

**MISE EN EVIDENCE DE L'EXISTENCE DE CHARGES LIBRES
ET DE CHARGES LIEES DANS UN SEMICONDUCTEUR AMORPHE
PAR MESURE DE LA CONDUCTIVITE DE POLARISATION**

Y. Bensimon*, J.-C. Giuntini, A. Guida*, J. Joffre*,
D. A. Lerner* et J.-L. Olivé***

(*) *Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,
8, rue Ecole Normale, 34053 MONTPELLIER Cedex 1.*

(**) *Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, URA 407 CNRS, Université de Montpellier,
place Eugène-Bataillon, 34095 MONTPELLIER Cedex 5.*

Résumé

Le but des manipulations est de permettre à des étudiants de 2ème Cycle d'observer le comportement de la conductivité électrique dans un pyrocarbone soumis à l'action d'un champ électrique alternatif. Ce travail propose une première approche qualitative de la notion d'état localisé en établissant clairement une distinction entre le déplacement des "charges libres" et le mouvement des "charges liées". Les élèves pourront ainsi se familiariser avec la notion de conduction dans un solide désordonné ce qui les amènera à utiliser une nouvelle méthode de mesure du courant en fonction de la fréquence.

I.- Introduction

Les progrès apparus ces dernières années dans l'utilisation des matériaux mal organisés ne sont pas sans rapport avec l'intérêt que les chercheurs ont porté à l'étude du transport du courant dans ces solides. Ainsi les générateurs électrochimiques et les microcapteurs ont bénéficié de telles recherches.

Cependant, alors que l'industrie se faisait plus performante, la connaissance des mécanismes élémentaires des déplacements des charges dans les solides restait imparfaite, bien que la mécanique quantique ait fourni une interprétation remarquable des propriétés électroniques des solides cristallins. La périodicité de la structure justifie dans ces théories l'existence de bandes d'énergie interdites et d'états délocalisés¹.

En ce qui concerne la présence de désordres dans les solides mal organisés, les travaux d'Anderson² ont révélé que l'une des conséquences notables était la localisation des états d'énergie électroniques. La mesure de la conductivité en fonction de la fréquence constitue une mise en évidence de ces deux types d'états électroniques dans des pyrocarbones.

II.- Bases théoriques

II.-1. Phénomènes liés à la nature des porteurs de charges

Considérons un système représenté par des charges ponctuelles. Le théorème de Gauss permet de déterminer la valeur du flux sortant d'une surface fermée. Il est égal au quotient de la somme des charges placées à l'intérieur de cette surface, à la permittivité du vide ϵ_0 .

Si on désigne par ρ la densité des charges dans le volume clos par cette surface et si on appelle E le champ électrique, on obtient la relation :

$$\text{div } \vec{E} = \rho / \epsilon_0$$

Quand on étudie un milieu matériel où les porteurs de charges sont les électrons répartis entre des états localisés et des états délocalisés (fig. 1), ils sont habituellement classés en deux catégories : les charges mobiles ou charges "libres" dont la densité est ρ_L et les charges liées qui se manifestent par la polarisation et dont la densité est ρ_P . Dans ce cas général, la densité totale s'exprime par :

$$\rho = \rho_L + \rho_P \quad (1)$$

d'où :

