sétif* (2004).
- [20] A.G. Green, A.E. Woodhead, *Journal of the Chemical Society, Part, Transactions* 97 , 2388, (1980).
- [21] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter et A.J. Epstein, *Synthetic Metals*, 18, 285, (1987).
- [22] A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid et A.J. Epstein, *Synthetic Metals*, 29, 141, (1989).
- [23] A. Hugot-Le Goff, M. C. Bernard, *Synthetic Metals*, 60, 115, (1993).
- [24] N. V. Bhat, D. T. Seshadri, S. Radhakrishnan, *Textile Research Journal*, (2004).
- [25] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*, 74, 857, (2002).
- [26] A. G. Mac Diarmid et A.J Epstein, Ed. W. R. Salaneck, D.T. Clark and E.J Samuels, Adam hilger, New York (1990).
- [27] D. J. Maria, S. Das Neves, O.L. Alves, M.A De Paoli, *Electrochim. Acta.*, 44, 1945, (1999).
- [28] A. François, ‘Mesure de lumit en 1/f sur des composites polyaniline/ polyméthacrylate de méthyle’, *Thèse de doctorat d’état, Université joseph Fourier Grenoble*, (2003).
- [29] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. Somasiri, *Molec. Cryst. Liq. Cryst*, 121, p.173, (1985).
- [30] Krzysztof Bienkowski, Dopage de la polyaniline et ses dérivés avec acides des Lewis - synthèses et propriétés spectroscopiques, *Thèse de l’Université Joseph Fourier*, (2006).
- [31] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J.L. Oddou et J.W. Sobczak, *Chemistry of Materials*, 11, 552, (1999).
- [32] K. Bienkowski, I. Kulszewicz-Bajer, F. Genoud, J.L. Oddou et A. Pron, *Synthetic Metals* 135, 159, (2003).

- [33] J.-C. Chiang et A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 13, 193, (1986).
- [34] E.M. Genies, M. Lapkowski et C. Tsintavis, *New Journal of Chemistry*, 12, 181, (1988).
- [35] B. M. Sheikh-Ali, G. Wnek, Advanced polymeric materials: Functional electroactive polymers, in *Chemistry of advanced materials: an overview*, Ed. L. V. Interante et M. J. Smith, ISBN, Wiley, (1998).
- [36] Wei, Y., Jang, G.-W., Chan, Ch.-Ch., Hsuen, K. F., Hariharan, R., Patel, S. A. and Whitecar, C. K., *J. Phys. Chem.*, 94, 7716, (1990).
- [37] V. Tsakova, A. Milchev, J.W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.*, 346, 85, (1999).
- [38] A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 29, 141, (1989).
- [39] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Chem. Soc.*, 88, 317, (1989).
- [40] E.A. Truesdale, G. j. Smolinsky, *Appl. Phys.* 50, 6594, (1979).
- [41] V. Vivier, *Thèse de doctorat d'état, Etude de matériaux en poudre au moyen de la microélectrode à cavité, Université Paris XII*, (2000).
- [42] D. J. Maia, S. das Neves, O.L. Alves et M. A. de Paoli, *Electrochim. Acta.*, 44, 1945,(1999).
- [43] S. L. Maranhão et R. M. Torresi, *Electrochim. Acta.*, 44, 1879, (1999).
- [44] Angelopoulos, M.; Asturias, G. E.; Ermer, S. P.; Ray, A.;Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. *G. Mol. Cryst. Liq. Cryst*,151-160,(1988).
- [45] S. S. Hardaker et V. R. Gregory, Polyaniline, in: *Polymer Data Handbook*, University Press, Oxford, (1999).
- [46] S. Maiti, *Ind. J. Chem.*, 33, 524, (1994).
- [47] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science*,34, 783-810,(2009).
- [48] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors, *Advanced materials* 15, 917, (2003).
- [49] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, Organic thin-film transistors: A review of recent

advances, IBM Journal of Research and Development, 45,11, (2001).

[50] J. Joo, A. J. Epstein, Electromagnetic Radiation Shielding by Intrinsically Conducting Polymers, Applied Physics Letters 65,2278, (1994).

[51] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M.A. De Paoli. Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. Synth. Met. 156,1249–1255, (2006).

[52] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, Polyaniline/TiO₂ solar cells, Synth. Met. 156,721–723, (2006).

[53] T. Nakajima, T. Kawagoe, Polyaniline: Structural analysis and application for battery, Synthetic Metals, 28,629, (1989).

[54] B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), Synth. Met. 93,143, (1998).

I. Introduction

Historiquement, le principe de fonctionnement des transistors à effet de champ a été décrit pour la première fois par W. Shockley en 1952 [1]. Il repose sur la modulation du courant passant entre les électrodes de drain et de source. Cette modulation est commandée par la tension appliquée sur l'électrode latérale de grille. Ce dispositif présente l'avantage d'être unipolaire : un seul type de porteurs de charges qui participent à la conduction du courant.

Le transistor à effet de champ à grille Schottky MOSFET en GaAs (L'arséniure de gallium) est proposé pour la première fois par C. A. Mead en 1966 [2], puis réalisé par W. W. Hooper et W. L. Lahrer en 1967 [3], ce composant a été utilisé pour mettre à profit la rapidité de la réponse de la diode Schottky résultant de l'absence de stockage des porteurs minoritaires. Aujourd'hui ces transistors présentent alors des fréquences supérieures à 100 GHz, avec un facteur de bruit très faible.

La technologie des dispositifs électroniques à semi-conducteurs repose en grande partie sur des jonctions métal/semi-conducteur. Depuis que le comportement redresseur des contacts métal / semi-conducteur (M/S) a été découvert, de plus de cent ans, un effort théorique considérable a été consacré à interpréter les mesures électriques dans ces systèmes, tels que les caractéristiques $I - V$ et $C - V$, et prévoir la valeur des paramètres qui entrent dans les modèles semi empiriques développés dans ce chapitre. Le plus important de ces paramètres est la hauteur de la barrière Schottky (SBH).

I. 1. Diode Schottky

La diode SCHOTTKY [4, 5] est un élément de base très utilisé pour la plus part des composants à l'état solide en hyperfréquences dans la mesure où :

- Elle peut être utilisée seule pour ses caractéristiques non-linéaires en détecteur, mélangeur ou multiplieur, selon les dimensions de la zone active, et les fréquences de coupure supérieures au Téra hertz.
- Le contact Schottky est l'élément de commande en tension des transistors à effet de champ à grille métal-semi-conducteur (MOSFET).

- L'hétérojonction métal-semi-conducteur est aussi à la base du fonctionnement de nombreux dispositifs.

I.2. Présentation D'une Diode

Une diode est un composant dit actif, qui fait partie (comme le transistor) de la famille des semi-conducteurs. Par définition, une diode fait référence à tout composant électronique doté de deux électrodes. Il s'agit d'un composant polarisé qui possède donc deux électrodes, une anode et une cathode. La cathode (parfois appelée K, pour Kathode) est localisée par un anneau de repérage (il peut y avoir plusieurs anneaux, dans ce cas l'anneau de repérage est celui qui est le plus près du bord de la diode).

Une diode ne laisse pas passer le courant de la même façon selon qu'on la branche dans un sens ou dans l'autre (le courant Anode vers Cathode peut être plus important que le courant Cathode vers Anode, à une tension donnée, par exemple). Cette caractéristique permet à la diode d'être utilisée pour redresser un courant alternatif, c'est à dire de ne laisser passer que l'alternance positive ou que l'alternance négative (selon l'orientation de la diode). Le matériau le plus utilisé pour fabriquer les diodes "standards" est à ce jour le silicium, le germanium étant désormais bien moins utilisé que par le passé.

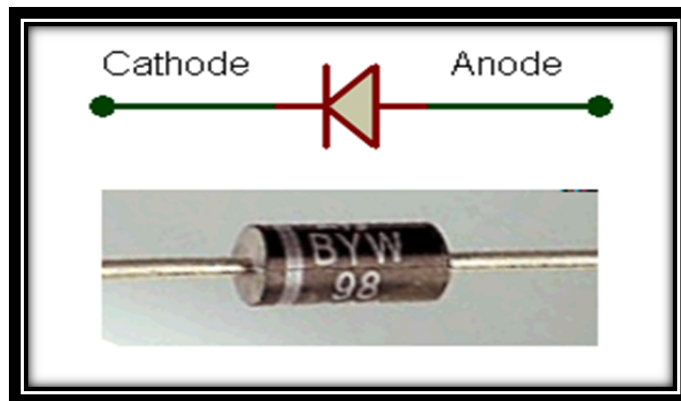


Figure.19. Présentation D'une Diode

Diode de redressement (diode Schottky) fabriquée sur la base d'une jonction entre un métal et un semi-conducteur. L'effet Schottky confère à cette diode la faculté de commuter à des vitesses très élevées. Elle est donc naturellement employée là où des vitesses de commutation et de recouvrement élevées sont requises, comme par exemple pour la protection de transistors dans des circuits de commande de puissance ou dans des alimentations à découpage. Cette diode présente en outre l'avantage de présenter à ses bornes,

une chute de tension plus faible que celle des diodes classiques. C'est une diode « normale » avec une tension de seuil de 0,3V au lieu de 0,6V, et elle à un temps de commutation plus rapide.

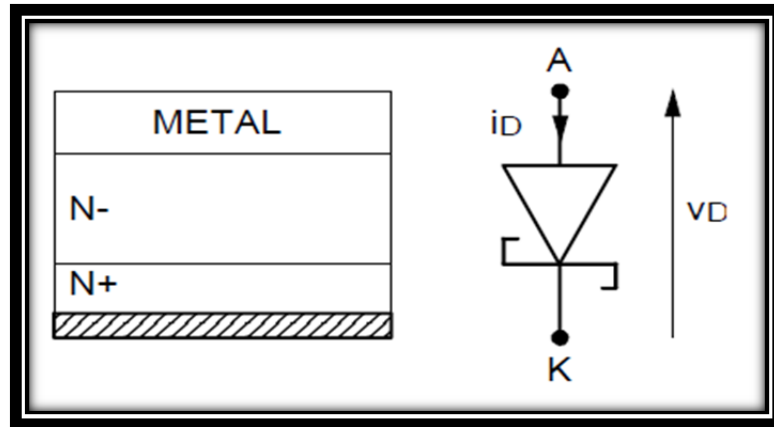


Figure.20. Structure d'une diode Schottky

I.3. Structure métal-semi-conducteur

La structure métal-semi-conducteur est le dispositif unipolaire le plus simple à base d'un grand nombre de structure plus complexe. Les structures métal-semi-conducteur sont particulièrement bien adaptées à la technologie des composants hyperfréquences. Elles sont souvent réalisées en ouvrant une fenêtre et en déposant sous vide un film métallique qui entre en contact intime avec le semi-conducteur.

Pour étudier la jonction métal-semi-conducteur, il faut connaître deux paramètres essentiels :

- a) le travail de sortie du métal : $e\phi_m$
- b) l'affinité électronique du semi-conducteur: $e\chi_s$

I.3.1. Travail de sortie du métal:

Le travail de sortie du métal $e\phi_m$ est défini comme l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi pour l'arracher du métal et l'amener au niveau du vide N_v .

Le travail de sortie d'un métal est donc :

$$e\phi_m = N_v - E_F \dots \text{(I-1)}$$

On note que $e\phi_m$: est une constant physique du métal considéré.

Le travail de sortie des métaux peut varier de 2 eV à 6 eV. Toutefois, les métaux les plus utilisables dans la fabrication des composants électroniques ont une gamme beaucoup plus restreinte qui s'étende de 4,3 eV à 5,7 eV. Dans le tableau suivant nous donnons quelques valeurs du travail de sortie de certains métaux.

Tableau.4. quelques valeurs du travail de sortie de certains métaux.

Métal	Cr	Fe	Ni	Al	Ag	Au	Cu	Pt
$e\phi_m(\text{eV})$	4,6	4,4	4,4	4,3	4,3	4,8	4,4	5,3

I.4. Affinité électronique du semi-conducteur

Dans les semi-conducteurs et les isolants, le travail de sortie est défini de la même manière. Cependant pour les semi-conducteurs la position du niveau de Fermi (E_F) dépend du dopage. Sauf pour les semi-conducteurs dégénérés, il n'y a pas d'électrons au niveau de Fermi. On définit l'affinité électronique comme l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé dans le bas de la bande de conduction pour l'amener au niveau du vide (N_v).

$$\text{Donc : } e\chi_s = N_v - E_F \dots \text{(I-2)}$$

$$e\chi_s = N_v - E_C \dots \dots \dots \text{(I-3)}$$

Cette grandeur physique est une constante du semi-conducteur. Le tableau suivant donnant l'affinité électronique de quelques semi-conducteurs.

Tableau.5. l'affinité électronique de quelques semi-conducteurs.

	Si	Ge	GaP	InP	CdTe	GaAs
$e\chi_s (\text{eV})$	4,01	4,13	4,30	4,38	4,22	4,07

I. 5. Les types contacts métal / semi-conducteur

I.5.1. Contacts redresseurs

La figure (cf. figure.21.a) présente le diagramme énergétique d'un contact redresseur métal/ semi-conducteur de type n à l'équilibre thermique, c'est à dire, sans polarisation externe appliquée.

La quantité centrale est la hauteur de la barrière Schottky Φ_{Bn} , qui est la différence entre le minimum de la bande de conduction E_c et le niveau de Fermi N_F à l'interface. Pour un semi-conducteur de type p, la quantité principale est la différence entre le niveau de Fermi N_F et le maximum de la bande de valence E_v , et dénoté Φ_{Bp} .

