

PROPRIETES PHYSIQUES DE POLYMERES ORGANIQUES SEMI-CONDUCTEURS ET METALLIQUES: LE CAS DU POLYACETYLENE(*)

P. BERNIER (1), M. ROLLAND (1), S. LEFRANT (2), A. MONTANER (1),
O. PARODI (1), C. BENOIT (1), M. GALTIER (1), F. SCHUE (3),
J. SLEDZ (3), J. M. FABRE (4), L. GIRAL (4), M. ALDISSI (3)

(Received 9 October 1980; revised version in 30 December 1980)

RÉSUMÉ — Dans cet article nous passons en revue certaines des propriétés physiques du polyacétylène non dopé et dopé, telles qu'elles ont été étudiées en France récemment. Nous insistons en particulier sur certains travaux concernant le matériau non dopé (isomérisation, évolution à l'air) qui sont essentiels avant d'aborder l'étude du dopage et de ses conséquences. Les propriétés physiques du polyacétylène dopé sont décrites en se limitant à quelques cas typiques d'espèces dopantes. Nous ne rentrons pas dans le détail des interprétations théoriques, concernant en particulier les propriétés électroniques et magnétiques de ces matériaux, qui sont l'objet de profondes controverses. Enfin nous essayons de dégager les caractéristiques de ces nouveaux matériaux qui permettent d'envisager leur utilisation à des fins industrielles.

ABSTRACT — Some physical properties of doped and undoped polyacetylene, $(CH)_x$ are reviewed, with special emphasis on authors' recent work in the field. Results for the undoped material (isomerization, effect of contact with air, etc.) are stressed since they are essential for studying effects of doping. Physical properties of doped $(CH)_x$ are discussed only for a few typical doping agents. No detailed theoretical interpretation of electronic and magnetic properties is presented, given the lack of agreement between different approaches. Characteristics of these new materials of possible interest for industrial applications are stressed.

(1) Groupe de Dynamique des Phases Condensées (*), USTL, Montpellier, France.

(2) Laboratoire de Physique Cristalline (*), 91405 ORSAY, France.

(3) Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, USTL, Montpellier, France.

(4) Laboratoire de Synthèse Organique USTL, Montpellier, France.

(*) Laboratoire associé au C.N.R.S.

1 — INTRODUCTION

Le polyacétylène $(CH)_x$ est sûrement le plus simple des polymères organiques. Il présente une alternance de simples et doubles liaisons entre atomes de carbone. Le système des électrons π est donc non saturé et la structure de bande correspondante en fait un matériau semi-conducteur (fig. 1). Néanmoins, le polyacétylène est fonda-

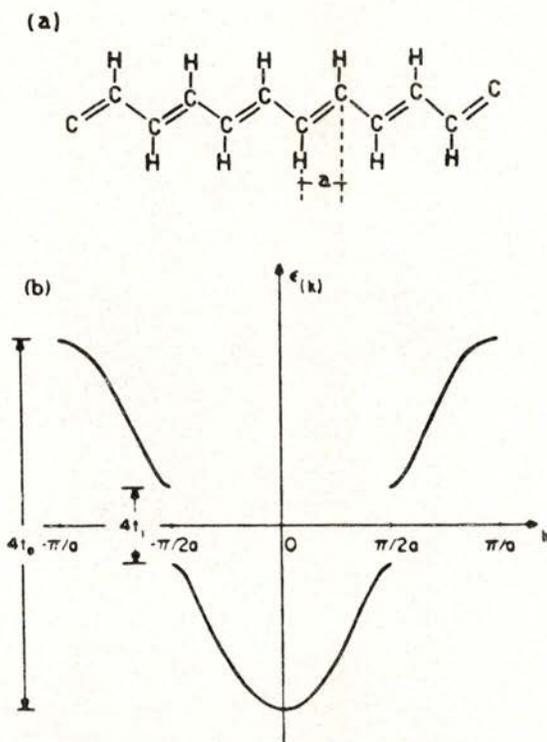


Fig. 1 — Le polyacétylène est constitué d'une chaîne hydrocarbonée avec simples et doubles liaisons alternées (a). La différences de longueur de ces liaisons en fait un système semi-conducteur avec une largeur de bande $4t_0 \sim 10$ eV et un gap $4t_1 \sim 1,4$ eV (b).

mentalement différent des semi-conducteurs organiques classiques, comme l'anthracène, qui sont constitués de molécules en faibles interactions. Il est par contre plus proche des semi-conducteurs inorganiques et, comme eux, peut être dopé avec des éléments chimiques

donneurs ou accepteurs d'électrons, conduisant à une conduction électronique de type n ou p. De plus, pour de très forts taux de dopage (supérieur à quelques pour cents molaire) on observe un comportement quasiment métallique.

Expérimentalement, le polyacétylène peut être obtenu sous forme de films de grandes surfaces, ce qui en rend l'utilisation particulièrement aisée.

Cette possibilité de couvrir une large gamme de comportements de pratiquement isolant à hautement conducteur (la conductivité est alors comparable à celle des mauvais métaux), alliée à la simplicité de sa synthèse, font du polyacétylène un matériau exemplaire, tant sur le plan fondamental qu'appliqué. Son étude passe par diverses étapes qui concernent en particulier la caractérisation du matériau non dopé, sa stabilité lorsqu'il est soumis à diverses contraintes chimiques, mécaniques ou thermiques, la compréhension des mécanismes de dopage, etc.

Ce matériau a fait l'objet, depuis maintenant trois ans, d'un grand nombre de travaux, en majorité expérimentaux, qui ont donné lieu à plus d'une centaine de publications, parmi lesquelles une dizaine font mention d'applications industrielles envisageables [1].

Dans cet article, nous voulons faire un bilan de certaines études qui ont été entreprises en France, en particulier dans le but de mieux comprendre les caractéristiques fondamentales du matériau, et décrire les propriétés physiques du polyacétylène non dopé et dopé, telles qu'elles apparaissent lors de l'utilisation de techniques expérimentales comme la conductivité électrique, la RPE et la RMN, et les spectroscopies infrarouge et Raman.

2 — SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU $(CH)_x$

La polymérisation de l'acétylène se fait par une réaction de type Ziegler-Natta. Le catalyseur utilisé est un mélange de $Ti(OBu)_4$ et de $Al(Et)_3$ en proportion $[Al]/[Ti] = 4$, solubilisé dans le toluène. La polymérisation se fait directement par contact du gaz avec la surface libre de la solution de catalyseur [2]. On obtient alors un film d'épaisseur variable (quelques microns à quelques mm dépendant des conditions de la polymérisation), de couleur brun-noir, et d'éclat métallique argenté une fois légèrement poli. La surface du

film obtenu n'est limitée que par la taille du réacteur de polymérisation. On peut donc envisager d'obtenir des quantités considérables de polyacétylène. Néanmoins la détermination de ses caractéristiques physico-chimiques est rendue compliquée par le fait qu'il est insoluble dans tous les solvants connus. Enfin, une fois correctement lavé, le polyacétylène présente un taux de résidus catalytique qui peut être inférieur à 0,1 %.

