

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire Master II

Présenté par :

Melle : Ben Ahmed Imene

Filière : Physique

Spécialité: physique des matériaux

Thème :

**LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE, LA PERMITTIVITÉ
DIÉLECTRIQUE ET LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES D'UN
MATÉRIAU ORGANIQUE**

Soutenu Le : 18/10/ 2020

Devant Le Jury :

Mr. A. Dahbi	Pr	Président
Mr. N.Oueld Hamadouche	MCA	Examineur
Melle C. Benhaoua	MCB	Encadrant
Mr A. Lekhal	MCB	Co-Encadrant

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

Avant tous, Je remercie « ALLAH » tous puissant de nous avoir donné la force, le courage, la santé et la volonté pour pouvoir accomplir ce modeste travail.

Les travaux que je présente dans ce manuscrit ont été effectués au sein du laboratoire de recherche de physique (Génie physique), Ils n'auraient pas été possibles sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Tous mes remerciements et reconnaissances s'adressent à ma promotrices

*M^{me} **Benhaoua** pour tous les conseils qu'elle a pu me fournir pendant toute la durée de ce mémoire. Je la remercie également pour la grande confiance qu'elle m'a toujours confiée avec son enthousiasme, son dynamisme et son investissement quotidien.*

*Sans oublier le co-encadrant Mr **Lekhal Abdelhak** pour son aide.*

*Je remercie Mr **A. Dahbi**, pour avoir accepté de prendre part à ce jury.*

*Je remercie Mr **N. Oueld Hamadouche**, pour avoir accepté de prendre part à ce jury en tant qu'examineur.*

*Je remercie sincèrement Mr **R. Baghdad**, de m'avoir fait l'honneur d'accepter mon invitation ainsi pour son aide concernant l'élaboration des couches minces.*

*Je remercie Melle **K. Benzrouk**, pour son aide concernant les mesures UV et infrarouges. Tous mes remerciements vont à Mr **Belarbi**, Mr **Moumene**, pour les mesures effectuées au niveau du laboratoire de synthèse et catalyse.*

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants qui m'ont encadré durant mon cursus.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé ainsi que les membres du laboratoire de graduation de chimie pour leurs soutiens.



Dédicace

A MA TRES CHERE MERE

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie.

Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A MON TRES CHER PERE Ben Ahmed Habib.

De tous les pères, tu es le meilleur. Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et perfectionnisme. En témoignage de brut d'années de sacrifices, de sollicitudes d'encouragement et de prières. Pourrais-tu trouvés dans ce travail le fruit de toutes tes peines et tous tes efforts. En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour. Que Dieu, le Tout Puissant t'accorde son infinie miséricorde et l'accueille dans son éternel paradis.

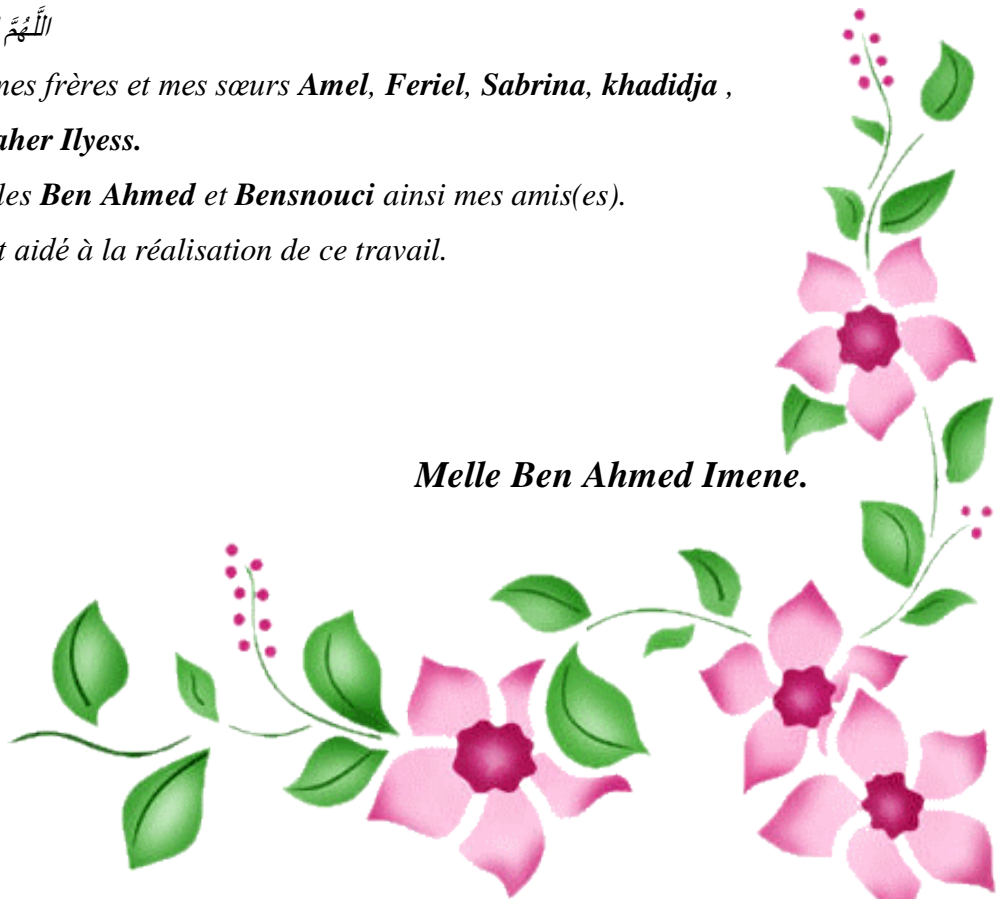
اللَّهُمَّ اغْفِرْ لَهُ ، وَاَرْحَمُهُ ، وَعَاقِبِهِ ، وَاغْفُ عَنَّهُ