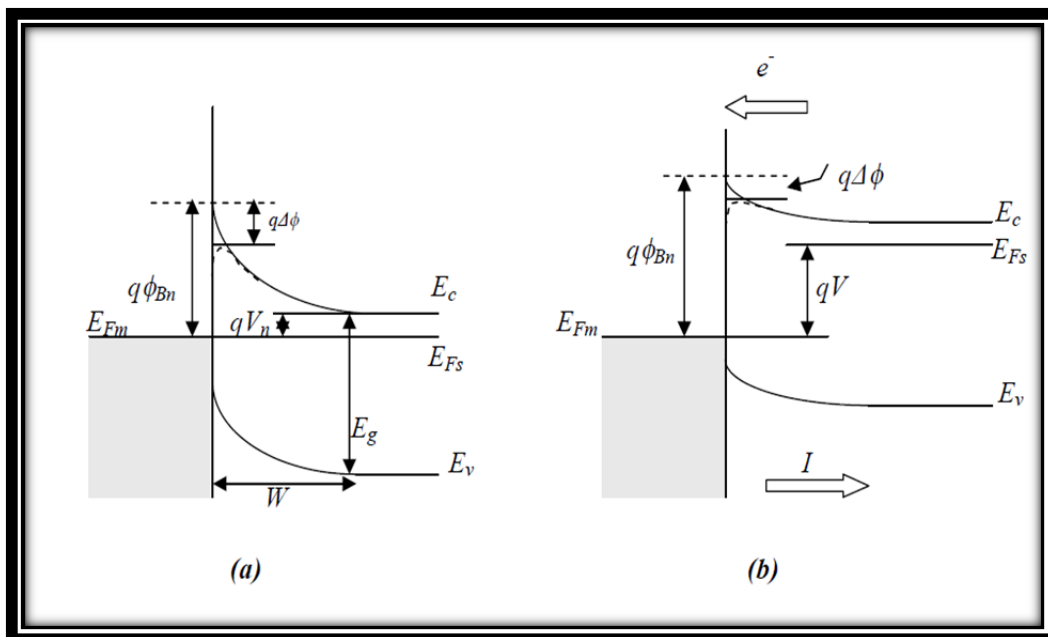


Figure. 21. Diagramme des bandes d'énergie pour un contact métal / semi-conducteur de type n. À l'équilibre thermodynamique (a), et sous une polarisation directe V (b)

La hauteur des barrières Φ_{Bn} et Φ_{Bp} est une propriété intrinsèque de l'interface M/S, qui ne dépend pas, en principe, de la tension de polarisation appliquée ou de dopage du semi-conducteur. Elle est reliée par la règle de Schottky [6]:

$$\phi_{Bp} + \phi_{Bn} = E_g \quad \text{-----} \rightarrow \quad \mathbf{1}$$

Où E_g est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

L'abaissement de la hauteur de la barrière (SBH) indiqué dans la figure (cf. figure.21), $\Delta\Phi$, est dû à la force image près de la surface de métal.

La courbure des bandes dans le semi-conducteur (cf. figure.21), est due à une charge d'espace positive des ions donneurs qui ne sont plus compensés près de l'interface. Dans le volume du semi-conducteur, la charge uniforme des donneurs ionisés est compensée par la densité des électrons dans la bande de conduction. Au lieu de ça, plus près du métal, la densité des électrons dans la bande de conduction diminue exponentiellement avec la différence $E_c - E_{Fs}$.

La région résultante épuisée des électrons près de l'interface, appelé la zone de déplétion [2].

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_D} \left(\phi_{Bn} - V_n - V - \frac{kT}{q} \right)} \quad \text{-----} \rightarrow \quad \mathbf{2}$$

ε_s : la permittivité du semi-conducteur.

V_n : la différence d'énergie entre le niveau des porteurs majoritaires et la bande de conduction du semi-conducteur.

N_D : la densité des porteurs.

V : la tension de polarisation.

q : la valeur absolue de la charge d'électron.

kT : l'énergie thermique.

La courbure des bandes dans la zone de déplétion, agit comme une barrière de potentiel pour des électrons. Pour un semi-conducteur de type p, la région d'interface est épuisée des trous. Les bandes se courbent dans la direction opposée, et les quantités ϕ_{Bn} , V_n , et N_D sont remplacés par les quantités ϕ_{Bp} , V_p , et N_A dans l'équation (2), où V_p est la différence entre N_F et la bande de valence du semi-conducteur et N_A la densité des accepteurs.

La zone de déplétion (dont la largeur typique est 100 –1000 °A) est responsable du comportement de rectification du contact.

Le diagramme des bandes d'énergie sous une polarisation directe est illustré dans figure (21.b). Comme d'abord suggéré par Schottky [5], la chute de tension se développe entièrement dans la zone de déplétion, et change la forme de la barrière. Dans le volume du semi-conducteur, les électrons acquièrent une énergie additionnelle qV , de sorte que le

nombre d'eux qui peuvent surmonter la barrière augmente exponentiellement avec V , et ainsi le courant sera en fonction de la tension. Quand qV devient comparable au SBH, la zone de déplétion disparaît (régime de bande plat), et le contact devient approximativement ohmique.

Si une polarisation inverse, la largeur de la zone de déplétion augmente et la barrière de potentiel devient plus haute pour les électrons du semi-conducteur, de sorte que de moins en moins d'eux puissent atteindre le métal. Cependant, les électrons de métal qui ont une énergie thermique suffisante pour surmonter le SBH sont accélérés dans la zone de déplétion et donnent une petite contribution négative au courant.

Pour un semi-conducteur de type p (cf. figure.22), un contact redresseur peut être formé entre lui et le métal si et seulement si $\Phi_m < \Phi_{sc}$. Lorsque les deux matériaux se trouvent en contact, les électrodes du métal diffusent dans la bande de valence du semi-conducteur. On observe une migration des porteurs jusqu'à l'égalisation des niveaux de Fermi, et à l'équilibre, les contributions au courant de chaque côté de la jonction doivent être égales. Dans le semi-conducteur, une zone appauvrie en trous se crée, et il apparaît ainsi une zone de charge d'espace (ZCE) négative due aux accepteurs ionisés.

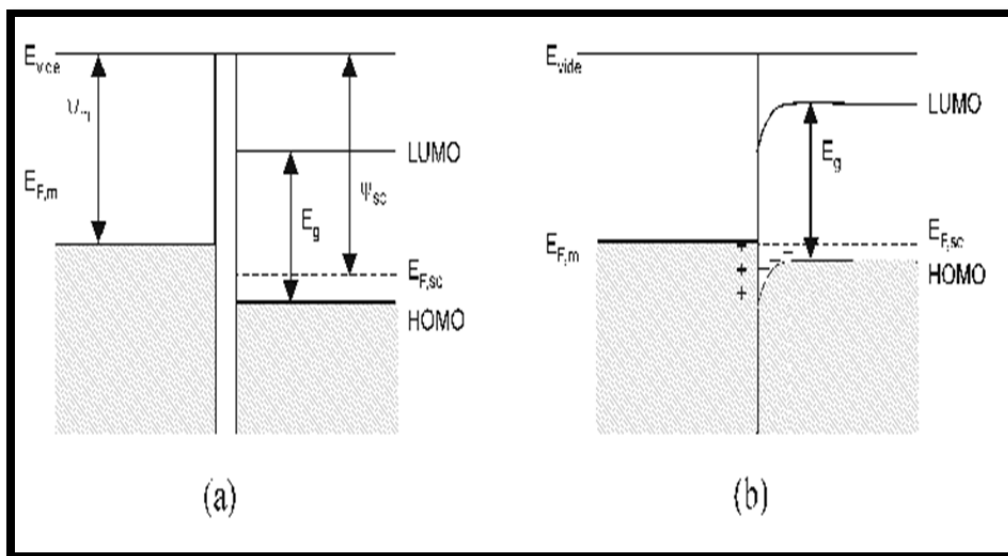


Figure. 22. Diagramme des bandes d'énergie pour un contact métal / semi-conducteur de type P. À l'équilibre thermodynamique (a), et sous une polarisation directe V (b)

I.5.2. Contacts ohmiques

Une situation, dans laquelle le contact est idéalement ohmique, indépendamment des propriétés de dopage du semi-conducteur, est quand la hauteur de la barrière disparaît ou est négative (plus précisément, plus petit que V_n). La figure (cf. figure.23) montre le diagramme énergétique d'un contact ohmique métal / semi-conducteur de type n.

Comme dans le cas d'un contact redresseur, un réarrangement des électrons de conduction se produit à l'interface. Quelques électrons passent du métal dans le semi-conducteur en raison du SBH négatif, et s'accumulent à l'interface [7]. Puisque la densité N_c d'état effectif de la bande de conduction est en général 100 à 1000 fois plus grande que la densité des impuretés, la zone d'accumulation est beaucoup plus mince que la zone de déplétion.

Quand la jonction est polarisée, la tension de polarisation est répartie dans tout le semi-conducteur, et les porteurs peuvent couler librement à travers l'interface due à l'absence de la barrière de potentiel. En technologie de dispositif, "les contacts ohmiques" sont les contacts qui ont une résistance négligeable relativement à la résistance du volume du semi-conducteur.

Dans le cas, par exemple (cf. figure.24), d'un semi-conducteur de type p, on peut avoir un contact ohmique si et seulement si $\Phi_m > \Phi_{sc}$.

Près contact, les électrons de la bande de valence du semi-conducteur diffusent dans le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Il se forme alors une zone enrichie (zone d'accumulation) en porteurs majoritaires (trous) dans le semi-conducteur proche de l'interface. Il n'existe pas de barrière de potentiel entre le semi-conducteur et le métal, et le courant passe dans les deux sens indifféremment.

En général, les contacts redresseurs ou ohmiques peuvent être obtenus selon la différence des travaux de sortie des matériaux et le type du semi-conducteur comme suit :

Avec $\Phi_m > \Phi_{sc}$ le contact métal-semi-conducteur (n) est redresseur

Le contact métal-semi-conducteur (p) est ohmique

Avec $\Phi_m < \Phi_{sc}$ le contact métal-semi-conducteur (n) est ohmique

Le contact métal-semi-conducteur (p) est redresseur

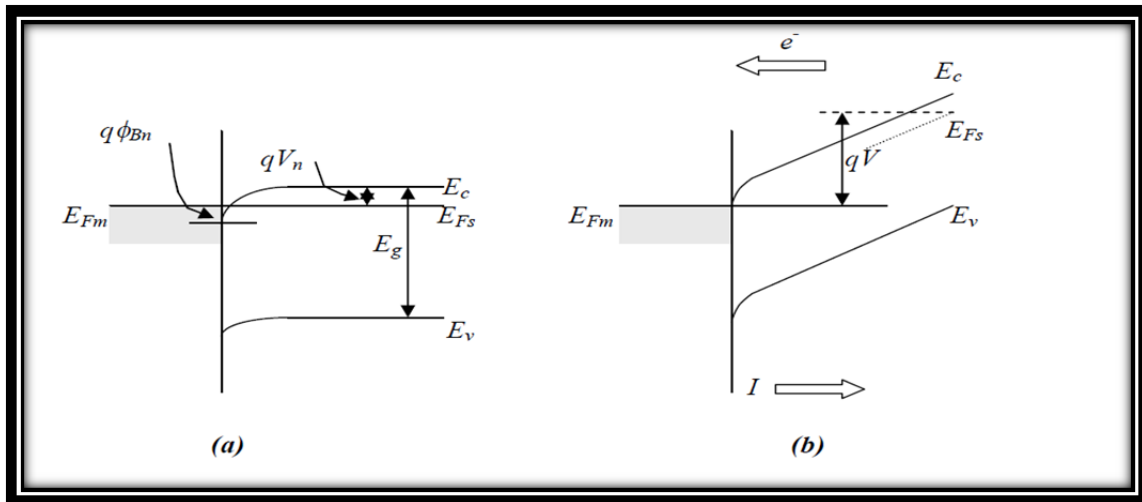


Figure.23. Diagramme énergétique d'un contact ohmique métal / semi-conducteur de type n avec une petite négative hauteur de barrière, à l'équilibre thermodynamique (a), et sous polarisation (b).

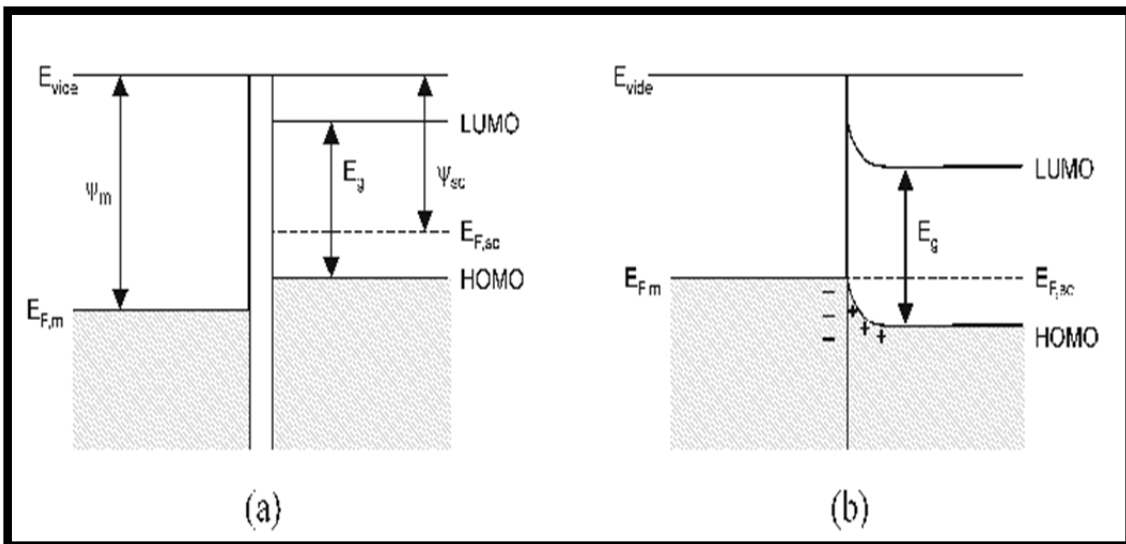


Figure.24. Diagramme énergétique d'un contact ohmique métal / semi-conducteur de type P, à l'équilibre thermodynamique (a), et sous polarisation (b).