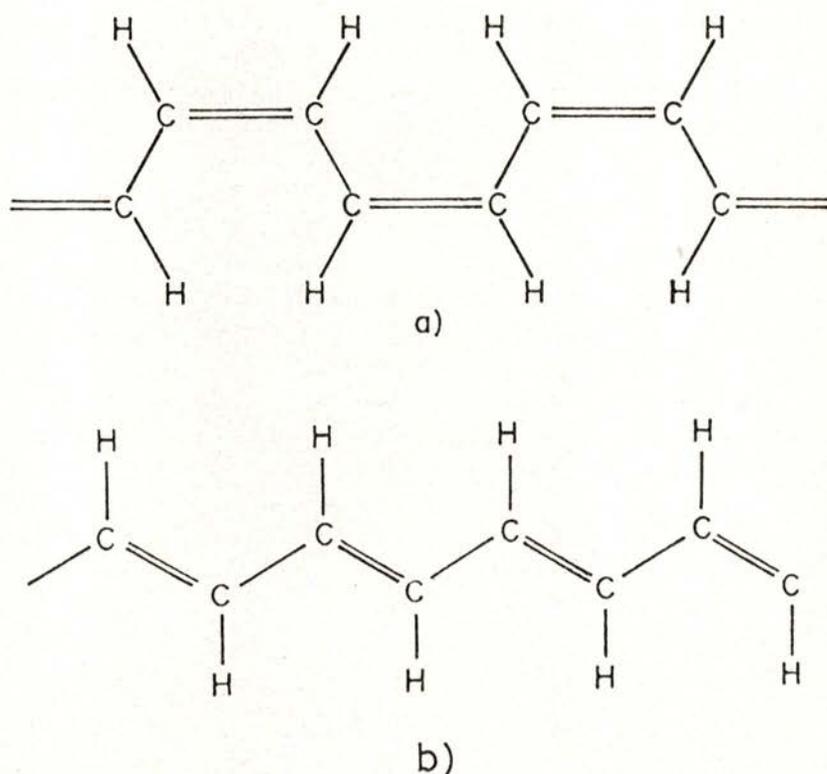


Fig. 2 — Géométrie des configurations cis (a) et trans (b) du polyacétylène. On notera un plus haut degré de dégénérescence pour la configuration trans que pour la configuration cis.

Si la polymérisation est faite à -78°C le matériau est de configuration principalement cis alors qu'à $+150^{\circ}\text{C}$ il est essentiellement trans (fig. 2). On peut identifier ces configurations par des techniques

expérimentales comme les spectroscopies Raman [3] et infrarouge [4] et la RMN du ^{13}C à l'état solide. Dans tous les cas, les fréquences des vibrations (IR et Raman) ou de la résonance (RMN) dépendent de la géométrie de la molécule, et dans le cas de la RMN on a une méthode assez fine pour estimer les quantités respectives de cis et de trans [5] (figures 3, 4 et 5).

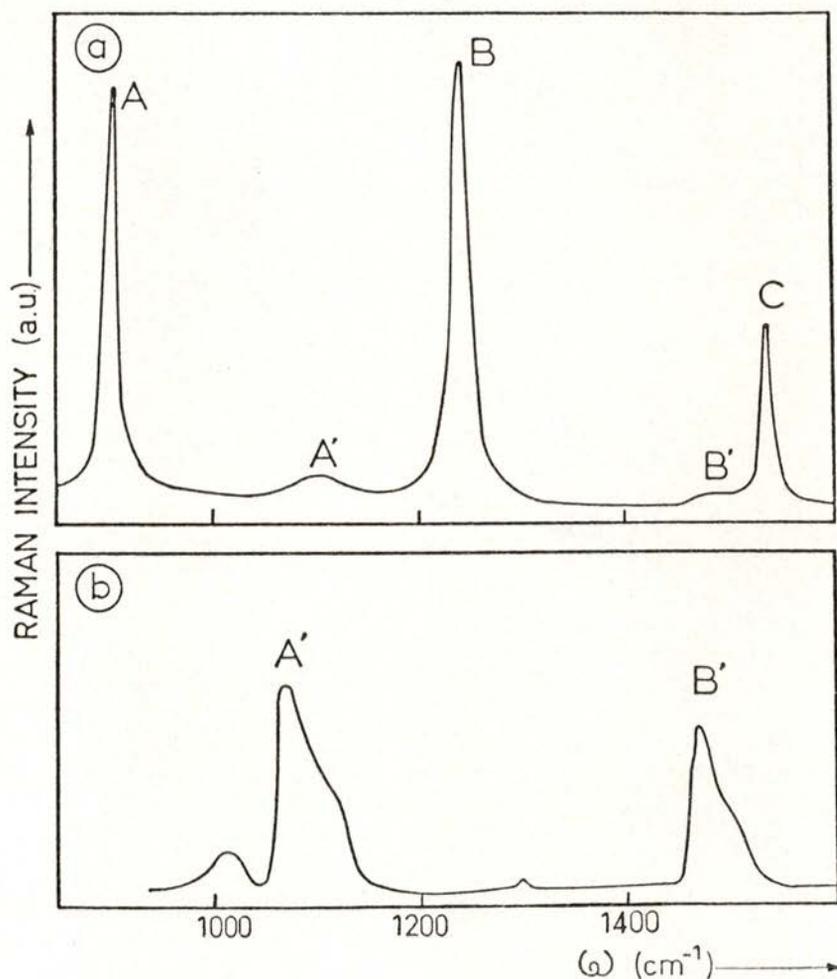


Fig. 3 — Spectres Raman obtenus avec les configurations cis (a) et trans (b) du polyacétylène. Le degré de pureté structurale est de l'ordre de 96 % dans le cas du cis et voisin de 100 % dans le cas du trans.