*Merci à l'ensemble de mes frères et mes sœurs **Amel, Ferial, Sabrina, khadidja , Mohamed ,Abd el Rezzak et Taher Ilyess.***

*Merci à toutes les familles **Ben Ahmed et Bensnouci** ainsi mes amis(es).*

Et à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

Melle Ben Ahmed Imene.



***TABLE DES
MATIERES***

Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction Générale	01

Etude bibliographique

Chapitre I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX

I.1. Introduction.....	03
I.2. Généralité sur les matériaux	03
I.2.1. Définition du matériau organique	03
I.2.2. Quelques exemples	03
I.2.3. Le carbone	04
I.2.4. Historique du carbone	04
I.2.5. Propriétés du carbone	05
I.2.6. Utilisation du carbone	05
I.2.7. Effets du carbone sur la santé	06
I.3. L'hybridation	06
I.3.1. L'hybridation sp^3	07
I.3.2. L'hybridation sp^2	07
I.3.3. L'hybridation sp	08
I.4. Les différents types des matériaux organiques semi-conducteurs	08
I.4.1. Les pigments	08
I.4.1.1. L'utilité des pigments	09
I.4.2. Les colorants	09
I.4.2.1. L'utilité des colorants	10
I.4.3. Les polymères	10
I.4.3.1. Les propriétés des polymères	10
I.4.3.2. Les type des polymères	11
I.4.3.3. Classification des polymères conducteurs	12
I.4.3.4. L'utilité des polymères	14

Chapitre II : LES MATERIAUX ORGANIQUES SEMI CONDUCTEURS

II.1 Introduction	15
II.2 La classification des matériaux	15
II.2.1. Dans les conducteurs (métaux)	15
II.2.2. Dans un semi-conducteur	16
II.2.3. Dans un isolant	16
II.3. Gap directe –gap indirecte	16
II.4. Définition d'un semi conducteur	18
II.5. La conductivité électrique	18
II.5.1. Echelle de la conductivité électrique	19
II.5.2. Evolution de la conductivité en fonction de la température	19
II.5.2.1. Le comportement métallique.	19
II.5.2.2. Le comportement semi-conducteur	20
II.6. Principe de dopage	20
II.7. L'origine de la conductivité électrique dans le matériau organique	22
II.8. Notre matériau de choix	24
II.8.1. Définition	26
II.8.2. Activités des dérivés d'isatine dans la littérature	26
II.8.2.1. Activité antiviral	26
II.8.2.2. Activité anti-inflammatoire	27
II.8.2.3. Activité Antibactérienne	27
II.8.2.4. Activités anti tuberculose	27
II.8.2.5. Réactivités	28
II.9. Etude structurales	30
II.9.1. Principe de fonctionnement du diffractomètre	30
II.10. Etude optique	32
II.10.1. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	32
II.10.2. La spectroscopie UV-VIS	34

Chapitre III : Partie expérimental

III.1. Introduction	36
III.2. stratégie de la synthèse	36
III.3. synthèse des matériaux	36
III.3.1. Synthèse du dérivé isatine-3-hydrazone	36
III.3.2. Synthèse du dérivé (Hydrazine-1,2-diyldiene) diindolin-2-one	37