I. 6. Théories de formation de barrière Schottky

La hauteur de la barrière Schottky SBH (Φ_n ou Φ_p) joue un rôle central: elle commande le profil entier des bandes d'énergie de la jonction, et ainsi les caractéristiques électriques du contact. Au cours des années, plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la formation de la barrière Schottky. Nous n'entreprendrons pas une discussion

approfondie de tous les modèles existants, mais décrivons seulement brièvement les modèles les plus importants.

I.6.1. Théorie de Schottky

Quand un semi-conducteur est mis au contact intime avec un métal, il s'établit une barrière de potentiel électrostatique entre les deux matériaux.

La figure (cf. figure.25) représente la structure de bande d'un couple M/S de type n (a. matériaux séparés, b. matériaux en contact intime) dans ce dernier cas, le semi-conducteur perd des électrons qui s'accumulent à la surface du métal et une charge d'espace positive provenant des donneurs ionisés apparaît dans le volume du semi-conducteur. La neutralité électrique est obtenue par une charge négative créée par l'accumulation des électrons à la surface du métal. Un équilibre s'établit dès que les niveaux de Fermi des deux matériaux sont alignés. À température constante, la redistribution des charges est terminée, la barrière de potentiel est fixée. La barrière de potentiel ($q\phi_B$), vue du côté du métal, est alors égale à la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique $e\chi_B$ du semi-conducteur [8].

$$q\phi_B = \phi_m - e\chi_s \quad \text{-----} \rightarrow \quad 3$$

Vue du côté semi-conducteur, elle est égale à la différence entre le travail de sortie du métal et celui du semi-conducteur.

$$V_{bi} = \phi_m - \phi_s \quad \text{-----} \rightarrow \quad 4$$

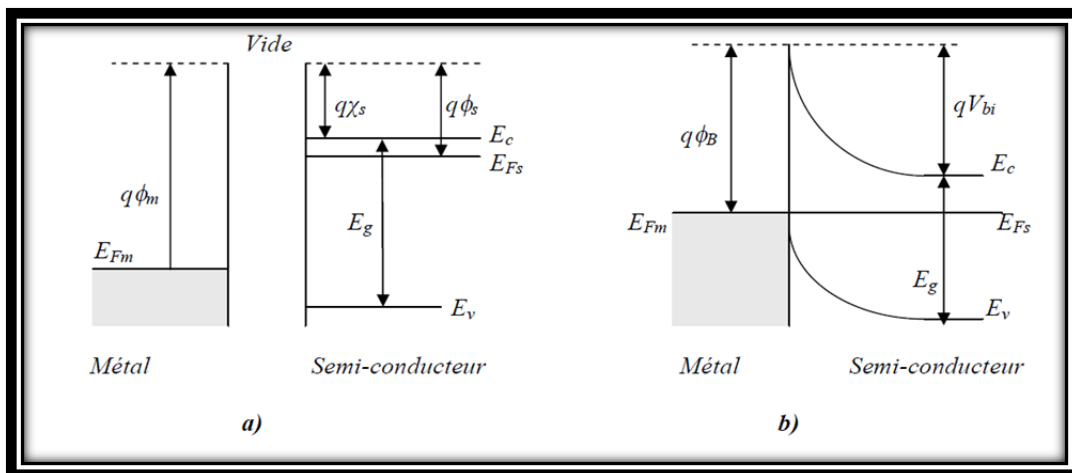


Figure.25. Structure de bande d'un couple métal-semi-conducteur de type n
 a) matériaux séparés b) matériaux en contact intime.

I.7. Mécanismes de conduction dans les diodes Schottky

Les caractéristiques courant-tension d'une diode Schottky sont généralement décrites par l'émission thermoionique [9]:

$$J = J_0 \cdot \left(e^{qV / nkT} - 1 \right) \text{ -----> 5}$$

Où V la tension appliquée, k la constante de Boltzmann, T la température, n le facteur d'idéalité, et J₀ la densité de courant de saturation :

$$J_0 = A^* T^2 \cdot \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT} \right) \text{ -----> 6}$$

A* est la constante de Richardson.

Pour une diode Schottky idéale, le facteur d'idéalité, n est égale à l'unité, et la hauteur de la barrière (en eV) est indépendante de la température et de la tension de polarisation.

La densité de courant de saturation J₀, et le facteur d'idéalité n peuvent être obtenus à partir de l'interception et de la pente des courbes ln(J) = f(V), respectivement, sous la forme :

$$\ln J = \ln J_0 + qV/nkT \text{ -----> 7}$$

Si A* est connu, la hauteur de la barrière Schottky peut être calculé après que J₀ soit déterminé à partir de l'équation (7).

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2}{J_0} \right) \text{ -----> 8}$$

Dans la pratique, A* est inconnu et les mesures I – V dépendants de la température sont utilisés pour déterminer la hauteur de la barrière et la constante de Richardson.

La hauteur de la barrière et la constante de Richardson peuvent être extrait par la méthode de Richardson :

$$\ln\left(\frac{J_0}{T^2} \right) = \ln A^* - \frac{q}{kT} \phi_B \text{ -----> 9}$$

Pour la plupart des diodes Schottky, cependant, on a observé une déviation de l'émission thermoionique idéale. On observe aussi que le facteur n d'idéalité augmente

considérablement quand la température est abaissée (et beaucoup plus grand que l'unité à des températures basses). D'ailleurs, les courbes conventionnelles de Richardson $\ln (J_0/T^2) = f(1/T)$ ne sont pas linéaires. Au lieu de cela, les courbes modifiés $\ln (J_0/T^2) = f(1/nT)$, qui sont linéaires, sont employés pour extraire la hauteur de la barrière Schottky. Pour les semi-conducteurs non dopés ou faiblement dopés, on constate que cette déviation ne peut pas être expliquée par l'effet Schottky, les effets tunnel, ou le courant de recombinaison dans la région de déplétion.

I.7.1. Théories de transport

Dans une barrière Schottky, différents mécanismes de transport de charges peuvent exister simultanément ou séparément et être responsables du passage du courant.

- Emission d'électrons du semi-conducteur vers le métal au dessus de la barrière.
- Courant dû au passage des électrons à travers la barrière par effet tunnel.
- Recombinaison dans la zone de charge d'espace.
- Recombinaison dans la région neutre.

I.7.2. Émission au dessus de la barrière

Dans ce cas, le courant est dû au passage des porteurs au dessus de la barrière. Ce courant a été décrit par plusieurs théories à savoir celle de la diffusion, celle de l'émission thermoïonique ou par une théorie regroupant les deux premières. La différence entre les théories de diffusion et de l'émission thermoïonique est le comportement de quasi-niveau de Fermi des électrons dans le semi-conducteur. Elle peut être récapitulée comme suit [10].

- a) Dans le cas de l'émission thermoïonique, les électrons du semi-conducteur qui traversent la barrière pour pénétrer dans le métal ne sont pas en équilibre avec ceux de ce dernier. Ce sont des électrons chauds, mobiles dans le métal qui perdent leurs énergies à la suite de collisions. Le quasi-niveau de Fermi est plat dans tout le semi-conducteur et s'abaisse pour rejoindre le niveau de Fermi de métal à l'intérieur du métal.
- b) Dans le cas de la théorie de diffusion, le quasi-niveau de Fermi coïncide avec le niveau de Fermi du métal à l'interface.

Cette différence dans la position des quasi-niveaux de Fermi est représentée dans la figure ci-dessous (cf. figure.26). De façon pratique, la théorie de l'émission thermoïonique s'applique plus au cas où les électrons ont une forte mobilité dans le semi-conducteur, la théorie de diffusion au cas où les électrons ont une faible mobilité dans le semi-conducteur.

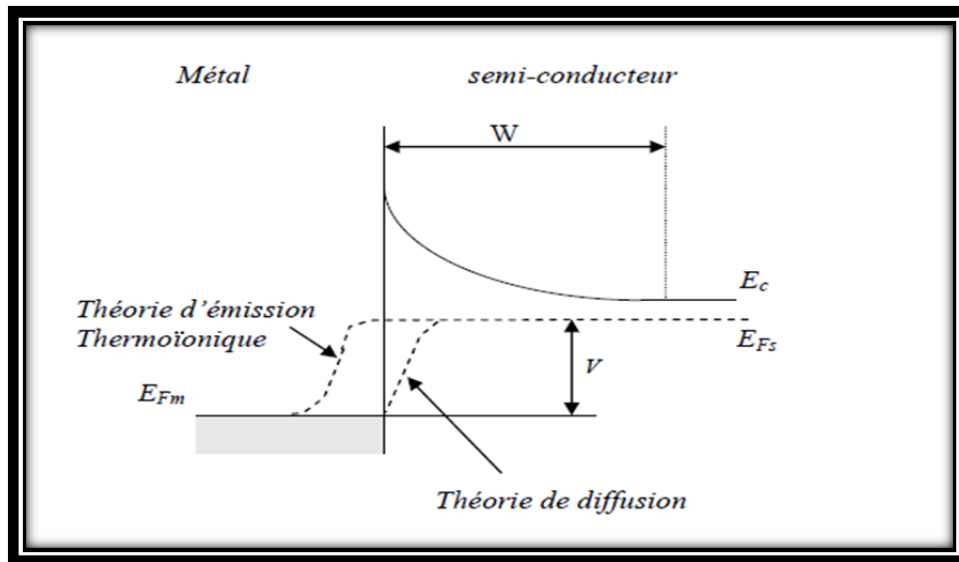


Figure. 26. Position du quasi-niveau de Fermi des électrons en polarisation directe

Références

- [1] W. Schokley « A unipolar field effect transistor », Proc IEEE, 40, (1952).
- [2] C. A Mead « Schottky barrier gate field effect transistor », Proc IEEE,54, (1966).
- [3] W W.Hooper and W.L.Lehrer « An epitaxial GaAs field effect transistor »,*Proc.IEEE*, 55, (1967).
- [4] H. Mathieu, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», 4^{eme} Edition, Masson, Paris, (1998).
- [5] S. Khemissi « modélisation et simulation des transistors MESFEDT GaAs », *Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine* (2003).
- [6] C. Berthod, *Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne*, (1998).
- [7] H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, 5^e édition, Dunod, (2004).
- [8] R.T.Tung, *Mater. Sci. Eng., 1*, (2001).
- [9] S. M. Sze, Physique of semiconductor devices, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1981).
- [10] Z. pang, *Thèse de doctorat, Université McMaster*, (1997).

I. Introduction

La polyaniline dans sa forme émeraude base (EB) peut être dopée par réaction d'oxydation, ce qui s'accompagne d'une diminution (dopage de type p) du nombre d'électrons π du système, on obtient alors la forme émeraude sel. La polyaniline possède une seconde possibilité de transition isolant-conducteur grâce au dopage protonique selon lequel le nombre d'électron demeure le même. Ce phénomène à longtermes constitué l'une des originalités du PANI dans la classe des polymères conducteurs intrinsèques (P.C.I.).

La polyaniline est généralement, obtenue par oxydation directe de l'aniline ou par oxydation électrochimique dans des conditions acide. La méthode de synthèse est en fonction de l'application visée.

Une diode Schottky requiert un contact redresseur sur PANI-HCL pour réaliser ce contact (contact Schottky), on étudie dans la partie expérimentale les propriétés conductrices du PANI-HCL et le substrat en fonctions des différentes conditions de recuit.

La caractérisation des diodes est effectuée au travers de mesures I(V) (qui permet de caractériser leur comportement électrique) pour ainsi obtenir le facteur d'idéalité n et la hauteur de barrière Φ_B .

II. Présentation des réactifs utilisés

- ❖ **L'acide chlorhydrique** : C'est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse, L'acide chlorhydrique concentré peut avoir un pH inférieur à 1.
- ❖ **L'aniline** : L'aniline est un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5NH_2$. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement. L'aniline est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune. L'aniline est une base faible, Elle réagit avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium en formant du chloranile.
- ❖ **Persulfate d'ammonium** : Le persulfate d'ammonium, peroxydisulfate d'ammonium, ou encore APS, est un composé chimique de formule $(NH_4)_2S_2O_8$. C'est un oxydant fort, préparé pour la première fois par H. Marshall. Le persulfate d'ammonium est très soluble dans l'eau froide, C'est un oxydant très puissant et un initiateur de radicaux : il peut produire des radicaux sous des conditions douces et entraîner des réactions de polymérisation radicalaire.
- ❖ **Solution d'ammoniac** : l'ammoniaque, ou solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium, $(NH_4^+aq + HO^-aq)$ est une solution aqueuse formée d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions

hydroxyde HO^- , résultants de la dissolution du gaz ammoniac (NH_3) dans l'eau ; Le pKa (constante d'acidité) du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est de 9,2 seulement : l'ammoniaque est une base faible.

III. Protocol Expérimental

III.1. Préparation du PANI-HCL

Le PANI-HCL est synthétisée par oxydation chimiques de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium (APS), comme oxydant et une solution diluée HCL comme agent dopant (cf. figure.27).

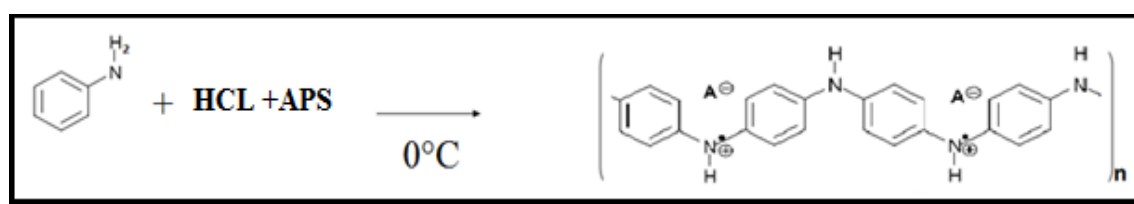


Figure. 27. Préparation du PANI-HCL

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des Polyaniline. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou inorganique. La synthèse la plus commune est menée 0°C à une valeur du pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCL).un rapport molaire oxydant($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)/monomère (aniline) égal à 0.5 et un rapport molaire dopant /aniline égale 0.8 pendant 3 heures de polymérisation.