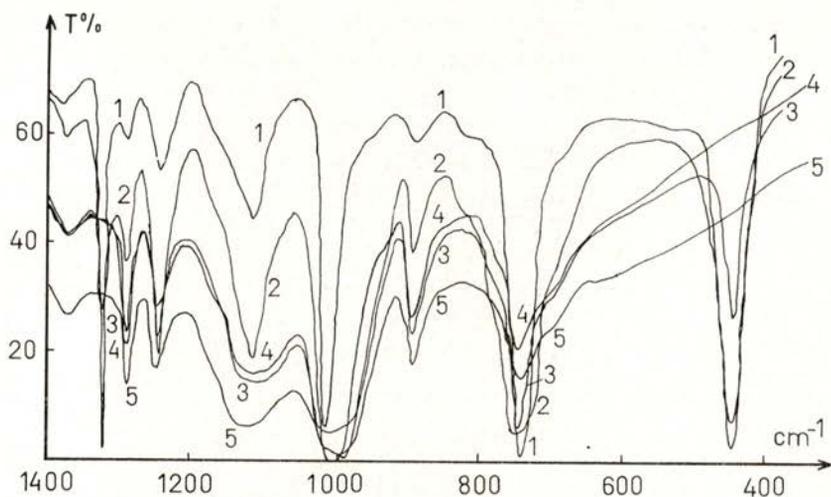


Fig. 4 — Spectres infrarouges obtenus dans le cas d'une configuration cis (à 96 %) (1) et d'une configuration trans (à ~ 100 %) (5), ainsi que pour trois situations intermédiaires (2, 3, et 4).

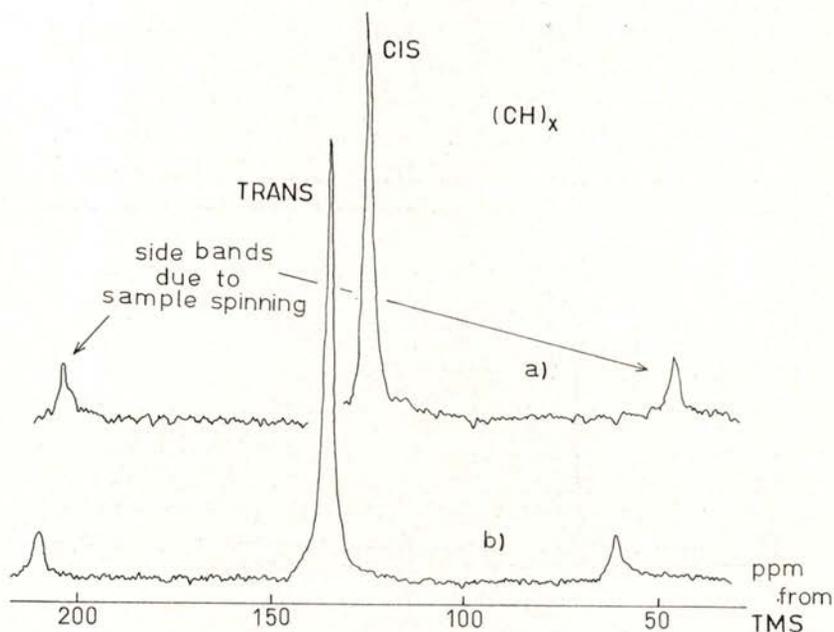


Fig. 5 — Spectres obtenus par RMN haute résolution du ¹³C en abondance naturelle dans l'état solide des configurations cis (a) et trans (b) du polyacétylène. Dans une situation intermédiaire l'intensité relative des deux raies permet d'estimer le rapport [cis] / [trans].

Les films de polyacétylène, observés au microscope électronique à balayage, ont un aspect fibrillaire plus ou moins compact (Fig. 6).

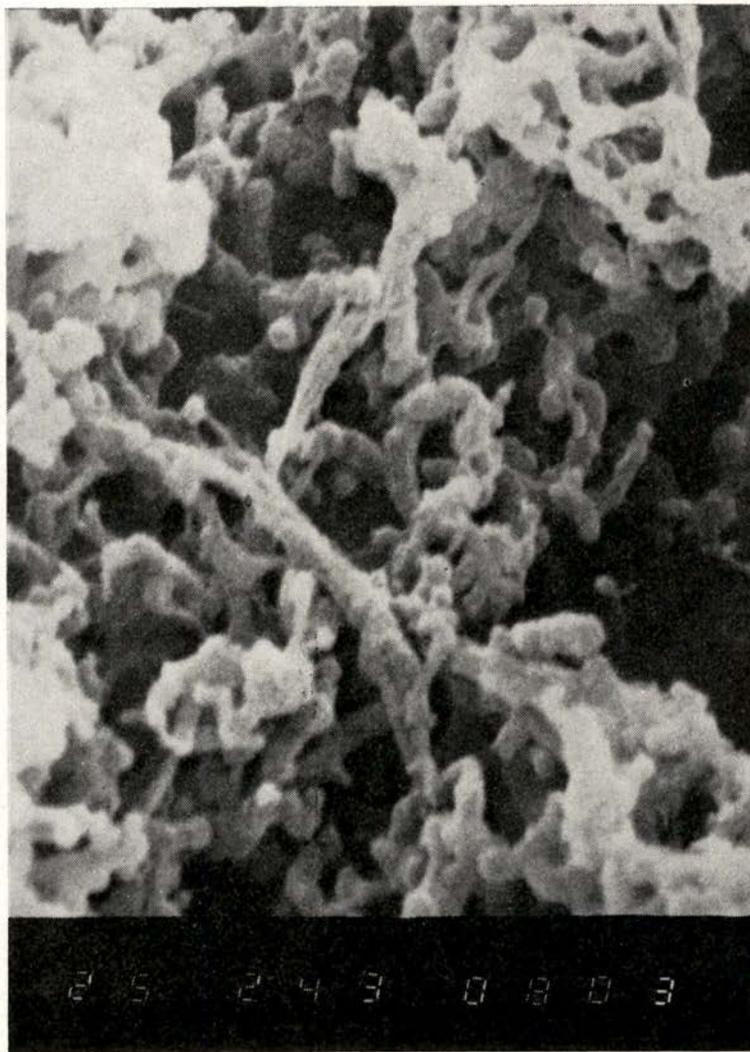


Fig. 6 — Cliché obtenu au microscope électronique à balayage d'un film de polyacétylène, montrant l'aspect fortement inhomogène du système, avec des fibres (épaisseur $\sim 200 \text{ \AA}$, longueur $\sim 1000 \text{ \AA}$) interconnectées les unes aux autres. La nature du cliché observé peut varier sensiblement suivant les conditions de la polymérisation et la zone observée.

Ces fibres qui ont des orientations aléatoires et sont interconnectées les unes aux autres ont typiquement quelques centaines d'Å d'épaisseur pour quelques milliers d'Å de long. Sur le plan cristallographique, des expériences de diffraction des rayons X ont montré [6] que le degré de cristallinité (qui dépend des conditions expérimentales lors de la polymérisation) pouvait être de l'ordre de 80 %. Le type de structure qui a pu être déterminé (maille orthorhombique avec huit unités CH par maille) conduit à un matériau de densité 1,16 gr/cm³ en bon accord avec la valeur expérimentale de 1,165 gr/cm³ mesurée par une technique de flottation. Néanmoins, du fait de sa nature fibrillaire, le matériau macroscopique a une densité apparente de ~ 0,4 gr/cm³ [1].