$$\text{div } \vec{E} = \frac{\rho_L + \rho_P}{\epsilon_0}$$

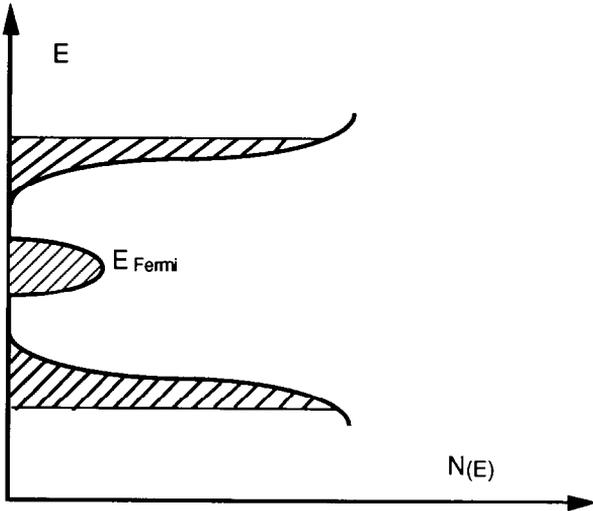


Fig. 1 : Densité d'états énergétiques dans un milieu matériel amorphe (d'après (8)). (La partie hachurée représente des états localisés).

Lorsque l'on soumet un tel échantillon, en le plaçant entre les armatures d'un condensateur, à un champ électrique alternatif, il apparaît que la conductivité mesurée, σ_{ac} , peut se mettre sous la forme :

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 + \sigma'(\omega) \quad (2)$$

Les courbes obtenues expérimentalement ont généralement l'allure indiquée dans la figure 2. Ce comportement peut être interprété de la façon suivante : σ_0 est la composante indépendante de la fréquence ; son évolution correspond à celle qui décrit les propriétés d'un échantillon contenant uniquement des charges libres, dont le comportement peut être assimilé à celui d'un "gaz" de particules. Le temps de relaxation couramment trouvé pour de tels porteurs de charges est $\tau = 2,5 \cdot 10^{-14}$ s. Dans ces conditions, la conductivité qu'il est possible de calculer reste indépendante de la fréquence jusqu'à des valeurs très nettement supérieures à celles que nous utilisons en effectuant nos mesures³.

II.-2. La conductivité de polarisation, $\sigma'(\omega)$.

Les modifications que nous observons (figure 2) en fonction de la fréquence ne peuvent pas être attribuées aux "charges libres" ; elles

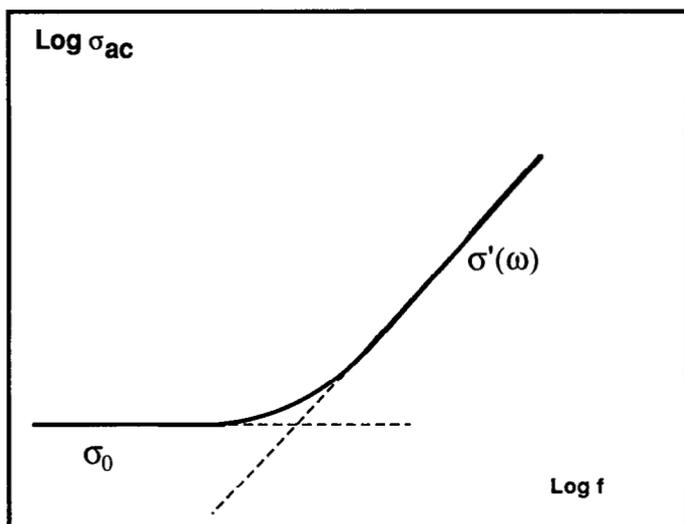


Fig. 2 : Schéma montrant la décomposition de la conductivité totale mesurée en courant alternatif en une composante de polarisation et une composante de courant continu.

représentent donc l'influence du mouvement des "charges liées" sur la conductivité totale mesurée. On constate ainsi que sous l'effet d'un champ électrique le barycentre des charges positives et celui des charges négatives, initialement confondus, se séparent.

L'état électrique d'un tel milieu est donc caractérisé par un moment dipolaire ce qui permet de définir en tout point du diélectrique le vecteur polarisation P . La relation entre P et le champ électrique E est linéaire pour de nombreux matériaux :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad ,$$

où χ est la susceptibilité diélectrique du matériau.