III.1. 1. Description de l'expérience (éméraldine sel PANI-HCL)

Dans un ballon tricol on introduit 4ml d'aniline et 40 ml d'eau distillé, on laisse la solution sous agitation pendant 5min, après on ajoute 3,02 ml de HCL on laisse la solution sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. On diminue la température de milieu réactionnel à 0°C et on ajoute goutte à goutte une solution oxydante de 9.12 g de persulfate d'ammonium dissoute dans 40 ml de H_2O . Le pH de la solution dans ces conditions est autour de 1.

Après 1 heure 20 min d'agitation, on constate la formation d'une solution colloïdale de couleur verte foncée, à la fin de la réaction, on laisse la solution 12 heures pour assurer un dopage maximal. La poudre de PANI-HCL (ES) est récupérée par filtration et lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis on sèche la poudre obtenue dans une étuve à 65°C pendant 2 jours.

III.2. Préparation de l'éméraldine base EB (PANI -base)

Le protocole agit de dédoper la polyaniline de base en utilisant le sel de PANI préparé en utilisant un excès important de NH_4OH pour obtenir la base correspondante (éméraldine base).

III.2.1. Description de l'expérience éméraldine base(EB)

L'EB est obtenu en agitant la poudre d'ES (0.5 g d'éméraldine sel) dans une solution de NH_4OH 0.2 M (dissout 14.08 ml de NH_4OH dans 500 ml d'eau distillée) pendant environ 10 h. après l'ajout de l'ammoniac, le pH de la solution est autour de 13,43. La poudre d'EB obtenue et lavée avec de l'eau distillée et séchée dans une étuve à $65\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 jours (cf. figure.28)

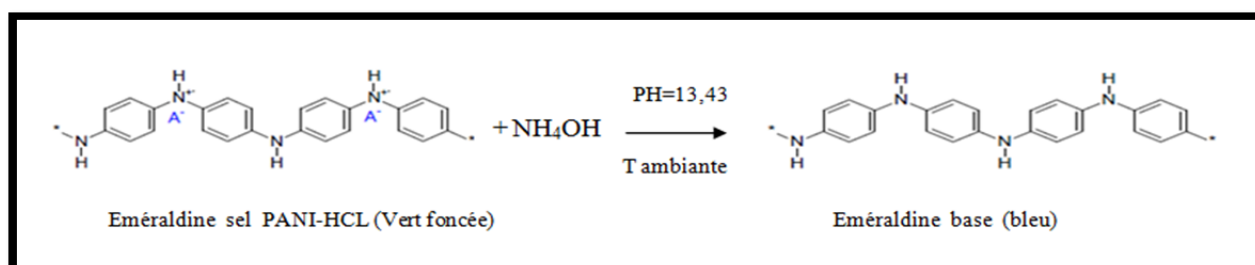


Figure .28. Préparation éméraldine base (EB)

IV. Caractérisation spectrale

IV. 1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

C'est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Elle est fondée sur l'absorption d'un rayonnement Infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances, permettent d'en effectuer des dosages à des teneurs et quantité de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [1].

En spectroscopie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation (on effectue en fait un balayage de fréquence) comprise entre 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- ❖ la région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.
- ❖ la région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant, cette région peut être utilisée avec profit dans certains composés comme par exemple les aromatiques, les éthers

L'analyse infrarouge est effectuée sur une pastille de polyaniline en poudre avec du KBr (1 mg PANI / 40 mg KBr).

Le spectre infrarouge du PANI-EB est illustré à la (cf. figure.29)

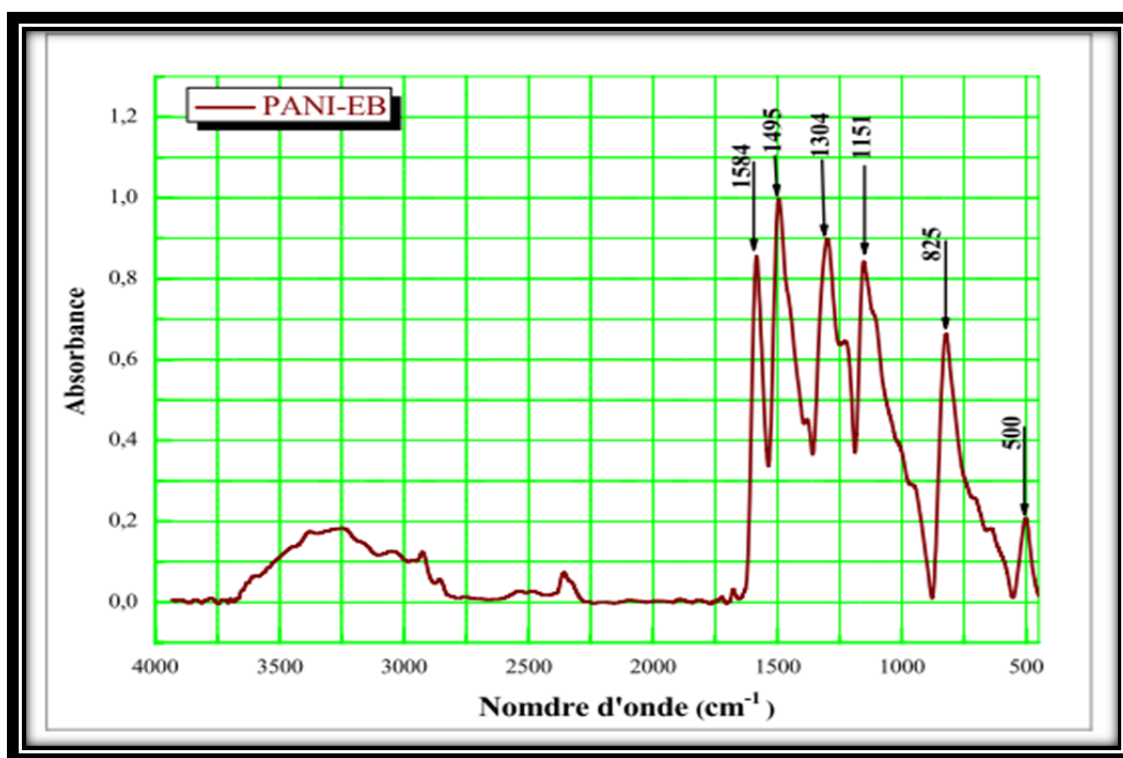


Figure. 29. Spectre infrarouge du PANI-EB.

Les spectres FTIR (cf. figure.29) représentent les bandes caractéristiques du PANI éméraldine base :

- la bande vers 825 cm^{-1} correspond à la déformation C–H hors le plan, sa présence est reliée aux noyaux aromatiques p-substitués [2, 3].
- la bande d'absorption observée à 1151 cm^{-1} ; est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison C-H des aromatiques dans le plan de la forme quinoïde. [4]

- Une bande d'absorption caractérisant les vibrations d'élongation des liaisons C-N de l'amine aromatique secondaire est observée au voisinage de 1304 cm^{-1} .
- la bande d'absorption vers 1495 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-C dans les cycles benzoïdes diamine.
- La bande 1584 cm^{-1} , correspond à la déformation C-N des groupements benzéniques.
- La bande large vers 3500 cm^{-1} confirme la présence de la polyaniline est associée avec la vibration O-H de l'eau absorbée par le polymère.

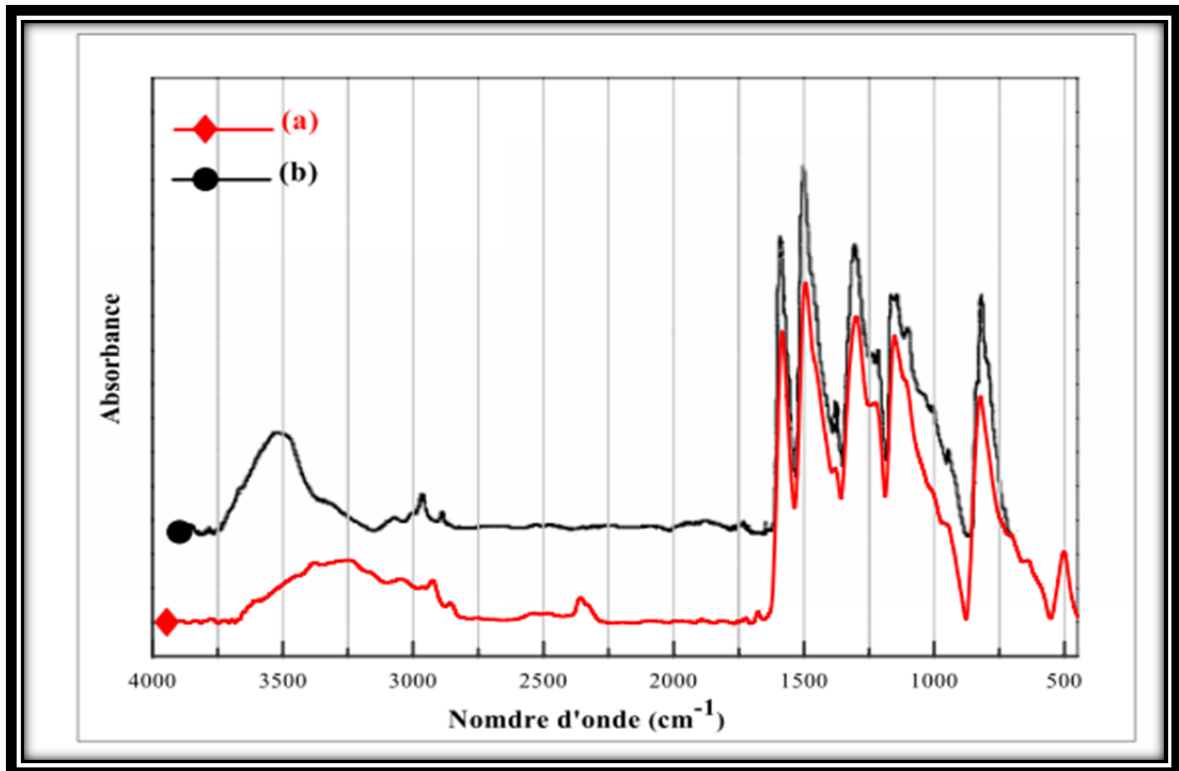


Figure. 30. Spectres infrarouges du (a) PANI-EB synthétisée, (b) PANI-EB [5]

La superposition du spectre IR du PANI-EB synthétisée et éméraldine base faite par Boyer et al. (cf. figure.30) confirme la présence des mêmes vibrations.

La superposition de spectre FTIR (cf. figure.31) représente les bandes caractéristiques de la PANI-HCL et PANI-EB avec la confirmation de dopage par HCL par l'apparition d'une bande vers 1140 cm^{-1} [6].

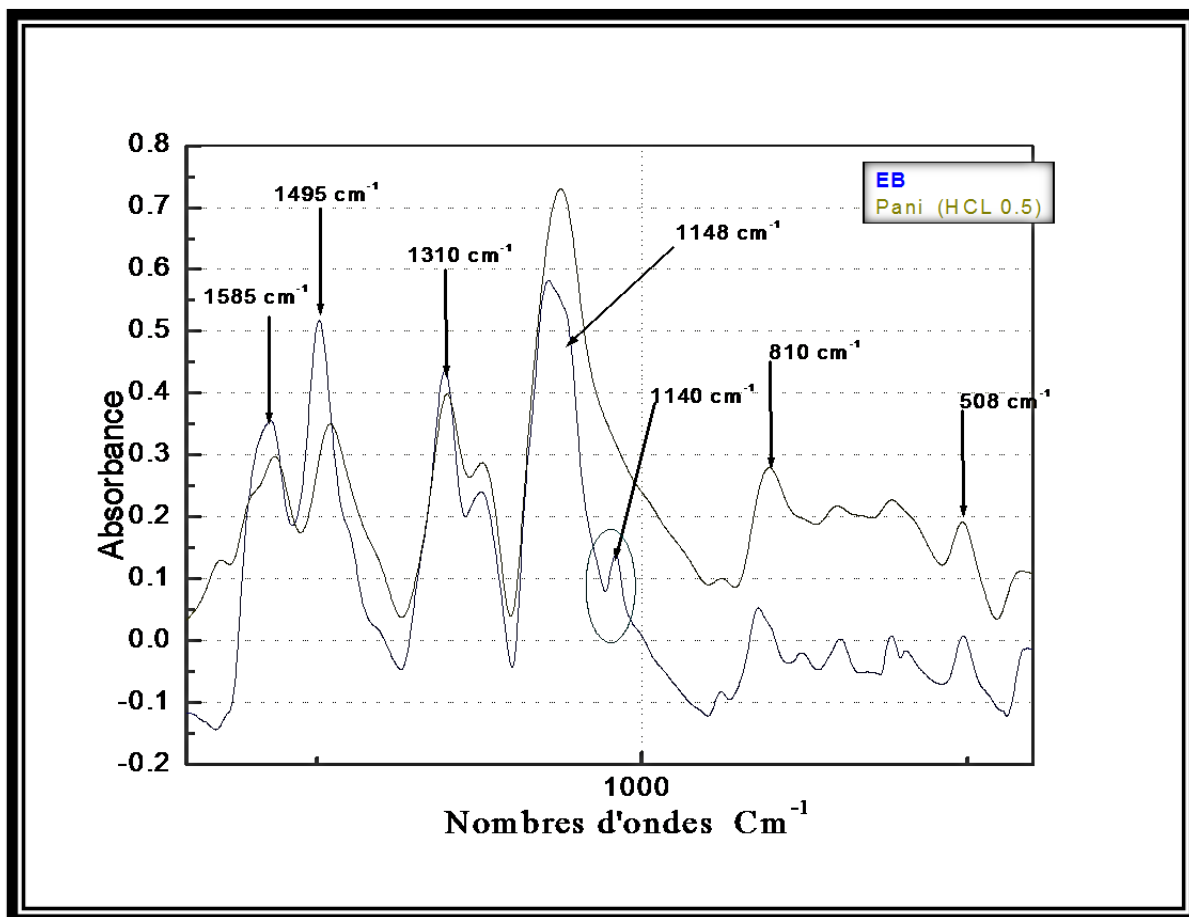


Figure. 31. Spectres infrarouges du PANI-HCL et PANI-EB

IV.2. Etude spectroscopique de la structure électronique par le spectre d'absorption UV-Visible- Proche Infra Rouge

Les mesures d'absorbance en UV-visible Proche de l'Infrarouges sont réalisées avec un spectromètre à double monochromateur en double faisceau (Cary 500) dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 2500 nm.