3 — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU (CH)_x NON DOPÉ

Une caractéristique essentielle du polyacétylène est la possibilité de l'obtenir dans ses deux formes isomériques *cis* et *trans*. La forme *cis*, qui est obtenue par polymérisation à -78°C, est instable à plus haute température. Tout traitement thermique induit donc une isomérisation vers la configuration *trans* stable.

De plus, si ce traitement est fait à température assez élevée ($T > 130^\circ\text{C}$) on assiste à une dégradation du polymère qui modifie profondément ses caractéristiques.

a) — *Etude de l'isomérisation cis-trans*

La configuration *cis* obtenue à -78°C est caractérisée par l'absence d'électrons non appariés (absence de signal RPE) [7]. La structure des raies Raman caractéristiques du *cis* suggèrent que l'on a des chaînes longues avec une distribution de longueurs assez étroite. Ce point a été précisé quantitativement par Shirakawa [8] qui après hydrogénation du (CH)_x a mesuré la masse moléculaire du matériau soluble obtenu : les chaînes auraient en moyenne 600 unités (CH).

Dès que la température est élevée au dessus de -78°C apparaît un signal RPE à $g = 2,0023$ (facteur gyromagnétique des électrons libres) qui est dû à l'existence d'électrons non appariés sur les chaînes de (CH)_x. A température ambiante (20°C) la largeur de la raie singulet observée est de 8 gauss et son intensité correspond

à 10^{18} spins / gr. On admet actuellement que ces électrons non appariés sont liés à l'existence de défauts dans l'alternance des doubles et simples liaisons dans la structure trans (fig. 7) [1]. L'absence

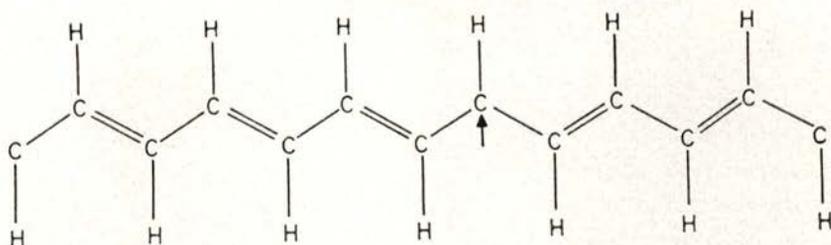


Fig. 7 — Structure du trans-polyacétylène présentant un défaut (flèche) dans l'alternance des simples et doubles liaisons. Un tel défaut est électriquement neutre mais paramagnétique.

de structure hyperfine dans le spectre RPE observé indique que de tels défauts sont mobiles: l'inverse de la largeur de raie ΔH_{pp} est alors une mesure indirecte de cette mobilité. Plus précisément on peut établir la relation suivante [9]:

$$\Delta H_{pp} = A D_{\parallel}^{-1/3}$$

où A est un paramètre qui tient compte de l'amplitude des interactions entre les électrons non appariés et les spins nucléaires des hydrogènes ainsi que des interactions entre électrons eux-mêmes; D_{\parallel} est le taux de diffusion de l'électron non apparié le long d'une chaîne du polymère. On a donc un effet de rétrécissement par le mouvement, d'autant plus important que l'extension de la conjugaison est grande sur les séquences trans.

Les mesures en Raman [3] et IR [4] confirment qu'à température ambiante l'échantillon polymérisé à -78°C est déjà partiellement isomérisé avec un contenu en trans de $\sim 5\%$ (figures 3 et 4), cet état étant stationnaire au bout de quelques jours. Ce résultat suggère que l'isomérisation cis-trans est un processus progressif qui requiert un mouvement d'ensemble des molécules. L'existence d'une distribution des longueurs de chaînes ainsi que la possibilité de modifier cette distribution au cours du processus (brisures, réticulations, etc) rendent la cinétique de celui-ci difficile à décrire.

Au fur et à mesure que la température T_{tt} du traitement augmente, l'isomérisation devient de plus en plus rapide, mais conjointement, on doit tenir compte d'une dégradation de plus en plus importante du système. On distingue globalement trois domaines de températures [10]:

a) $T_{tt} < \sim 130^\circ\text{C}$.

L'isomérisation ne peut pas être complète, comme le montrent les expériences de RPE: la largeur de raie ΔH_{pp} décroît bien lorsque la température augmente (augmentation de longueur des séquences trans, donc de la mobilité des spins observés). Mais ΔH_{pp} atteint après un certain temps une valeur constante à T_{tt} donnée, cette constante pouvant à nouveau diminuer si T_{tt} est augmentée (figure 8).

b) $\sim 130^\circ\text{C} < T_{tt} < \sim 200^\circ\text{C}$.

Dans ces conditions l'isomérisation peut être totale (dans la limite de la précision des mesures), comme le montre l'indépendance de ΔH_{pp} avec T_{tt} qui atteint sa valeur minimale $\sim 0,7$ Gauss (fig. 8). Néanmoins il faut tenir compte d'une dégradation de plus en plus efficace. Cette superposition d'une dégradation à l'isomérisation est clairement mise en évidence par mesures de la résistivité électrique ρ au cours du traitement thermique (figure 9). Il apparaît clairement un minimum de résistivité pour un temps t_{\min} d'autant plus petit que la température est plus élevée [11]. L'isomérisation cis-trans est accompagnée d'une diminution de résistivité ($\rho_{\text{cis}} \sim 10^9 \Omega \text{ cm}$ et $\rho_{\text{trans}} \sim 10^5 \Omega \text{ cm}$ à température ambiante) alors que la dégradation provoque une augmentation de résistivité. Le minimum de ρ observé est alors lié à une compétition entre ces deux processus qui ont des énergies d'activation différentes: 18 kcal/mole pour l'isomérisation et ~ 30 kcal/mole pour la dégradation, valeurs approximatives déterminées à partir des cinétiques de variation de la résistivité et de la largeur de raie RPE respectivement. La nature de la dégradation est difficile à préciser, néanmoins on peut invoquer l'apparition de réticulations, de brisures de chaînes, etc., qui toutes ont pour effet de réduire l'extension de séquences de type trans le long d'une chaîne. Ce point est rendu particulièrement clair par l'observation d'une modification de la structure des raies Raman caractéristiques du trans qui indique que pour un temps de traitement thermique correspondant à t_{\min} la longueur des séquences trans passe par un maximum [3].

c) $T_{tt} > \sim 200^{\circ}\text{C}$.