On pose alors que la permittivité du matériau est exprimée par :

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi)$$

Si nous appliquons un champ électrique sinusoïdal de pulsation ω , tel que $E(t) = E_0 \cos \omega t$, on peut considérer que la relation entre P et E reste linéaire. P est aussi sinusoïdal, de même pulsation ω et la permittivité devient une grandeur complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

L'évolution de cette permittivité complexe en fonction de la fréquence a été calculée par Debye, en considérant un système caractérisé par un temps de relaxation τ unique. Il a exprimé ainsi les lois d'évolutions en fonction de la pulsation, de la partie réelle $\epsilon'(\omega)$ d'une part et de la partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ d'autre part. Ces expressions sont appelées "équations de Debye"⁴.

La conductivité de polarisation s'écrit alors :

$$\sigma'(\omega) = \omega \epsilon''(\omega)$$

Quand on considère un solide réel, dont l'organisation est imparfaite, l'hypothèse d'un temps de relaxation unique ne peut rendre compte de la diversité des "charges liées" qui existent dans le matériau. Le système doit être représenté par une "distribution de charges liées" ou, ce qui est équivalent, par une population de dipôles"⁴. Pollak et Geballe^{5,6} ont été les premiers à montrer que, dans ces conditions, la conductivité de polarisation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\sigma'(\omega) = \int_0^{\infty} N(R) \alpha(R) p(R) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} dR$$

où N représente le nombre de paires de sites impliqués dans le mécanisme de conduction, τ le temps de relaxation qui caractérise le saut de distance R , et $\omega = 2\pi f$, la pulsation du champ de fréquence f .

Le calcul de cette intégrale nécessite l'explicitation des fonctions $\alpha(R)$ et $p(R)$ et de la loi qui permet de calculer τ en connaissant R . Ces calculs⁷⁻¹⁰ permettent de retrouver la loi bien connue généralement observée expérimentalement : $\sigma'(\omega) = A \omega^5$.

III - Partie expérimentale

Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de pyrocarbone fourni par la Société Carbone Lorraine. Avant de décrire le montage expérimental, nous allons donner quelques indications sur les carbonés.

III.- 1. Généralités sur les carbonés

Le carbone, qui résulte de la décomposition thermique de substances organiques, peut se présenter dans la nature sous trois formes :

- le carbone graphite (conducteur)
- le diamant (isolant)
- le carbone déposé (semiconducteur amorphe).

Traité, il se transforme en d'autres formes possédant des propriétés spécifiques et à usages multiples. On obtient ainsi des coques, des noirs de carbone, des pyrocarbonés, des fibres, des films catalyseurs,...

Dans ces matériaux carbonés, le motif moléculaire de base est toujours un assemblage de noyaux aromatiques. Cependant, au fur et à mesure de l'élévation de la température de carbonisation, les noyaux se regroupent en un ensemble plus développé jusqu'à obtenir des macromolécules planes de 20 à 30 Å. Un traitement à des températures supérieures à 1500 °C permet l'organisation de ces macromolécules en cristallites graphitiques qui finissent par constituer le graphite artificiel vers 3000 °C. Les assemblages de noyaux aromatiques obtenus à des températures intermédiaires, que l'on a désignés sous le nom d'unités structurales de base (USB), sont des microdomaines relativement ordonnés, séparés les uns des autres par une matrice amorphe de composition variable suivant l'origine du matériau.

Le pyrocarbone ou carbone pyrolytique est un dépôt massif de carbone obtenu généralement par pyrolyse du méthane. Le dépôt se fait à des températures comprises entre 1800 °C et 2800 °C qui, selon les valeurs adoptées, permettent d'obtenir des pyrocarbonés d'apparence et de structure très différentes.