Les spectres UV-Visible PIR du PANI dans sa forme sel et sa forme base sont représentés dans les figures ci-dessous (cf. figure.32 et 33).

Le spectre de la forme émeraude base montre deux maximums d'adsorptions situés à 316 nm et à 614 nm associés respectivement à la transition électronique (π - π^*) relative aux électrons du système benzoïde délocalisé sur les atomes d'azote des sites amine du polymère et à la transition des électrons entre l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) du système benzoïde et l'orbitale moléculaire de plus basse énergie (LUMO) du système quinoïde du polymère [7, 8].

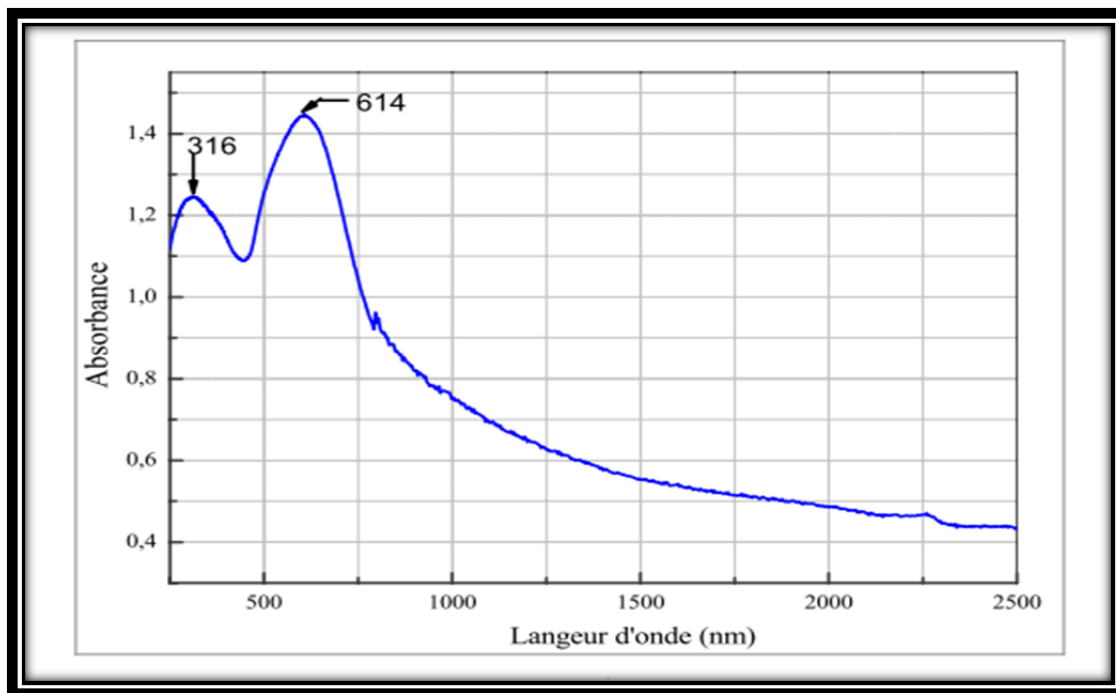


Figure .32. Spectre UV-VIS- PIR du PANI-EB.

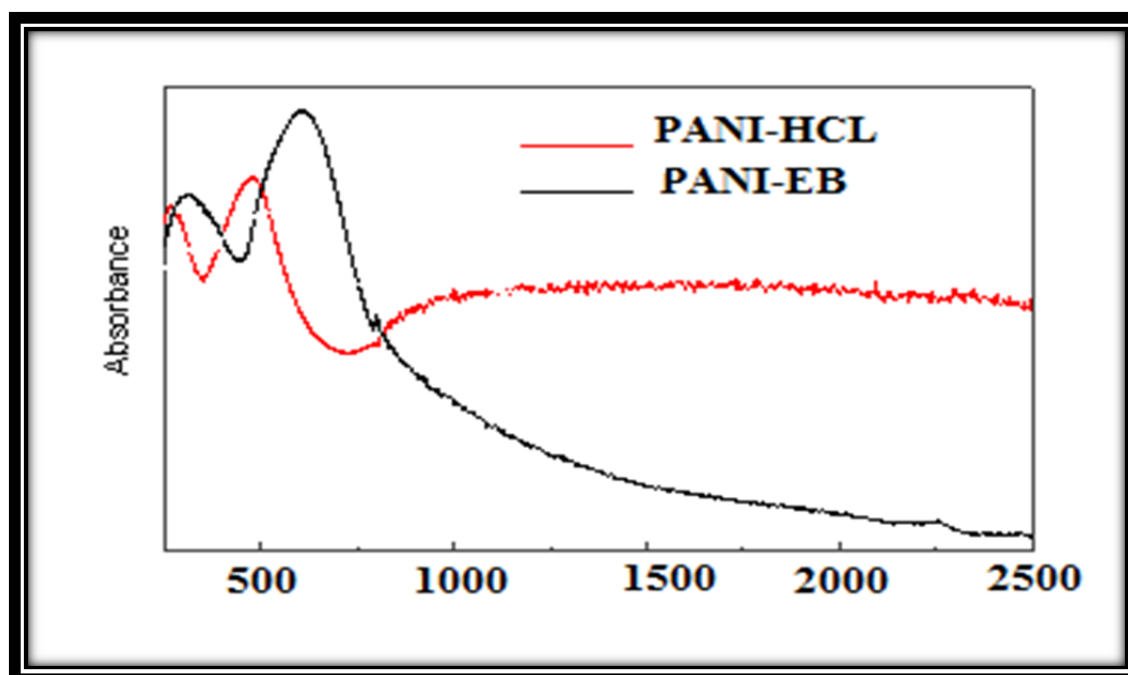


Figure. 33. Spectre UV-VIS- PIR du PANI-EB et PANI-HCL.

Les différentes bandes d'absorption pour les deux formes synthétisées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau.6. Les différentes bandes d'absorption pour le PANI-EB, le PANI-HCl

Longueur d'onde (nm)	Bande 1	Bande 2	Bande 3
PANI-EB	316	-	614
PANI-HCl	262	479	-

La superposition des deux spectres UV-Visible PIR (cf. figure.33) montre l'apparition de nouvelles bandes vers 262 nm et 479 nm et la disparition complètement de la bande d'absorption à 614 nm. Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée. Elles correspondent aux transitions électroniques π - π^* (bande à 262 nm), π -polaron (bande à 479 nm).

IV. 3. Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

C'est une technique assez récente (travaux de Bloch et Purcell dans les années 50), au regard des spectroscopies classiques. Elle est utilisée pour déterminer ou vérifier des structures chimiques. La RMN est basée sur le principe d'absorption d'un rayonnement électromagnétique par la matière. La résonance magnétique de l'hydrogène (du proton) est de loin la plus utilisée. Les noyaux les plus souvent étudiés sont le proton (^1H), le carbone (^{13}C), le phosphore (^{31}P) et le fluor (^{19}F) qui présentent tous un spin nucléaire non nul [11].

L'analyse d'un spectre RMN fait appel à trois opérations:

- L'attribution des résonances en fonction des déplacements chimiques (détermination des groupes fonctionnels)
- L'intégration des différentes résonances ou groupes de résonances (détermination de la proportion de chaque groupe)
- La détermination de la multiplicité du signal et éventuellement des constantes de couplages (détermination du nombre de voisins de chaque noyau / détermination de la structure)

Les mesures sont effectuées sur un spectromètre RMN Avance 400. Ce spectromètre est destiné à l'analyse pour détermination structurale (^1D) :

- sonde BBIZ : sonde inverse avec bobine intérieure optimisée pour l'observation du proton.
- logiciel Xwinnmr version 2.6 pour la station d'acquisition et version 3.1 pour la station de traitement.

Les analyses sont réalisées dans DMSO- d_6 à 25°C dans des tubes de 5 mm, les solutions sont pas totalement solubles, la fraction soluble est récupéré par filtration sur filtre Phenex PTE, 0.45 μm . Le spectre ^1H est effectué à 4 006 Hz avec 32 768 data points, un temps d'acquisition de 4.089 s, un temps de relaxation de 1 s et un nombre de scans de 64 scans.

La structure du PANI comporte deux groupement le premier c'est groupent benzène diamine et le deuxième groupent quinone diimine. Selon la figure (34), on constate un pic à 6,93 ppm correspond a la fonction amine N-H, et un ensemble de pic entre 7,2 et 7,6 ppm correspond au déplacement des protons de la forme quinoïde et benzoïde de ce polymère. Les attributions apparaissent difficiles dans cette structure qui font appel a d'autre spectre de corrélation de 2D (Coesy (^1H - ^1H), HMQC (^1H - ^{13}C) à courte distance et HMBC (^{13}C - ^1H) à longue distance [6].

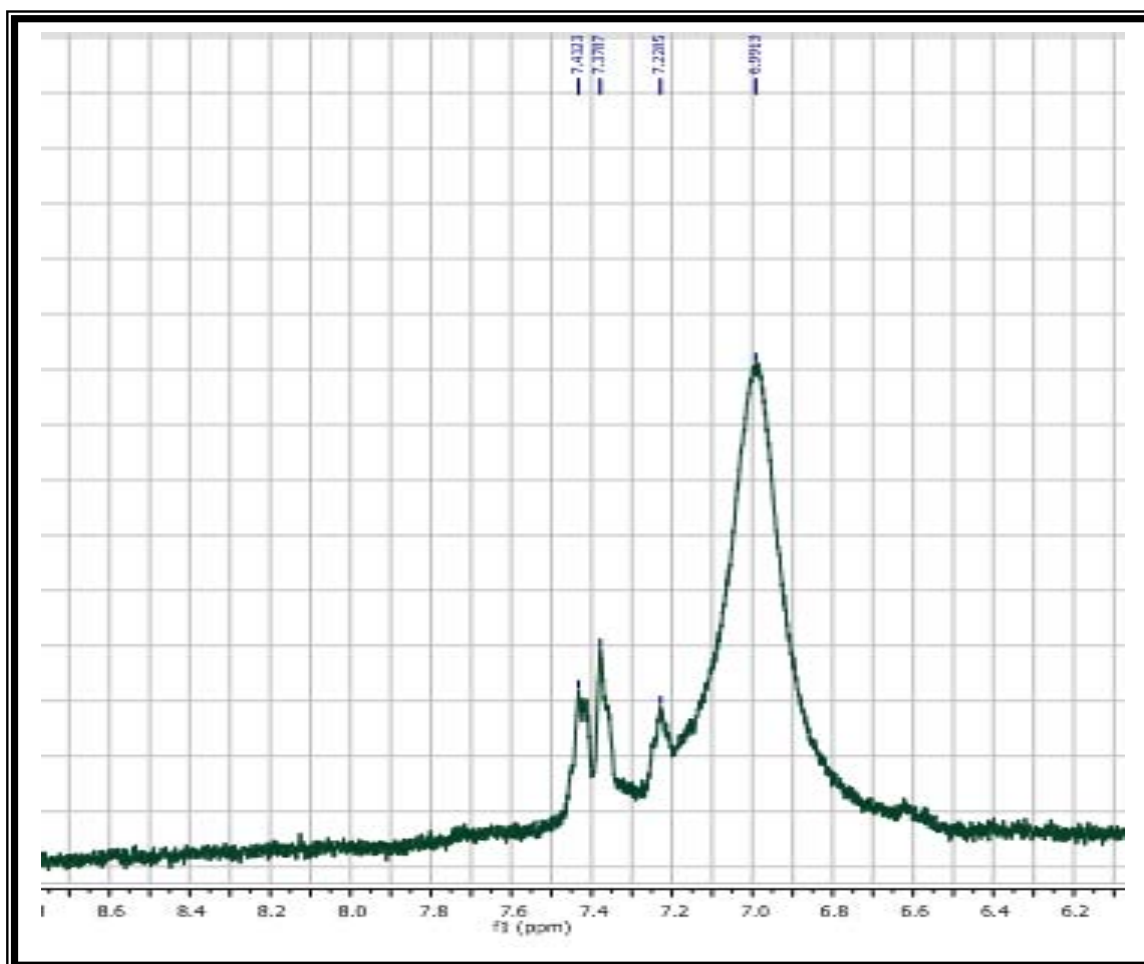


Figure .34. Le spectre RMN du PANI-EB dans DMSO- d_6

La superposition (3D) des deux spectres RMN (cf. figure.35) montre un ensemble des pics entre 6,5 et 7,5 correspond au déplacement des protons de la forme quinoïde et benzoïde et la fonction amine du PANI [6]. Le dopage est confirmé par la l'obtention des pics équidistants sur la forme du PANI-HCl cf. Fig.35 (b)).