A de telles températures, si l'isomérisation est très rapide (quelques dizaines de secondes suffisent à rendre le système pratiquement trans), la dégradation est très importante et se manifeste par une augmentation rapide et importante de la largeur de raie RPE (Fig. 8), de la résistivité (Fig. 9), ainsi que par des modifica-

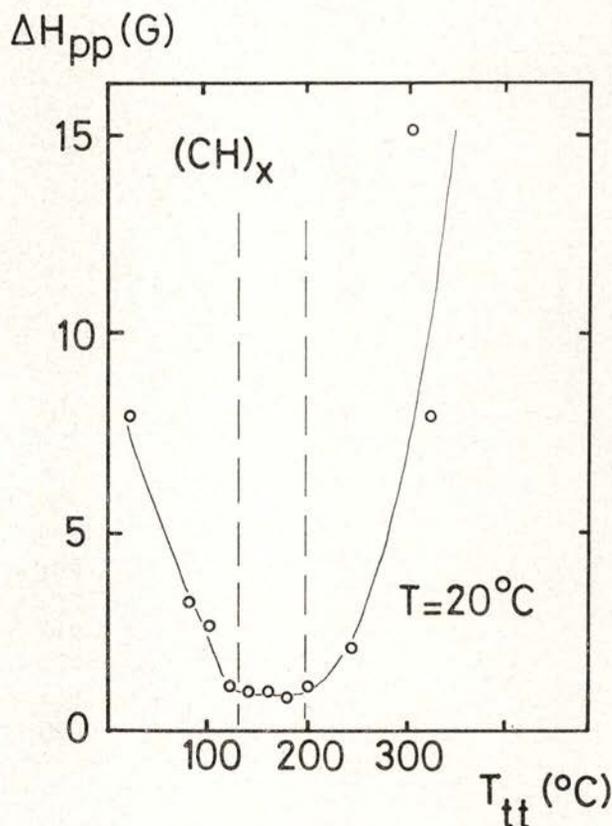


Fig. 8 — Dépendance de la largeur de raie RPE ΔH_{pp} (mesurée à température ambiante) avec la température T_{tt} auquel un échantillon cis $(\text{CH})_x$ a été soumis pendant un temps assez long afin d'atteindre un état stationnaire (sauf pour $T_{tt} > 200^{\circ}\text{C}$ où un état stationnaire n'est jamais atteint). Le comportement observé met clairement en évidence trois zones (voir texte):

- a) $T_{tt} < 130^{\circ}\text{C}$, zone d'isomérisation partielle.
- b) $130^{\circ}\text{C} < T_{tt} < 200^{\circ}\text{C}$, zone d'isomérisation totale.
- c) $T_{tt} > 200^{\circ}\text{C}$, zone où la dégradation est prépondérante.

tions notables de la structure des spectres Infrarouge et Raman. Finalement pour des températures supérieures à $\sim 325^{\circ}\text{C}$, le polyacétylène se décompose rapidement.

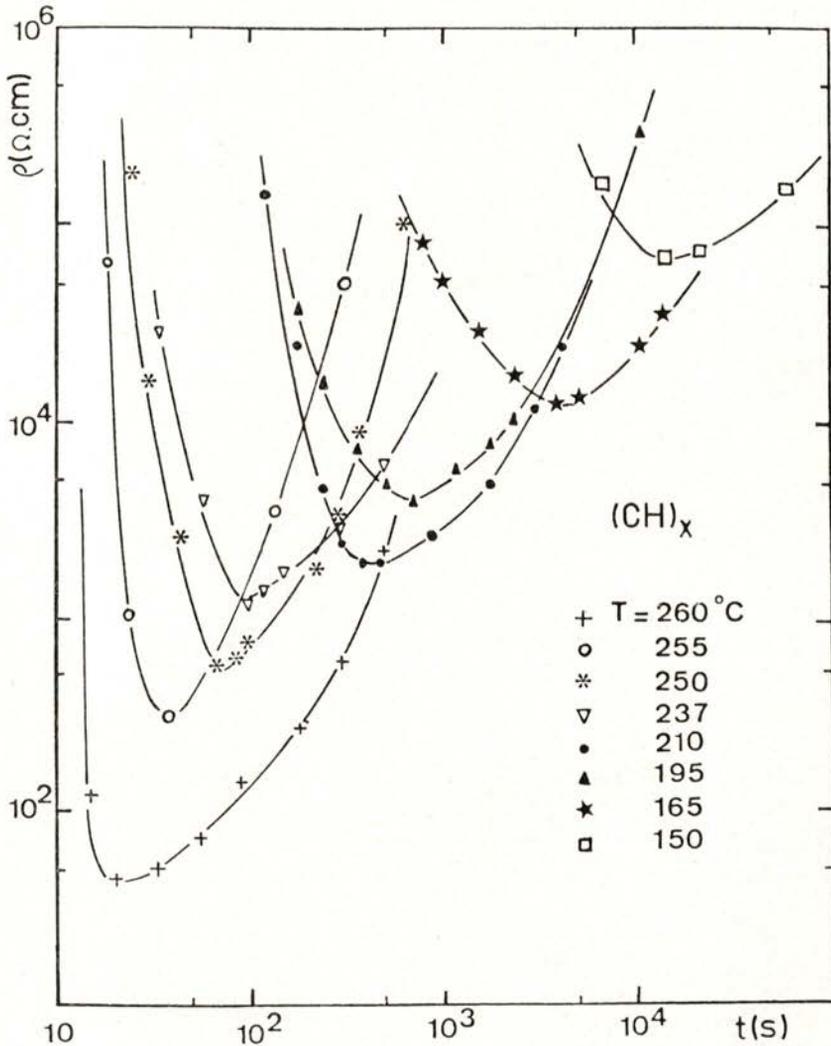


Fig. 9 — Dépendance de la résistivité ρ avec le temps t au cours du processus d'isomérisation induit par un traitement thermique à diverses températures. Le minimum observé est dû à une compétition entre le processus d'isomérisation (qui fait chuter la résistivité) et la dégradation du système (qui augmente la résistivité).

b) — Conclusion

Il faut noter que les bornes délimitant les intervalles de T_{tt} ci-dessus, ne sont pas définies de manière précise et ont été choisies principalement d'après les résultats obtenus en RPE. Il est évident que l'effet induit par la présence de défauts le long des chaînes de $(CH)_x$ ne sera pas ressenti avec la même intensité suivant la technique expérimentale utilisée. En particulier, les phénomènes de transports qui nécessitent un déplacement de charges à l'échelle macroscopique sont très sensibles à l'existence d'une faible concentration de défauts. L'intérêt de cette étude de l'isomérisation cis-trans est de montrer que le polyacétylène stable (donc de configuration trans) peut-être optimisé par un choix judicieux des conditions de l'isomérisation (température et durée) de manière à maximiser le contenu en trans tout en minimisant la quantité de défauts introduits [11].