Table des matières

III.4. Les caractéristiques du matériau	38
III.4.1. Les caractéristiques par la diffraction des rayons X	38
III.4.2. Spectroscopie infrarouge	41
III.4.3. Etude par UV-visible des produits Synthétisés	42
III.5. les calcule faites pour le gap optique	44
III.5.1. Détermination du gap optique	44
III.6. Les mesures diélectriques de molécules synthétisées	46
III.6.1. Mesure de la conductivité	46
III.6.2. Mesure de la permittivité	47
III.7. Elaboration des couches minces	48
III.7.1. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées	50
III.7.1.1. Spectroscopie infrarouge	50
III.7.1.2 Spectroscopie UV Visible	53
III.7.1.3 Détermination du gap optique des couches	53
Conclusion générale	55
Référence Bibliographie	57

Liste des Figures

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX		
Figure I.1	La structure du carbone.	05
Figure I.2	la configuration du carbone.	06
Figure I.3	La configuration électronique du carbone excité.	06
Figure I.4	L'hybridation sp^3 .	07
Figure I.5	L'hybridation sp^2 .	07
Figure I.6	L'hybridation sp	08
Figure I.7	Les pigments non miscibles dans l'eau.	09
Figure I.8	La représentation d'un polymère.	10
Figure I.9	Un exemple de polymère « acide hexanedioïque ».	11
Figure I.10	La structure de quelques polymères organique conducteurs.	12
Figure I.11	La classification des polymères conducteurs.	13
Chapitre II : LES MATERIAUX ORGANIQUES SEMI CONDUCTEURS		
Figure II.1	Les bandes d'énergie (isolant ,semi conducteur, conducteur)	15
Figure II.2	La présentation des bandes d'énergie: A-gap indirect et B-gap direct.	17
Figure II.3	Les conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.	19
Figure II.4	Le comportement métallique du matériau.	20
Figure II.5	Le comportement du matériau semi- conducteur	20
Figure II.6	Le dopage des polymères conducteurs.	21
Figure II.7	L'échelle de la conductivité de divers polymères.	22
Figure II.8	La présentation du dopage type P et type n.	23
Figure II.9	La structure de bandes dans les matériaux organiques.	23
Figure II.10	La structure de premier métal organique synthétisé « TTF- TCNQ »	24
Figure II.11	Les structures de matériaux synthétisés l'année 18-19	24
Figure II.12a	Le tracé de $T_{auc} : (\alpha hv)^2$ en fonction de hv de l'isatin-3-hydrazone.	25
Figure II.12b	Le tracé de $T_{auc} : (\alpha hv)^2$ en fonction de hv de l'isatinethio semicarbazone.	25
Figure II.13	La structure de l'isatine (1H-indole-2, 3-dione).	26
Figure II.14	La molécule a une activité antivirale.	26
Figure II.15	La molécule a une activité anti-inflammatoire.	27
Figure II.16	Les molécules ont une activité antibactérienne.	27
Figure II.17	La molécule a une activité anti-tuberculose.	28
Figure II.18	La réactivité de l'isatine.	29
Figure II.19	Notre objectif de synthèse.	30
Figure II.20	Schéma représentatif d'un diffractomètre classique	31