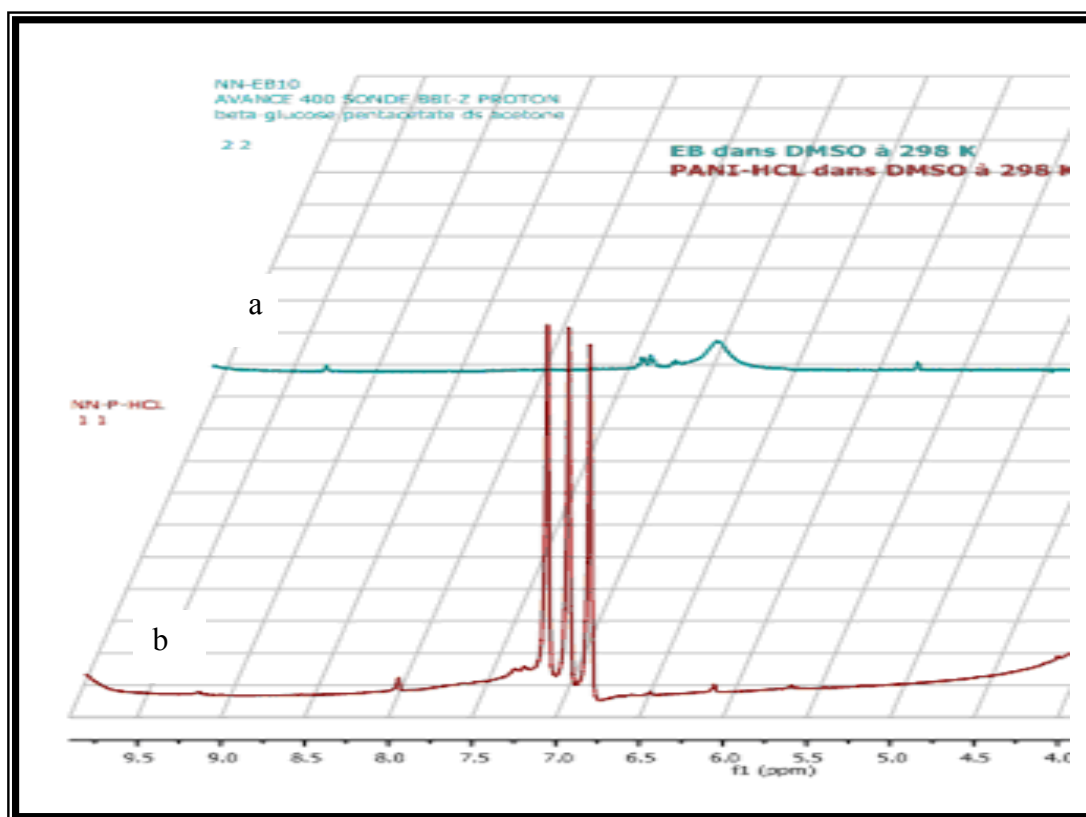


Figure .35. Le spectre RMN du PANI-EB (a) et la PANI-HCL (b)

V. Caractérisation thermique

V.1. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence.

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, dans le cas des polymères amorphes, la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que la variation de chaleur spécifique qui lui est associée (C_p) [9-10].

La DSC de PANI-EB synthétisée (cf. figure.36) fait sous deux étapes : la première étape correspond au premier passage, et la seconde étape correspond au deuxième passage.

- Le premier passage correspond au chauffage du polymère de 22 jusqu'à 400 °C. ce dernier présente un large pic endothermique attribué au dégagement d'eau, suivi d'un autre pic exothermique à 232°C et d'un autre pic endothermique à 347° C correspondant au réarrangement moléculaire du PANI-EB
- Le deuxième passage (la courbe inverse) correspond au refroidissement des chaînes PANI-EB synthétisée. ce dernier confirme que le polymère est stable jusqu'à une température de 400°C.

Le Thermogrammes DSC du PANI –HCL synthétisée (cf. figure.37) présente; un pic endothermique 125°C attribués à l'évaporation de l'eau adsorbée. Ce polymère est reconnu comme étant très hygroscopique. Le deuxième pic apparaît vers 296°C, correspond à l'eau fortement liées et la réticulation des chaînes du PANI-HCL. Le deuxième passage correspond au refroidissement des chaînes du PANI-HCL. Donc le polymère est stable jusqu'à 400°C.

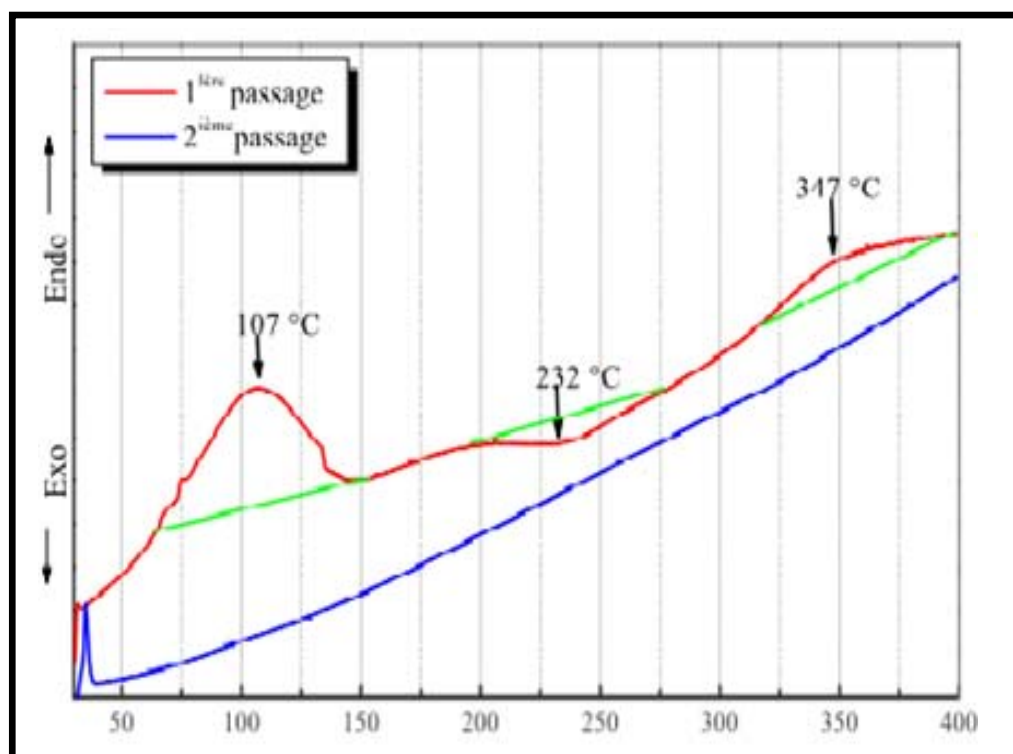


Figure. 36. Thermogrammes DSC du PANI-EB Synthétisée

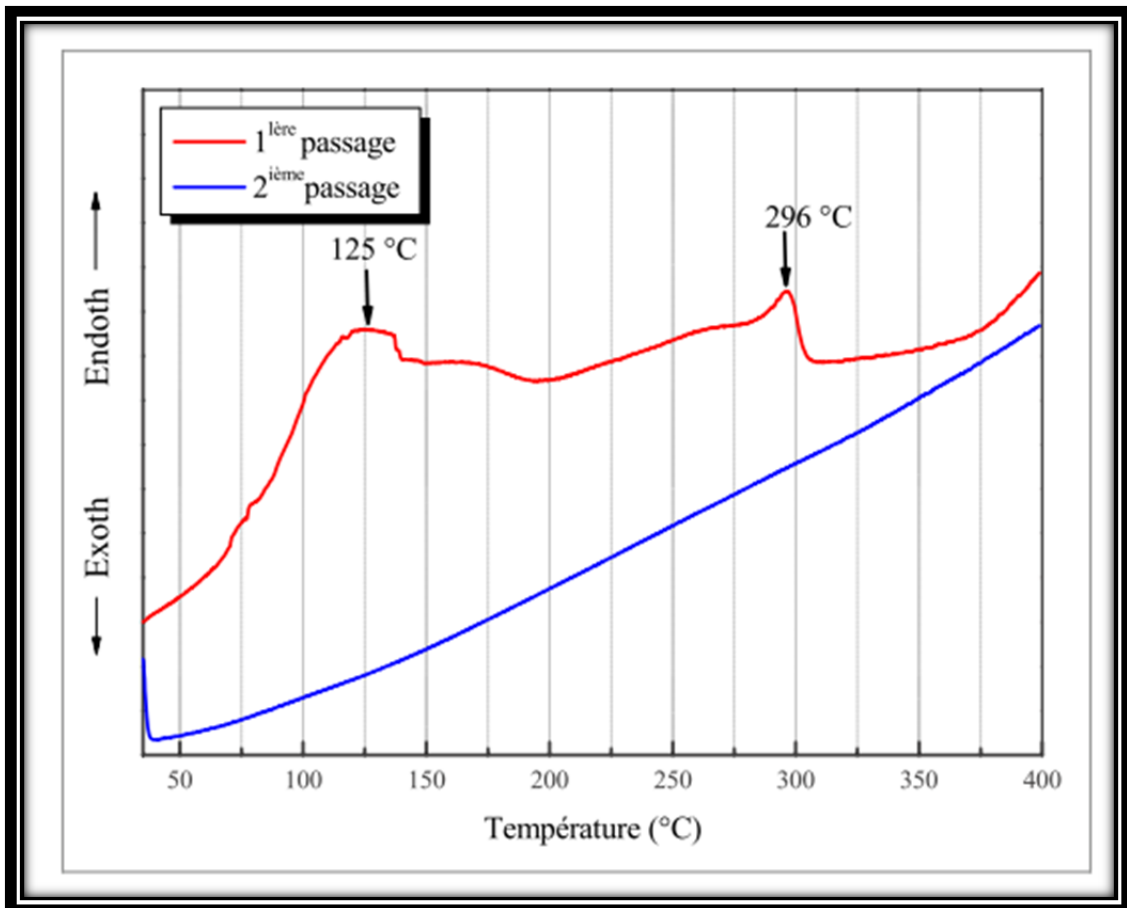


Figure.37. Thermogrammes DSC du PANI-HCl Synthétisée

VI. Caractérisation des propriétés Electriques

VI.1.Mesure la conductivité électrique

La méthode de mesure de la conductivité électrique étant la méthode des quatre pointes carrée ou bien alignés (cf. figure.38). Par exemple, la méthode des Quatre pointes alignées est à distantes du même espacement, est appliquée par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, crée ainsi une variation de potentiel. Une tension V peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre.

Le résistivimètre utilisé est de type CMT-SR 2000N (cf. figure.39), c'est un système complètement automatique destiné à la mesure de la résistivité électrique des couches conductrices. La mesure étant basée sur la méthode de quatre pointes, le CMT-SR 2000N est partiellement conçu pour mesurer la résistivité des échantillons sous forme de plaquettes rondes et carrées.

$$\rho = R . (\pi . r^2 / e) (\Omega.cm) \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma = 1/ \rho (S/cm) \dots\dots\dots (2)$$

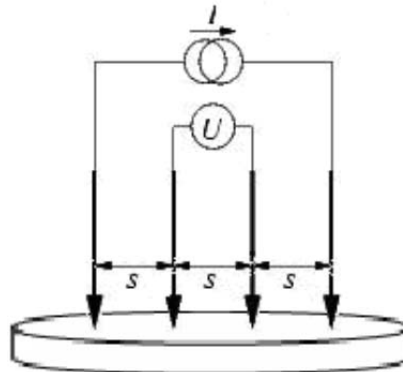


Figure. 38. Représentation schématique de la méthode des quatre pointes.



Figure. 39. Résistivimètre CMT-SR 2000N.

La valeur mesurée de la résistance transversale de la polyaniline est convertie en résistivité volumique, à l'aide de l'équation (1), la conductivité électrique est ensuite calculée à partir de l'équation (2). L'échantillon de PANI-HCL est sous forme de poudre, mais compressé afin d'obtenir une pastille de diamètre $d = 13$ mm. Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus:

Tableau.7. les valeurs de la conductivité électrique de PANI-HCL.

Echantillon	V/I (Ω)	Epaisseur (mm)	Resistance (Ω.cm)	Conductivité (S/cm)
PANI-HCL	5.95	0.164	4.42	0.230
PANI-HCL	8.23	0.164	4.88	0.204

La polyaniline agit en tant que matériel électriquement conducteur seulement sous sa forme protonée (éméraldine sel). La conductivité électrique de la PANI dopée dans nos conditions a aboutie à un semi-conducteur organique ($\sim 10^{-1}$ S/cm).

VI.2. Caractérisation Tension-Courant

Georg Simon avait observé que pour un grand nombre de matériaux, et en particulier, les métaux à température ambiante, leurs caractéristiques, Tension-Courant ($I(V)$) qui donne le courant en fonction de la tension appliquée (cf. figure.40). C'est-à-dire à toutes les énergies sondées, il y a présence d'états électroniques, qui induisent un courant, excepté à $V=0$ Volts. Ces matériaux sont appelés **conducteurs ohmiques**.

Par contre, les matériaux semi-conducteurs possèdent une forme $I(V)$ très différente. Car n'étant pas ohmiques. Autour d'une plage d'environ la valeur du gap, il n'y a pas d'états électroniques disponibles, ce qui entraîne un courant nul. Lorsque la tension devient supérieure à la valeur du gap, on commence à sonder les états électroniques de la bande de valence (ou les états HOMO) ou ceux de la bande de conduction (ou les états LUMO) du système, ceci entraîne l'augmentation du courant.