4 — ACTION D'ESPÈCES CHIMIQUES DOPANTES

Il est maintenant bien établi, après les travaux de Mac Diarmid et Heeger [1] que le polyacétylène peut être dopé à l'aide de diverses espèces chimiques comme Br_2 , I_2 , AsF_5 , SbF_5 , H_2SO_4 , Na, K, etc. L'effet le plus spectaculaire observé est alors une diminution considérable de la résistivité (jusqu'à $\sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) pour des taux de dopages de 10 à 20 % (molaires). Au contraire, une espèce chimique comme O_2 cause une augmentation de résistivité des films trans. Pour comprendre ces comportements, il faut invoquer, dans certains cas, un transfert de charge entre le dopant et la chaîne de $(CH)_x$ ionisés, dans d'autres cas une liaison covalente (rupture de double liaison) entre le dopant et la chaîne carbonée. Les questions principales qui se posent à l'heure actuelle concernent :

- la nature exacte de l'espèce chimique dopante au sein du matériau. Par exemple dans le cas du dopage avec I_2 des mesures de Raman ont clairement mis en évidence l'existence des espèces I_3^- et I_5^- [12]. La situation est moins claire en ce qui concerne les dopages avec AsF_5 par exemple où les espèces AsF_6^- , AsF_3 et As_2F_{10} semblent avoir été identifiées [1].

- l'homogénéité de distribution de l'espèce dopante au sein du matériau. La situation est rendue compliquée par la nature inhomogène du polyacétylène. Des expériences récentes de diffusion de l'iode dans $(CH)_x$ [13] tendent à prouver que celui-ci pénètre très peu dans le matériau et reste confiné près de la surface des fibres.

a) — *Influence de l'oxygène de l'air*

Toute application du polyacétylène a des fins industrielles suppose à priori, à un moment ou à un autre, le contact avec l'air. On recherche donc une bonne stabilité du matériau, en particulier soumis à l'oxygène de l'air.

L'expérience prouve que l'oxygène induit une détérioration notable du matériau: soumis à l'oxygène de l'air (l'azote n'ayant, lui, aucune influence) l'échantillon voit sa résistivité augmenter [14], la longueur des séquences trans diminuer [3] et son aptitude à être dopé (par d'autres espèces chimiques) amoindrie. D'une manière plus précise, l'action de l'oxygène, qui est de briser aléatoirement des doubles liaisons $C = C$, se manifeste différemment sur les isomères cis et trans:

- En ce qui concerne la configuration cis, l'oxygène agit comme un catalyseur d'isomérisation vers la configuration trans. Cet effet est clairement mis en évidence par spectroscopie Raman [3]: deux échantillons cis identiques, conservés plusieurs jours à température ambiante, l'un sous vide et l'autre à l'air voient leurs contenus en trans inchangé pour le premier et notablement augmenté pour le second.
- Sur la configuration trans l'effet précédent est sans objet, mais l'oxygène agit localement sur la chaîne en perturbant le système des électrons π ce qui se traduit par une diminution de la longueur effective des séquences trans. On observe alors une augmentation de la largeur de raie RPE (diminution de la mobilité des électrons non appariés) [14] et une modification notable de la structure des raies Raman [3].

Enfin l'effet de l'oxygène se manifeste par une détérioration rapide des propriétés plastiques du matériau: après quelques minutes de soumission à l'air celui-ci ne peut plus être étiré. [1].

b) — *Influence des espèces dopantes I_2 , SbF_5 et $CF_3 SO_3H$*

Le contact direct du $(CH)_x$ cis ou trans avec les phases gazeuses ou liquides des espèces chimiques I_2 , SbF_5 et $CF_3 SO_3H$ conduit à une augmentation considérable de la conductivité du matériau qui passe de $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (ou $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour le trans) à environ $10^2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [15]. Comme dans le cas de l'oxygène, le dopage du cis avec les espèces chimiques ci-dessus induit une isomérisation vers l'état trans, quoique moins prononcée. Les taux de dopages maximum qui peuvent être atteints sont de l'ordre de 15 à 25 % (molaire), ces taux pouvant subir ensuite des variations considérables suivant le traitement qui est soumis à l'échantillon.

Les variations de la résistivité en fonction de la température présentent dans tous les cas un comportement caractéristique d'un état semi-conducteur (voir la fig. 10 pour le cas du dopage avec SbF_5). Néanmoins pour les taux de dopage les plus élevés les variations observées sont particulièrement faibles et suggèrent un état quasi métallique. Ceci peut être mis en évidence de manière plus précise en étudiant la dépendance avec le taux de dopage y de l'énergie d'activation E_a tirée des lois expérimentales $\log \rho$ fonction de $10^3/T$. On constate que pour $y < \sim 1\%$, E_a varie rapidement (comportement semi-conducteur) alors que pour $y > \sim 1\%$, E_a reste pratiquement constant à une faible valeur (comportement quasi-métallique). On peut donc définir une transition «semi-conducteur – métal» aux alentours de $y \sim 1\%$. La même observation est faite dans le cas du dopage à l'iode mais pour $y \sim 3\%$ [1]. Comme l'espèce chimique dopante dans ce dernier cas a été identifiée comme étant I_3^- on constate que dans les deux cas la transition se produit pour $\sim 1\%$ de porteurs de charges. Ceci montre que cette transition dépend de la concentration en porteurs de charge et non de la nature de l'espèce chimique dopante.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques on assiste après dopage à une diminution considérable (d'un facteur qui peut aller jusqu'à 10^{-2}) de l'intensité du signal RPE, indiquant une chute importante de la susceptibilité χ . D'autre part dans le cas non dopé χ suit une loi de Curie (comportement paramagnétique classique)

alors que pour des taux de dopage importants (I_2 ou SbF_5) la susceptibilité plus faible est pratiquement indépendante de la température (paramagnétisme de Pauli caractéristique de l'état métallique)