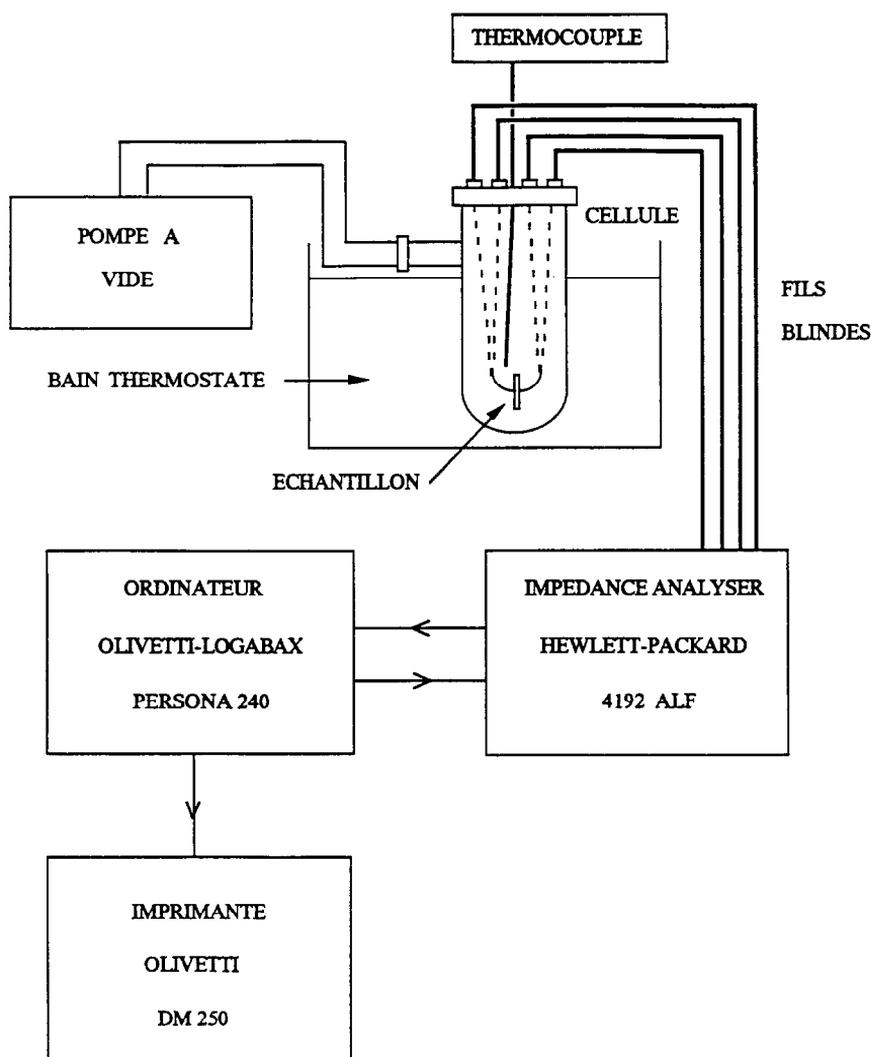


Fig. 3 : Schéma du montage expérimental.

III.- 2. Montage expérimental

L'appareillage utilisé pour les mesures de conductivité est constitué de deux parties (fig. 3 et 4) :

- a)- une chaîne de mesure comprenant :
 - une cellule de mesure ;
 - un impédancemètre automatique HP 4192 A qui permet d'effectuer des mesures entre 5 Hz et 13 MHz ; il est relié à un microordinateur.

- b)- un système de conditionnement permettant d'imposer et de contrôler la température au niveau de l'échantillon :
 - une régulation thermique qui fixe la température de l'échantillon ;
 - une pompe à vide ;
 - un four à réglage automatique (T5HT) ;
 - un thermomètre à affichage digital utilisant un thermocouple de type K.

L'application à l'échantillon d'un champ alternatif de fréquence donnée s'accompagne d'une réponse à laquelle on accède grâce à l'analyseur d'impédance qui permet de relever les valeurs de la conductance et de la capacité du matériau.