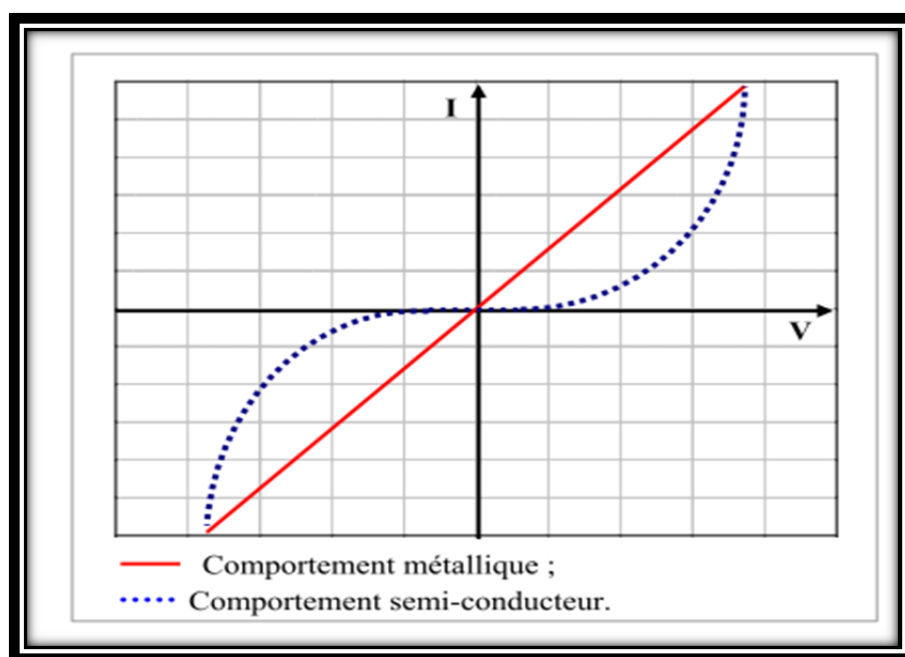


Figure. 40. Représentation des courbes $I(V)$ de matériaux à comportement métallique et semi-conducteur.

Pour étudier les caractéristiques Tension-Courant, nous avons utilisé un potentiostat de type SR830 piloté par ordinateur, qui nous a permis de tracer la courbe $I(V)$, où on applique

une tension comprise entre ± 1.6 V, à température fixe (25°C), entre deux points d'échantillon de PANI-HCl (comme circuit fermé), qui est sous forme d'une pastille de 1,60 mm d'épaisseur (cf. figure.41).

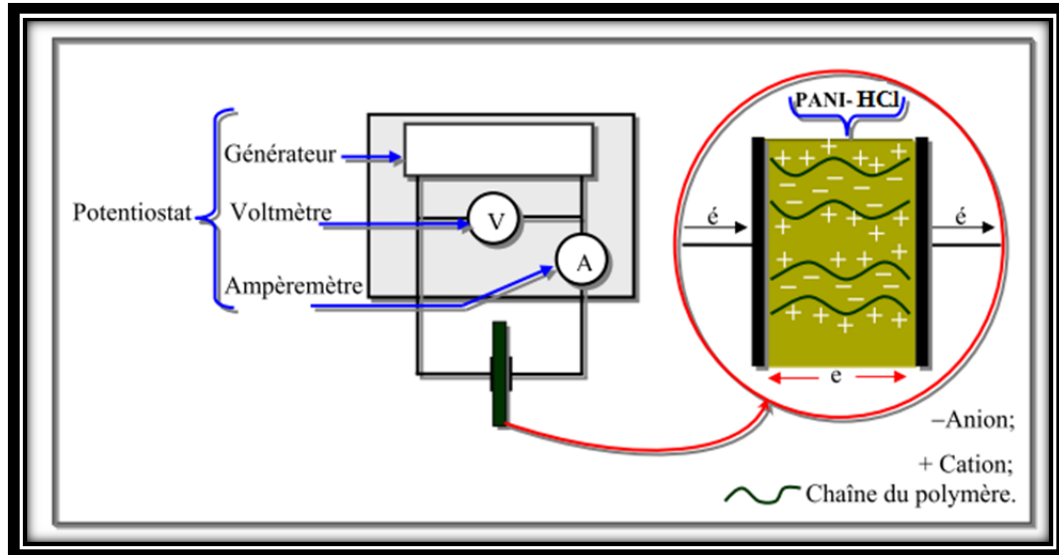


Figure .41. Représentation schématique du montage utilisé pour les caractéristiques I(V).

La courbe Tension-Courant représentée sur la (cf. figure.42), correspond un balayage en tension au quelle est soumis la PANI-HCl, elle est décrite par un modèle analogue à celui des semi-conducteurs classiques (inorganiques). On peut le divisé en trois zones:

- ❖ La zone des tensions négatives, qui correspond à la réduction du polymère (c'est-à-dire, les électrons sont injectés dans les chaînes polymères).
- ❖ Pour de faibles valeurs de la tension, la variation de la conductance le long de la chaîne polymère est négligeable, elle correspond à l'énergie minimale nécessaire au passage du courant (autour du gap).
- ❖ La zone des tensions positives, elle correspond à l'oxydation du polymère (c'est à dire à l'extraction des électrons injectés).

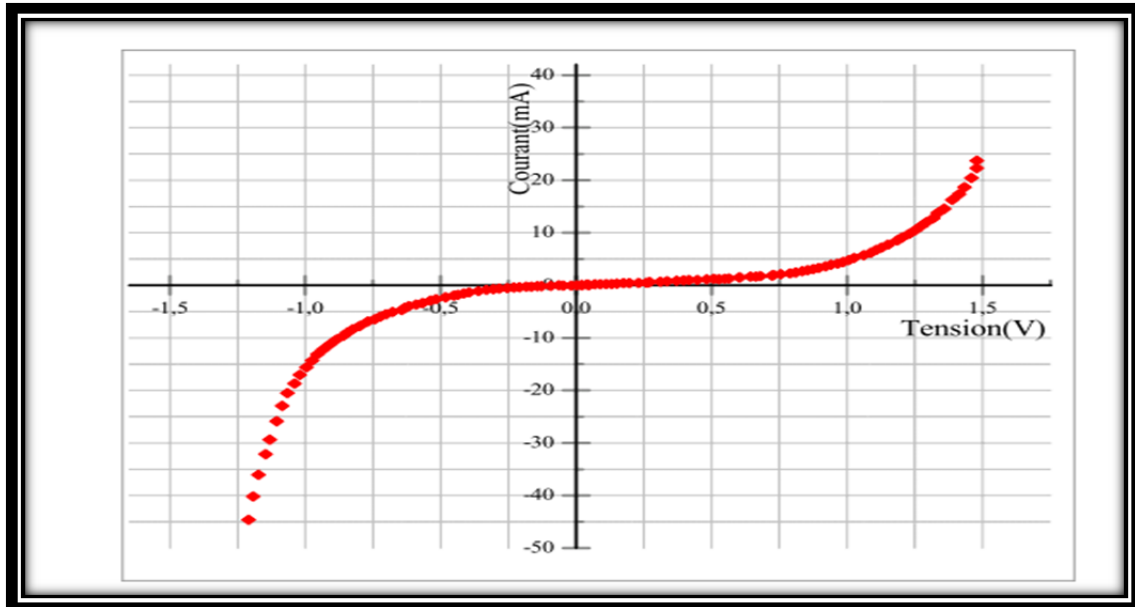


Figure. 42. Représentation I(V) de PANI-HCl.

- L'application d'une tension V aux bornes d'un semi-conducteur (cf. figure.42) montre la représentation de la caractéristique $I(V)$ de PANI-HCL, à l'équilibre thermodynamique c'est à dire lorsque aucun potentiel n'est appliqué dans la PANI-HCL, le flux des électrons ne franchit pas dans la structure du polymère donc $I=0$.
- L'application d'une tension V positive favorise le passage de flux d'électrons de semi-conducteur dans le circuit fermé. Cette application commence à augmenter légèrement à une polarisation du PANI-HCL. Tant que la tension ne dépasse pas une valeur (1,6 V), la forme ES (protonée) donne une bande vers 1,5 eV, le courant traversant la jonction reste très faible, À partir de cette valeur, la courbe caractéristique s'élève très rapidement, suivant une droite.
- L'application d'une tension V négative indique la réduction de la chaîne polymère, le courant I résultant (négatif) sature très vite car même sens avec le passage de flux d'électrons.

VII. Réalisation d'une jonction PANI-HCl / Cu

Le processus d'évaporation est produit par le chauffage de ce matériau à une température telle que sa pression de vapeur soit largement supérieure à la pression de vapeur de l'enceinte à vide où se déroule le procédé. Les évaporations sont presque toujours réalisées à des vides secondaires de l'ordre de 10^{-6} Torr. Les procédés de chauffage des matériaux à

évaporer sont multiples : chauffage par résistance (effet joule), par induction, par bombardement électronique, par laser, ...etc.

La couche de cuivre déposée sur les échantillons de PANI-HCl est réalisée par effet Joule. Le cuivre est placé dans un creuset et l'évaporation est assurée par chauffage. Les atomes ou molécules évaporés sont électriquement neutres ; ils sont éjectés de la surface de la source d'évaporation avec des énergies thermiques leur permettant d'atteindre la surface de la pastille du polymère, une couche de cuivre d'une épaisseur de quelques nanomètres est ainsi formée.

VII.1.Caractérisation I(V) de la jonction PANI-HCl/Cu

Le graphe ci-dessous (cf. figure.43) représente la caractéristique I (V) d'une jonction PANI-HCl/Cu, le balayage de potentiel est effectué dans une gamme de [-2,25 - 2,25] volts.

On observe un courant négligeable en polarisation inverse, ainsi qu'en polarisation directe jusqu'à ce que la tension V atteigne un peu plus de 0.5 volt. Le courant croît, lentement dans l'intervalle compris entre environ 0.5 et 1 volt, ensuite, il croît rapidement aux tensions plus élevées, l'intensité de courant atteint une valeur de 38 mA pour une tension de 2 volts.

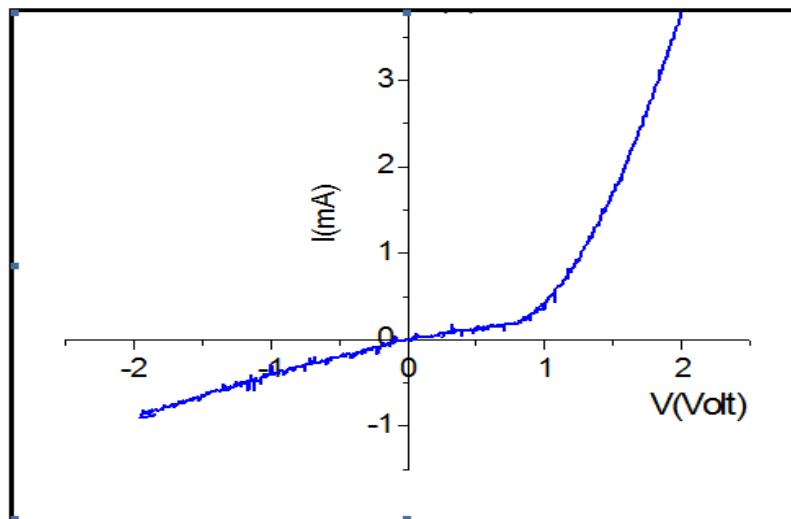


Figure.43. Caractéristique I (V) de la jonction PANI-HCl/Cu

La caractéristique I (V) de la jonction PANI-HCl/Cu est similaire à celle d'une diode Schottky obtenue couramment avec les jonctions PN classiques réalisées en utilisant des semi-conducteurs inorganiques (silicium, germanium). La tension de fonctionnement de cette diode est de 0,78 V.

Ce comportement du polymère en contact avec le cuivre s'explique par la formation d'une région de déplétion au voisinage direct de la jonction. La région de déplétion est formée par les deux mécanismes décrits ci-dessous.

Dans un premier temps, les électrons de la région **n** qui diffusent dans la région **p** laissent derrière eux des donneurs ionisés. Ceux-ci étant immobiles (car ancrés au réseau), ils ne sont plus neutralisés électriquement par les électrons. Il apparaît donc une charge d'espace positive au voisinage direct de la jonction, côté **n**. Parallèlement, les trous qui diffusent de la région **p** vers la région **n** découvrent des ions accepteurs, chargés négativement, ce qui engendre une charge d'espace négative au voisinage direct de la jonction, côté **p**.

Dans un deuxième temps, les porteurs ayant diffusés se retrouvent dans une région où ils sont minoritaires ; par exemple, les électrons qui ont diffusés de la région **n** vers la région **p** sont minoritaires dans cette dernière. En conséquence, les porteurs ayant traversé la jonction subissent des recombinaisons. La disparition d'un grand nombre de porteurs de charge au voisinage direct de la jonction renforce la formation d'une charge d'espace initiée par la diffusion. Comme la charge d'espace est positive côté **n** et négative côté **p**, elle produit un champ électrique interne dirigé de la région **n** vers la région **p**. Ce champ électrique affecte la diffusion des porteurs libres : un trou qui diffuse de la région **p** vers la région **n** est soumis à une force de Coulomb dirigée vers la région **p**. De même, un électron diffusent de la région **n** vers la région **p** est freiné par la force de Coulomb due au champ interne. Dans les deux cas, les forces électriques s'opposent à la diffusion des porteurs majoritaires.

La figure (cf. figure.44) schématise le phénomène physique qui apparaît au voisinage de la jonction PANI-HCl/Cu

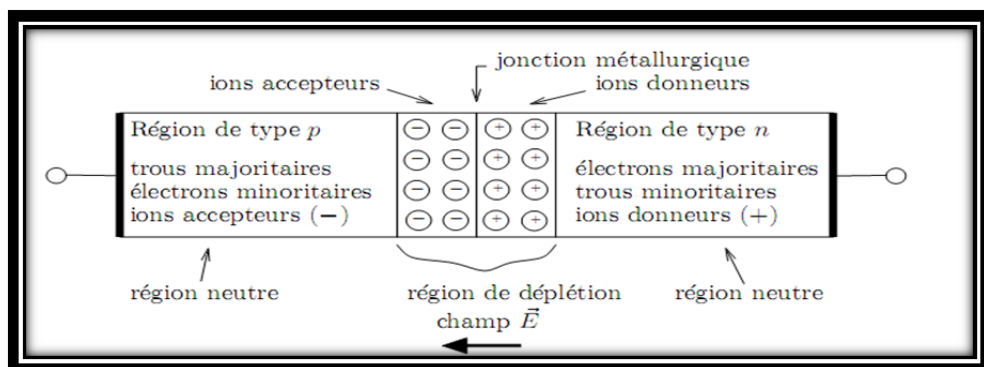


Figure.44. Phénomène physique métal/ semi conducteur.