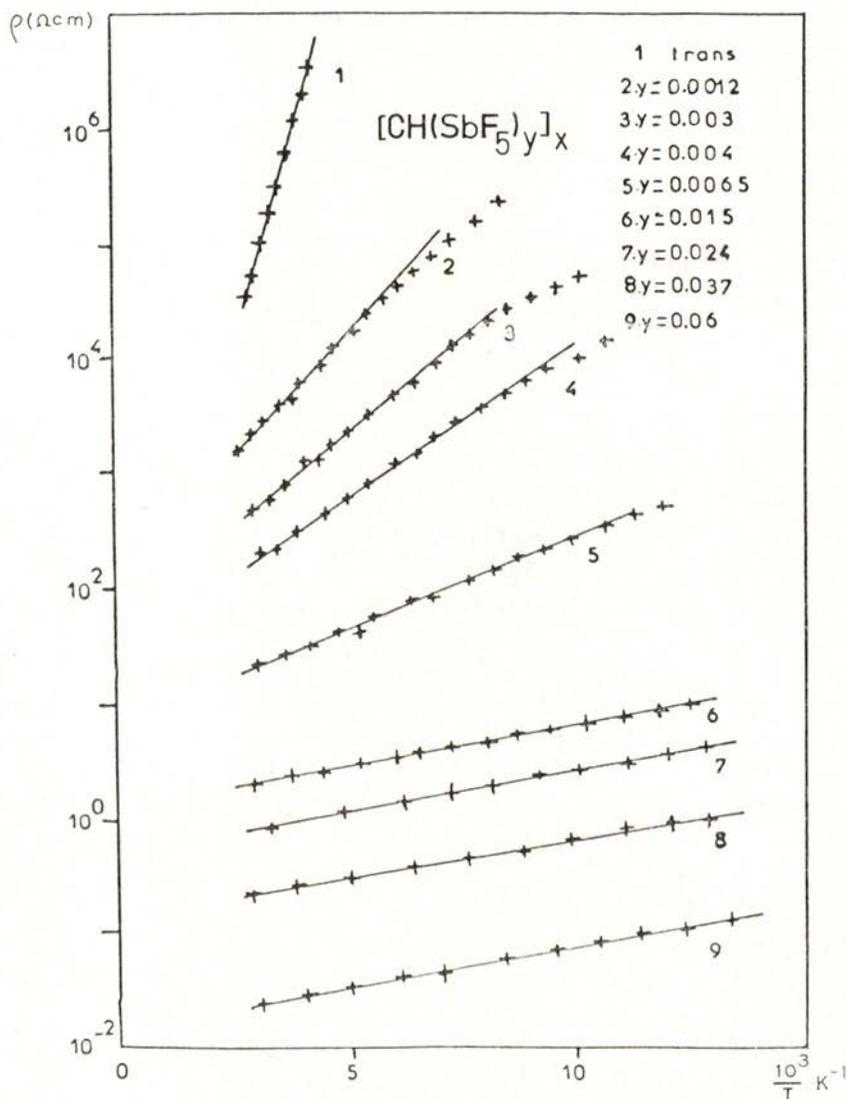


Fig. 10 — Dépendance de la résistivité ρ avec l'inverse de la température pour $(CH)_x$ dopé avec SbF_5 à différents taux de dopage γ . On note que pour $\gamma > \sim 1\%$ la dépendance avec T est faible avec une pente pratiquement indépendante de γ (comportement quasi-métallique).

(fig. 11) [16]. Une autre évidence de ce comportement métallique apparaît au vu de la forme dissymétrique de la raie RPE (forme de Dyson) et que l'on rencontre usuellement pour des plaques métalliques dont l'épaisseur n'est plus faible devant l'épaisseur de peau [16] [17].

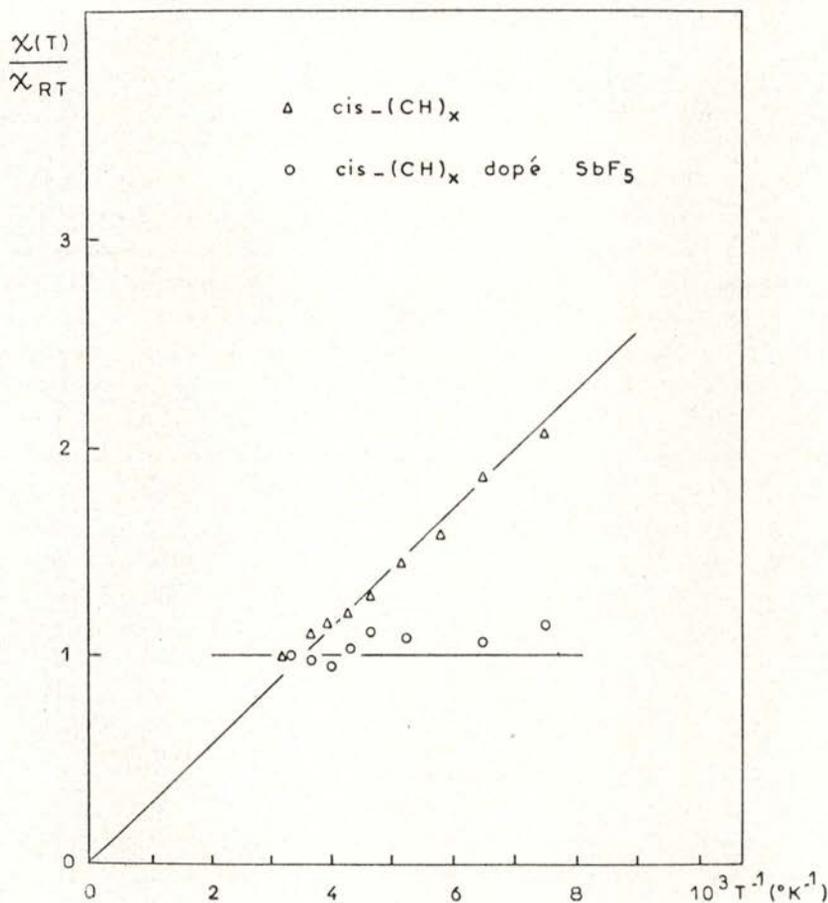


Fig. 11 — Dépendance avec T^{-1} de la susceptibilité électronique relative déduite des spectres RPE. Alors que la susceptibilité du $(\text{CH})_x$ non dopé (cis ou trans) suit une loi Curie, celle matériau dopé à saturation (régime quasi-métallique) est indépendante de T (paramagnétisme de Pauli).

Les espèces chimiques dopantes citées ici présentent une stabilité plus ou moins grande dans le système $(\text{CH})_x$. A température ambiante on peut par simple pompage faire chuter la concentration en Iode

de plus de 20 %, indiquant que beaucoup de molécules dopantes sont faiblement liées avec le système hôte. Par traitement thermique on peut accélérer le processus de dédopage. A 100°C par exemple le dopant I_2 a presque entièrement disparu du film de $(CH)_x$ au bout de quelques heures, alors que le dopant SbF_5 reste stationnaire à une concentration de $\sim 6\%$ [18].

c) — Optimisation de la conductivité électrique

Au chapitre III était clairement ressorti le rôle important joué par la dégradation du $(CH)_x$ au cours d'un traitement thermique à une température supérieure à $\sim 130^\circ C$. Or un tel traitement est nécessaire afin de porter le matériau cis dans sa configuration trans stable. Après dopage, on peut alors s'attendre à ce que la conductivité électrique dépende des conditions dans lesquelles l'isomérisation a été effectuée. Jusqu'à ce jour, ces conditions, telles qu'elles sont décrites dans la littérature [1], étaient: une ou deux heures de traitement thermique à $200^\circ C$. Les valeurs de la conductivité étaient alors ~ 100 à $200 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour un dopage à l'iode par exemple. Nous avons montré qu'en utilisant les conditions propres à optimiser l'isomérisation (150 à $160^\circ C$, 30 à 60 minutes) la conductivité après dopage pouvait être augmentée d'une facteur 2 à 3 [11].