La cellule de mesure, contenant l'échantillon, est reliée à l'analyseur d'impédance par quatre fils blindés afin de minimiser les effets capacitifs à haute fréquence. La longueur, les boucles et les courbures des fils sont réduites le plus possible afin de limiter l'effet de self. On voit sur la figure 4 que la cellule de mesure est constituée d'une enveloppe extérieure comprenant un manchon en pyrex et une structure en métal reliée à un groupe de pompage. Cela permet d'effectuer les mesures sous vide pour éviter la contribution de la conductivité liée à l'eau adsorbée sur la surface de l'échantillon.

IV.- Résultats et Discussion

L'échantillon de pyrocarbone se présente sous forme d'une plaquette cylindrique de 0,8 mm d'épaisseur et de 135 mm² de surface. Les deux surfaces en contact avec les électrodes du condensateur sont parfaitement planes. La résistance de cet échantillon, mesurée avec un multimètre, est de 5 Ω . Il s'agit donc d'un bon conducteur et dans ce cas la conductivité, due aux charges libres qui sont très nombreuses, masque presque totalement la conductivité de polarisation, due, elle, aux charges liées. Pour mettre en évidence cette dernière, nous avons donc effectué deux expériences.

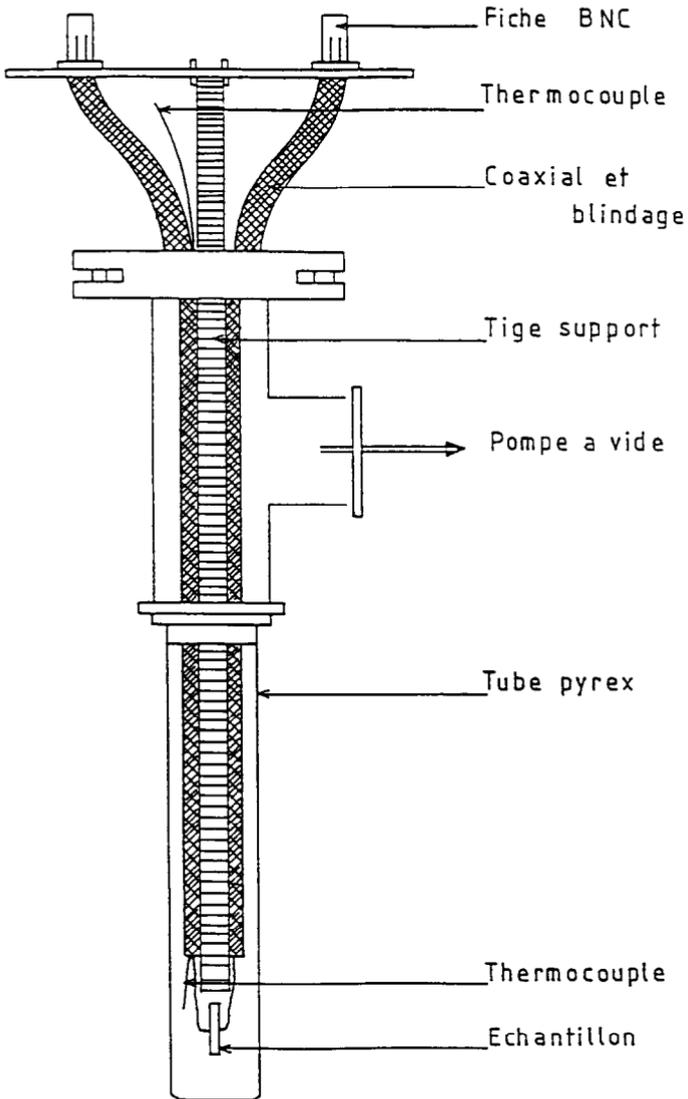


Fig. 4 : Schéma de la cellule.

IV.- 1. Conductivité mesurée en courant alternatif, directement sur l'échantillon.

La plaquette de pyrocarbone est insérée entre deux électrodes cylindriques en cuivre parfaitement polies. L'ensemble est maintenu par une pince spécialement conçue, isolée des électrodes par des lamelles de téflon, puis fixé dans la cellule de mesure.