Le courant à travers la jonction PANI-HCl/Cu est dû à un effet thermoïonique [15], les formules sont les suivants:

$$I = I_s \cdot (\exp(qV/kT) - 1)$$

$$I_s = A^* \cdot T^2 \cdot \exp(-q \cdot \Phi_B / k \cdot T),$$

tel que :

I_s : courant de saturation ; V : potentiel appliqué ; A^* : constante de Richardson ;

T : température absolue (en Kelvin) ; k : constante de Boltzmann ; Φ_B : la hauteur de la barrière de potentiel à l'équilibre (analogue à la barrière de potentiel Φ rencontrée dans la jonction (PN) et q : charge de l'électron.

IX.2. Calcul de la hauteur de la barrière de potentiel à l'équilibre (Φ_B)

La hauteur de la barrière de potentiel à l'équilibre est calculée grâce à l'équation de Richardson : $J_s = A^* \cdot T^2 \cdot \exp(-q \cdot \Phi_B / k \cdot T)$.

L'évolution du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué est représentée sur la figure (cf. figure.45).

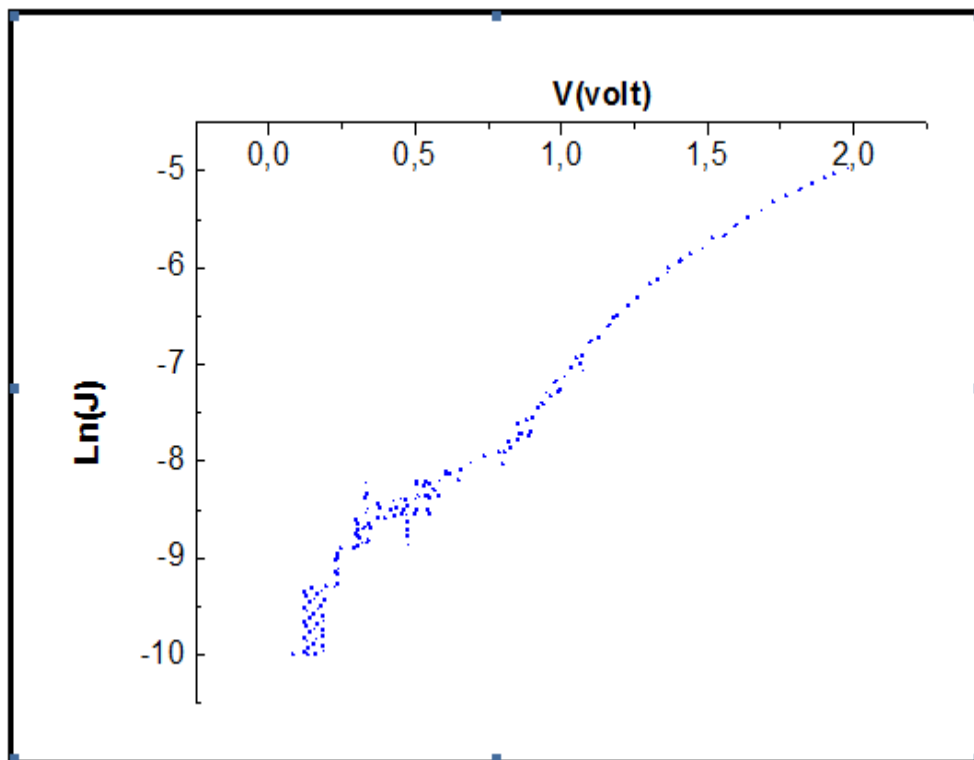


Figure.45. Caractéristique Ln (J)-V pour la jonction PANI-DBTA/Al.

L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe donne la valeur du courant de saturation pour une tension nulle ($J_s = \exp(-9,7402) = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ A}$) ;

La constante de Richardson est obtenue en appliquant la relation : $A^* = 4 \cdot \pi \cdot q \cdot m^* \cdot k^2 / h^3$; où m^* est la masse effective de l'électron et h est la constante de Planck. En admettant que $m^* = 1$, nous aurons :

$$A^* = 4 \times 3.14 \times 1.6 \times 10^{-19} (1.38 \times 10^{-23})^2 / (6.62 \times 10^{-34})^3$$

$$A^* = 131 \text{ A} / (\text{K}^2 \cdot \text{cm}^2).$$

La hauteur de la barrière de potentiel à l'équilibre (Φ_B) pourra donc être calculée par la relation :

$$\Phi_B = (k \cdot T / q) \cdot \ln(A^* \cdot T^2 \cdot J_s)$$

$$\Phi_B = 0.165 \text{ eV}$$

X.3. Calcul du facteur d'idéalité

Le facteur d'idéalité peut être obtenu en exploitant la variation du logarithme de la densité du courant (J) enregistré en fonction de la tension appliquée.

Le facteur d'idéalité est obtenu en appliquant la relation [12] :

$$n = q / kT [dV / d(\ln(J))]$$

$dV / d(\ln(J))$ représente la pente de la partie linéaire de la courbe $\ln(J) = f(V)$;

q : charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb) ;

k : constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$) ;

T : température absolue ($T = 295 \text{ K}$).

La valeur du facteur d'idéalité de cette diode est de **$n = 78,60$**

Références

- [1] Généralité sur Spectroscopie Infrarouge IR2, htm. Université. Paris-Sud XI.
- [2] F. Fusalba and D. Bélanger, *Journal of Materials Research*, p14, (1999).
- [3] T. Osaka, R. Nakajima, K. Shiota, and T. Momma, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2853 (1992),
- [4] T. Abdryim, Z. X. Gang, R. Jamal, *Materials Chemistry and Physics.*, 90,367, (2005).
- [5] M.I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, *J. Phys. Chem*, 102 B, 7382, (1998).
- [6] N. Naar , S. Lamouri, I. Jeacomine, A. Pron, M. Rinoudo, *Journal of macromolecular science Part A*, 49, 897,(2012).
- [7] E. T. Kang , K. G. Neoh, K. L. Tan, *Prog. polym. Sci*, 23, 277(1998).
- [8] S. Chikhi, mémoire de Magister, Synthèse élaboration et caractérisation d'un composite conducteur à base de polyaniline/poly (méthacrylate de méthyle)/poly(styrène-co-acide acrylique), Ecole Militaire Polytechnique (2007).
- [9] Z. Zhang, Z. Wei, L. Zhang, M. Wan, *Acta Materialia* 53, 1373, (2005).
- [10] S.T. Trzaska, , L. B. W. Lee, , R.A. Register,..*Macromolecules*, 33, 9215, (2000).
- [11] R. A. Nafdey, D.S.Kelkar, *Thin Solid Films* 477, 95,(2005)
- [12] M.Campos, L.O.S. Bulhoes, Cleber A. Lindino, *Sensors and Actuators* 87, 67, (2000).

conclusion

Le travail effectué dans ce mémoire concerne la synthèse de la PANI-HCL par voie chimique de l'aniline et la PANI-EB préparé par processus de dédopage. Ensuite l'étude des caractéristiques spectroscopique, thermique, électrique des produits synthétisés. A la fin, on est passé à la réalisation d'une diode de Schottky à base de la PANI-HCL synthétisée.

- Les résultats trouvés par FTIR confirment la structure de la PANI et la caractérisation thermique a prouvé une stabilité thermique jusqu' à 400 °C pour le cas de la PANI-EB et la PANI-HCL.
- La PANI-HCL synthétisé a certifié une conductivité électrique de l'ordre de 10^{-1} S/cm.
- La caractéristique courant-tension (I-V), pour un semi-conducteur de type P l'allure $I = f(V)$ non linéaire Caractéristique des contacts ohmiques.
- Pour un contact Schottky réel, une jonction métal/semi conducteur (M/S) est réalisée, l'allure I-V a confirmé une diode de Schottky avec un facteur d'idéalité de 78,60. ce qui confirme le caractère d'un semi-conducteur de la polyaniline.

LISTE ABREVIATIONS

H_2SO_4 : l'acide sulfurique ;

PANI: poly (aniline) ;

PANI-EB : éméraldine base ;

PCI : polymères conducteurs intrinsèques ;

S/cm : semence/centimètre ;

$\Omega.m$: Ohm \times mètre ;

BV : bande de valence ;

BC : bande de conduction ;

eV : électro-volt ;

HCL : l'acide chlorhydrique ;

APS , $(NH_4)_2S_2O_8$: persulfate d'ammonium ;

CSA : l'acide camphre sulfonique ;

σ : la conductivité ;

NMP : N-methyl-2-pyrrolidinone ;

SBH : hauteur de la barrière Schottky ;

$e\Phi_m$: travail de sortie du métal ;

$e\Phi_S$: l'affinité électronique du semiconducteur ;

N_v : niveau du vide ;

E_F : niveau de Fermi ;

E_g : largeur de la bande interdite ;

E_F : niveau de fermi de semi-conducteur ;

W : zone de déplétion ;

Φ_{sc} : le travail de sortie de semi-conducteur ;

ZCE : zone de charge d'espace ;

HOMO: (Highest Occupied Molecular Orbital), haute orbitale moléculaire occupée ;

LUMO : (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), basse orbitale moléculaire inoccupée ;

$q\Phi_B$: La barrière de potentiel ;

LEB : leucoéméraldine base ;

PANI.HCL : éméraldine sel ;

Φ_B : signe de la hauteur de barrière ;

NH₃: gaz ammoniac ;

NH₄OH: solution d'ammoniac;

FTIR : spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrie ;

OLED : diodes électroluminescentes organiques ;

UV Proche IR: Spectroscopie ultraviolet-visible -Proche Infra Rouge ;

UV-Vis : Ultraviolet-Visible ;

DSC : Analyse calorimétrique différentielle à balayage ;

T_g : transition vitreuse ;

RMN : La Résonance Magnétique Nucléaire ;

V : tension appliquée ;

I : intensité ;

n: facteur d'idéalité

PVC : poly(1-choroéthylène)

PS-Co-MA : polysterène-Co-maleic anhydride

PPS : polysulfure de phénylène

LI STES DES FIGURES

Figure	Titre	Page
1	Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères	8
2	Schéma de bande ; matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants	8
3	Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé ; (b) Polymère conjugué dopé : sel conducteur (polymère chargé et le dopant)	13
4	Schéma de la polyaniline	14
5	Structure générale de la polyaniline	16
6	Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline	17
7	Processus de dopage de la leucoéméraldine base par oxydation	18
8	Processus de dopage protonique de la polyaniline éméraldine base	19
9	Mécanisme de dopage avec l'acide chlorhydrique (HCl).	20
10	Mécanisme de dopage n de la polyaniline	20
11	Mécanisme de polymérisation de l'aniline, proposée par Wei et al	21
12	Formation du cation radical de l'aniline.	22
13	Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.	22
14	Couplage de deux cations-radicaux	22
15	Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.	22

16	Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.	23
17	Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).	23
18	Différentes formes de la polyaniline base.	24
19	Présentation D'une Diode	32
20	Structure d'une diode Schottky	33
21	Diagramme des bandes d'énergie pour un contact métal / semi-conducteur de type n. À l'équilibre thermodynamique (a), et sous une polarisation directe V (b)	35
22	Diagramme des bandes d'énergie pour un contact métal / semi-conducteur de type P. À l'équilibre thermodynamique (a), et sous une polarisation directe V (b)	37
23	Diagramme énergétique d'un contact ohmique métal / semi-conducteur de type n avec une petite négative hauteur de barrière, à l'équilibre thermodynamique (a), et sous polarisation (b).	39
24	Diagramme énergétique d'un contact ohmique métal / semi-conducteur de type P, à l'équilibre thermodynamique (a), et sous polarisation (b).	39
25	Structure de bande d'un couple métal-semi-conducteur de type n a) matériaux séparés b) matériaux en contact intime.	40
26	Position du quasi-niveau de Fermi des électrons en polarisation directe	43
27	préparation de la PANI-HCL	46
28	Préparation eméraldine base (EB)	47
29	Spectre infrarouge de la PANI-EB.	48
30	Spectres infrarouges de la (a) PANI-EB synthétisée, (b) PANI-EB	49
31	superposition des spectres infrarouges de la PANI-EB et PANI-HCL.	50
32	Spectre UV-VIS- PIR de la PANI-EB.	51
33	Spectre UV-VIS- PIR de la PANI-EB et PANI-HCL.	51
34	Thermogrammes DSC du PANI-EB Synthétisée	53

35	Thermogrammes DSC du PANI-HCl Synthétisée	54
36	Le spectre RMN de la PANI-EB	55
37	Le spectre RMN de la PANI-EB et la PANI-HCl	56
38	représentation schématique de la méthode des quatre pointes.	57
39	résistivimètre CMT-SR 2000N.	57
40	Représentation des courbes I (V) de matériaux à comportement métallique et semi-conducteur.	58
41	Représentation schématique du montage utilisé pour les caractéristiques I(V).	59
42	Représentation I(V) de PANI-HCl.	60
43	Caractéristique I (V) de la jonction PANI-HCl/Cu	61
44	Phénomène physique métal/ semi conducteur.	62
45	Caractéristique Ln (J)-V pour la jonction PANI-DBTA/Al.	63

LISTE DES TABLEUX

Tableau	TITRE	PAGE
1	Quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques	6
2. a	Les agents de dopage pour les composés inorganiques	10
2. b	Les agents de dopage pour les composés organiques	11
3	Différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature	24
4	quelques valeurs du travail de sortie de certains métaux	34
5	l'affinité électronique de quelques semiconducteurs	34
6	Les différentes bandes d'absorption pour la PANI-EB, la PANI-HCl	52
7	Les valeurs de la conductivité électrique de PANI-HCl	57