5 — QUELQUES APPLICATIONS DU POLYACÉTYLÈNE

Du fait de ses propriétés mécaniques et électriques, le polyacétylène a évidemment suscité beaucoup de recherches en vue d'applications industrielles. La possibilité de le polymériser en films de grandes surfaces est un atout appréciable.

Des fonctions redresseuses ont été obtenues en dopant deux films de $(CH)_x$, l'un de type n, l'autre de type p, et en les pressant l'un contre l'autre [1]. Néanmoins le système obtenu manque de stabilité et, par diffusion des dopants entre les fibres, on assiste à une compensation graduelle.

Des cellules solaires ont aussi été réalisées, en utilisant le $(CH)_x$ faiblement dopé comme matériau semi-conducteur, mais les rendements obtenus ($\sim 2\%$) ne sont pas encore assez élevés pour que l'on puisse envisager une utilisation à grande échelle [1].

Les applications qui sont actuellement développées mettent à profit une des caractéristiques les plus spectaculaires du $(CH)_x$: son énorme surface spécifique qui peut atteindre $100 \text{ m}^2 / \text{gr}$. D'autre part, son utilisation comme électrode dans un bain électrolytique atténue considérablement le problème posé par l'instabilité à l'air. Des chercheurs américains ont ainsi pu réaliser des cellules solaires photoélectrochimiques [19] ainsi que des microbatteries rechargeables de puissances raisonnables [20].

6 — CONCLUSION

Beaucoup de résultats obtenus sur le polyacétylène n'ont pas été décrits dans cet article. On en trouvera un bilan à peu près complet et récent dans la référence [1].

Nous avons voulu ici insister sur les propriétés du polyacétylène non dopé et montrer que celles-ci dépendent beaucoup de l'«histoire» de l'échantillon : conditions de polymérisation, soumission à l'air, traitement thermique, en particulier. Cette «histoire» de l'échantillon influe notablement sur les caractéristiques du système qui est obtenu après dopage. Ainsi, il est maintenant bien établi que par un choix judicieux des conditions de l'isomérisation, on peut optimiser la conductivité du matériau dopé.

Beaucoup de caractéristiques du polyacétylène rendent délicates la confrontation avec d'éventuels modèles théoriques : inhomogénéité, semicristallinité, instabilité. Si l'obtention d'un matériau homogène, stable et cristallin permettrait de mieux comprendre les propriétés physiques du polyacétylène, il n'en reste pas moins que certaines caractéristiques du système obtenu actuellement, comme la simplicité de sa synthèse et son énorme surface spécifique, en font un matériau de choix en vue d'applications industrielles.

REFERENCES

- [1] *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*. Proceedings of the NATO ASI, Tomar (Portugal), Sept. 1979, Ed. L. Alcazer, D. Reidel Pub.
- [2] ITO, T., SHIRAKAWA, H., IKEDA, S., *J. Polym. Sci.*, **12**, 11 (1974).
- [3] LEFRANT, S., RZEPKA, E., BERNIER, P., ROLLAND, M., ALDISSI, M., LINAYA, C., *Sol. St. Comm.*, à paraître.

- [4] MONTANER, A., GALTIER, M., BENOIT, C., ALDISSI, M., Soumis à *Polymer*.
- [5] BERNIER, P., SCHUE, F., SLEDZ, J., ROLLAND, M., GIRAL, L., *Chemica Scripta*, à paraître.
- [6] BAUGHMAN, R. H., HSU, S. L., PEZ, G. P., SIGNORELLI, A. J., *J. Chem. Phys.*, **68**, 5405 (1978).
- [7] BERNIER, P., ROLLAND, M., LINAYA, C., ALDISSI, M., *Polymer*, **21**, L7 (1980).
- [8] SOGA, K., KAWAKAMI, S., SHIRAKAWA, H., IKEDA, S., *Makromol. Chem.*, **1**, 523 (1980).
- [9] HOLCZER, K., BOUCHER, J. P., DEVREUX, F., NECHTSCHIEIN, M., à paraître.
- [10] BERNIER, P., ROLLAND, M., LINAYA, C., ALDISSI, M., à paraître.
- [11] ROLLAND, M., BERNIER, P., LEFRANT, S., ALDISSI, M. *Polymer*, à paraître.
- [12] LEFRANT, S., LITCHMANN, L. S., TEMKIN, H., FITCHEN, D. B., MILLER, D. C., WHITWELL, D. C., BURLITCH, J. M., *Sol. St. Comm.*, **29**, 191 (1979).
- [13] BENIERE, F., HARIDOSS, S., LOUBOUTIN, J. P., ALDISSI, M., FABRE, J. M., à paraître.
- [14] BERNIER, P., ROLLAND, M., LINAYA, C., ALDISSI, M., SLEDZ, J., FABRE, J. M., SCHUE, F., GIRAL, L., *Polymer Journal*, 1980, à paraître.
- [15] ROLLAND, M., BERNIER, P., ALDISSI, M., LINAYA, C., SLEDZ, J., SCHUE, F., FABRE, J. M., GIRAL, L., *J. de Physique, Lettres*, **41**, 165 (1980).
- [16] BERNIER, P., ROLLAND, M., GALTIER, M., MONTANER, A., REGIS, M., CANDILLE, M., BENOIT, C., ALDISSI, M., LINAYA, C., SCHUE, F., SLEDZ, J., FABRE, J. M., GIRAL, L., *J. de Physique, Lettres*, **40**, 297 (1979).
- [17] GOLDBERG, I. B., CROWE, H. R., NEWMAN, P. R., HEEGER, A. J., MACDIARMID, A. G., *J. Chem. Phys.*, **3**, 1132 (1979).
- [18] ROLLAND, M., BERNIER, P., ALDISSI, M., à paraître.
- [19] CHEN, S. N., HEEGER, A. J., KISS, Z., MACDIARMID, A. G., GAU, S. C., PEEBLES, D. L., *App. Phys. Lett.*, **36**, 96 (1980).
- [20] NIGREY, P., HEEGER, A. J., MACDIARMID, A. G., à paraître.