L'évolution de la conductivité mesurée en courant alternatif en fonction de la fréquence et à la température de 450 K est représentée sur la figure 5, en échelle logarithmique.

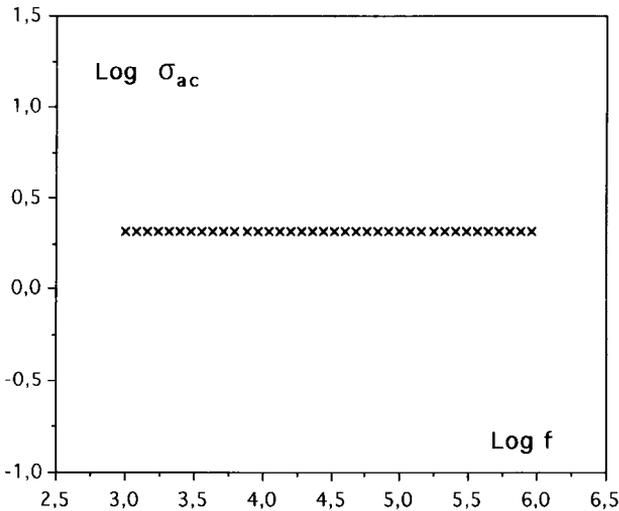


Fig. 5 : Variation de la conductivité mesurée en courant alternatif, en fonction de la fréquence, dans le pyrocarbone maintenu au contact des électrodes.

Ce graphe est caractéristique d'un matériau bon conducteur où l'on remarque que la conductivité mesurée ne dépend pas de la fréquence. Cela signifie que dans l'expression, $\sigma_{ac} = \sigma_0 + \sigma'(\omega)$, le terme σ_0 est largement prépondérant. La conductivité de polarisation, $\sigma'(\omega)$, est donc totalement masquée. Le courant observé est essentiellement dû aux charges libres.

Nous avons donc cherché à interrompre ce courant, dû aux charges libres, en effectuant une seconde expérience.

IV.- 2. Conductivité mesurée en courant alternatif, en utilisant des électrodes de haute impédance.

Quelle que soit la nature des électrodes utilisées et étant donné la géométrie du montage, l'échantillon et les contacts qui amènent le courant peuvent être représentés par le schéma équivalent de la figure 6. On désigne par R et C la résistance et la capacité de chacun des deux contacts en supposant qu'ils sont tous les deux identiques. Cette approximation simplifie les calculs sans modifier le raisonnement qui nous intéresse.

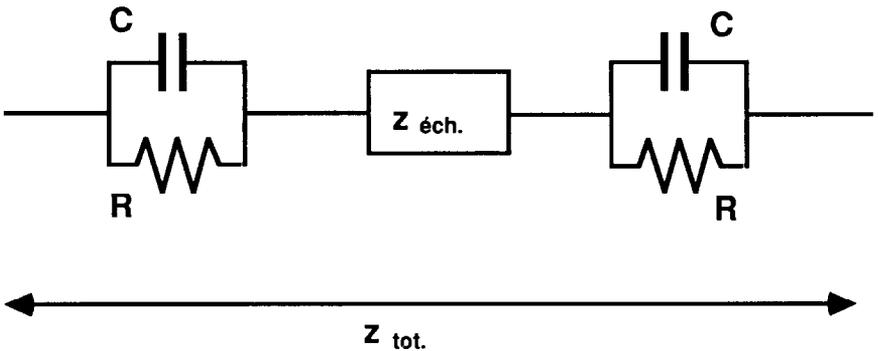


Fig. 6 : Schéma électrique équivalent du montage utilisé pour annihiler le déplacement des charges libres.

Dans ces conditions, la partie réelle de l'impédance totale s'écrit :

$$z'_{\text{tot}} = \frac{z'_{\text{éch}} (1 + R^2 C^2 \omega^2) + 2R}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

et l'intensité qui traverse l'échantillon est :

$$I_{\text{éch}} = \frac{\Delta U}{z'_{\text{éch}}} \frac{1}{1 + \frac{2R}{z'_{\text{éch}}(1 + R^2 C^2 \omega^2)}}$$

en appelant ΔU la différence de potentiel imposée aux bornes du montage.

Lorsque les contacts sont assurés par des dépôts métalliques $z'_{\text{éch}} \gg R$ et sur tout le domaine de fréquence $RC\omega \ll 1$. Dans ces conditions, l'intensité dans l'échantillon a pour valeur :

$$I_0 = \frac{\Delta U}{z'_{\text{éch}}}$$

Lorsque les contacts sont assurés par des électrodes de très forte résistance, alors $z'_{\text{éch}} \ll R$ et $RC\omega \gg 1$ dès que la fréquence devient supérieure à 10 Hz, c'est-à-dire dès le début du domaine de mesure que nous envisageons. On peut alors écrire :

$$I_{\text{éch}} = \frac{\Delta U}{z'_{\text{éch}}} \frac{1}{1 + \frac{2}{z'_{\text{éch}} RC^2 \omega^2}}$$

Cette grandeur tend asymptotiquement vers I_0 dès que la fréquence est suffisamment élevée pour que $z'_{\text{éch}} RC\omega \gg 2$. On découvre ainsi un moyen simple d'éliminer de nos mesures la partie basse fréquence où prédomine généralement l'influence de la conductivité liée aux charges libres. En effet, on peut écrire en toute généralité que :

$$I_{\text{éch}} = \Delta U \frac{1 + R^2 C^2 \omega^2}{z'_{\text{éch}} (1 + R^2 C^2 \omega^2) + 2R}$$

relation qui rend compte de toutes les évolutions expérimentalement observées.

Elle donne la valeur du courant dans l'échantillon quand $\omega \rightarrow 0$:

$$I_{\text{éch}} = \frac{\Delta U}{z'_{\text{éch}} + 2R}$$

Puisque nous nous sommes placés dans le cas où $z'_{\text{éch}} \ll 2R$, on voit que, dans ces conditions, la détermination expérimentale de σ_0 est complètement modifiée, à tel point qu'il devient généralement impossible d'évaluer cette grandeur.

Nous avons donc inséré entre l'échantillon et les deux électrodes de cuivre, deux lamelles de mylar, connu pour ses propriétés isolantes, de 50 μm d'épaisseur. Sur la figure 7 nous avons représenté, en

échelle logarithmique, l'évolution de la conductivité mesurée en courant alternatif, en fonction de la fréquence et à 450 K, en utilisant le montage indiqué. On remarque immédiatement que les valeurs de σ_{ac} ont fortement diminué par rapport à la première expérience. Ceci confirme la non participation des charges libres, ce qui signifie que dans la relation donnant σ_{ac} , $\sigma_{ac} = \sigma_0 + \sigma'(\omega)$, le terme de courant continu σ_0 a disparu. La figure 7 montre aussi que la loi observée est du type $\sigma'(\omega) = A\omega^2$, ce qui confirme que la conductivité de polarisation est bien une conduction par sauts comme indiqué précédemment¹¹.

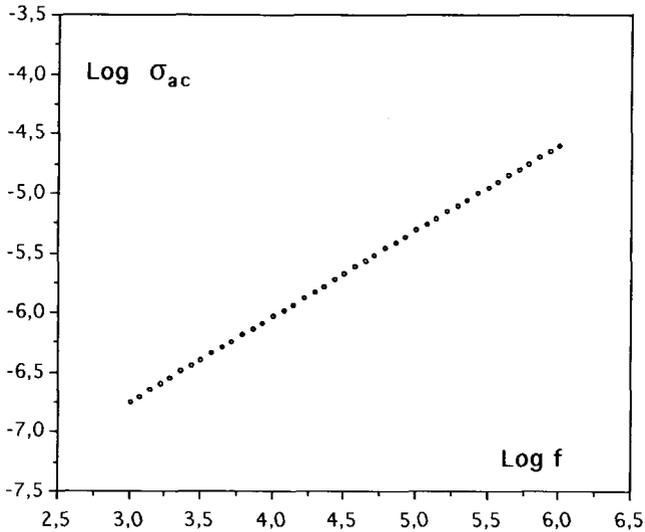


Fig. 7 : Variation de la conductivité mesurée en courant alternatif, en fonction de la fréquence dans le pyrocarbone isolé des électrodes.

V.- Conclusion

Depuis que le phénomène de polarisation a été mis en évidence, le courant créé par un champ électrique alternatif est attribué à des mouvements de charges élémentaires répertoriées entre "charges libres" et "charges liées". Il s'agissait alors de savoir tout d'abord s'il était possible de mettre en évidence expérimentalement le courant de polarisation, de caractériser ensuite le comportement des charges liées et de voir dans quelle mesure on pouvait l'assimiler aux mouvements sur de faibles distances de porteurs de charge qui seraient piégés dans des états localisés et de voir enfin si les charges libres correspondaient par complémentarité à des états délocalisés. Il faut savoir que les deux types de porteurs de charge sont évidemment indiscernables ; il s'agit seulement d'une représentation commode faisant référence à deux états énergétiques caractéristiques.

Cette étude a permis de montrer qu'il est possible de faire apparaître expérimentalement la conductivité de polarisation seule. En effet, le montage proposé dans la deuxième expérience a montré l'existence d'une conductivité due à des états localisés, associés au phénomène de polarisation ; charges liées et états localisés sont donc les supports de la polarisation induite. D'autre part, la conductivité due aux états délocalisés, autrement dit les charges libres, a été mise en évidence lors de la première expérience où elle masque complètement le phénomène de polarisation.

La technique utilisée pour la mesure de la conductivité de polarisation à courant continu nul a le mérite d'être simple à mettre en oeuvre. Elle permet, dans les matériaux diélectriques, de s'affranchir des courants de convection et de se consacrer au phénomène de polarisation dû à des porteurs de charges, électrons ou ions, qui ne peuvent se déplacer librement sous l'effet du champ électrique. Ces porteurs sont attachés à des groupements atomiques, moléculaires ou cristallins (d'où le nom de charges liées) et l'étude de leur comportement est donc un moyen d'avoir des renseignements sur leur environnement.

Références

1. COHEN-TANNOUJJI C., DIU B. et LALOË F., *Mécanique quantique, Tome II*, p. 1424, Hermann, Paris 1980.
2. ANDERSON P. W., *Phys. Rev.*, **109**, 1492, 1958.
3. BOULESTEIX C. et BRUNEAUX M., *Electrons de conduction et Surface de Fermi des Métaux*, Monographies Dunod, Paris 1969.
4. BERTIN M., FAUROUX J.P. et RENAULT J., *Electromagnétisme IV, Milieux diélectriques et Milieux aimantés*, Classes préparatoires, Premier cycle universitaire, Dunod, Paris 1987.
5. POLLAK M. et GEBALLE T. H., *Phys. Rev.*, **122**, 1742, 1961.
6. POLLAK M., *Phil. Mag.*, **23**, 519, 1971.
7. ELLIOTT S. R., *Adv. Phys.*, **36**, 135, 1987.
8. MOTT N. F. et DAVIS E. A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979.
9. ELLIOTT S. R., *Physics of Amorphous Materials*, Longmans, Londres, 1984.
10. JONSCHER A. K., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, Londres, 1983.
11. GIUNTINI J.C., JULLIEN D. et ZANCHETTA J.V., *Carbon*, **23** (1), 347, 1985.