Figure II.21	Schéma de diffraction de bragg	32
Figure II.22	Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.	33
Figure II.23	Représentation schématique de spectrophotomètre FTIR	33
Figure II.24	Schéma de spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU(UV1650PC)	34
Figure II.25	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	35
Figure II.26	Schéma simplifié pour la mesure de la conductivité électrique	35
Chapitre III : Partie expérimental		
Figure III. 1	Le schéma retro synthétique de notre matériau.	36
Figure III. 2	La synthèse du dérivé Isatine -3-hydrazone .	36
Figure III. 3	Le montage de reflux d'isatine -3-hydrazone .	37
Figure III. 4	La synthèse de dérivé (Hydrazine-1,2-diylidene) diindolin-2-one.	37
Figure III. 5	Le montage de reflux (Hydrazine-1,2-diylidene) diindolin-2-one.	38
Figure III. 6	Le spectre de DRX de l'Hydrazine-1,2-diylidene)diindolin-2-one.	39
Figure III. 7	Le spectre IR d' Hydrazine-1,2-diylidene)diindolin-2-one.	41
Figure III.8	a - Le spectre d'absorption du matériau dans l'éthanol. b - Le spectre de transmission dans l'éthanol	42
Figure III. 9	a - Le spectre d'absorption du matériau dans le DMF b -Le spectre de transmission du matériau	43
Figure III. 10	Le tracé de Tauc du matériau synthétisé (solution dans l'éthanol).	45
Figure III. 11	Le tracé de Tauc du matériau synthétisé (solution dans DMF).	45
Figure III.12	La variation de la conductivité en fonction de l'inverse la température pour deux fréquences du matériau synthétisé.	46
Figure III.13-a	La variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température.	47
Figure III.13-b	La variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température.	48
Figure III.14	Le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt « Dip-coating ».	49
Figure III.15	Les différentes étapes de dépôt.	50
Figure III.16	Le spectre IR des couches (dépôt 2 min)	51
Figure III.17	Le spectre IR des couches (dépôt 5 min).	52
Figure III.18	Le spectre d'absorption des films de notre matériau (trempées 2min).	52
Figure III.19	Le spectre d'absorption des films de notre matériau (trempées 5min).	53
Figure III.20	Le tracé de Tauc $:(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces (trempées pendant 2 min).	54
Figure III.21	Le tracé de Tauc $:(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces (trempées pendant 5 min).	54

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau II.1	L'énergie de gap de quelques matériaux	17
Tableau III.1	Les produits obtenus.	38
Tableau III.2	Les propriétés structurales de notre matériau.	39
Tableau III.3	Les angles des réflexions de Bragg et les plans (hkl) correspondants notre matériau	40
Tableau III.4	Les valeurs de coefficient d'extinction	43
Tableau III.5	Les propriétés électriques du notre matériau	47
Tableau III.6	Les valeurs de l'énergie de gap avec un temps de trempage différent	54

Liste des Abréviations

Liste des abréviations

OLED	Les diodes électroluminescentes organiques
OPVC	Cellule photovoltaïque organique
(σ)	La conductivité électrique
ϵ	La permittivité électrique
PVC	Cellule photovoltaïque
B	le bore
N	l'azote
CH₄	méthane
BC	bande de conduction
BV	bande de valence
K	constante de Boltzmann
HOMO	HighestOccupiedMolecular Orbital
LUMO	LowestUnoccupiedMolecular Orbital
CO	Le monoxyde de carbone
CS₂	le disulfure de carbone
CCl₄	Le tétrachlorure de carbone
R12	Fréon
CCl₂F₂	Le chlorofluorocarbure
CLOA	La combinaison linéaire d'orbitale atomique
PCE	Les polymères conducteurs extrinsèques
PCI	Les polymères conducteurs intrinsèques
POC	Les polymères organiques conducteurs
Ppy	le polypyrrole
EG	Enèrgie de Gap
OLED	Les diodes électroluminescentes organiques
OPVC	Cellule photovoltaïque organique
(σ)	La conductivité électrique
PVC	Cellule photovoltaïque
B	le bore
N	l'azote
CH₄	méthane
BC	bande de conduction
BV	bande de valence
K	constante de Boltzmann
HOMO	HighestOccupiedMolecular Orbital
LUMO	LowestUnoccupiedMolecular Orbital
CO	Le monoxyde de carbone
CS₂	le disulfure de carbone
CCl₄	Le tétrachlorure de carbone
R12	Fréon
CCl₂F₂	Le chlorofluorocarbure

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux organiques sont aujourd'hui implantés dans de nombreux domaines d'application tels que l'électronique, le photovoltaïque et l'éclairage.¹

Les matières plastiques, à la différence des métaux, sont réputées d'être isolants. Elles sont utilisées pour couvrir les fils de cuivre, les câbles électriques.

En 1977, A.J.Heeger, Q.G.Mac Diarmid et H. Shirakawa¹ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ».

Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus il doit être dopé, ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne du polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.²

À la suite des travaux pionniers sur le polyacétylène (1977), les recherches portèrent sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables à l'air, avec pour objectif l'accroissement de la conductivité de ces matériaux obtenus sous forme de films ou poudres. Ultérieurement, les recherches se sont focalisées :

D'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques, et la mise en œuvre ;

D'autre part sur la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large.

Dans le même temps de nouveaux domaines d'applications sont apparus, comme la possibilité d'utiliser les oligomères ou polymères conjugués dans leur état non-dopé (semi-conducteur) comme couche active au sein de dispositifs pour l'électronique organique.

A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid et H. Shirakawa ont préparé des polymères conducteurs et des matériaux organiques conjugués de façon plus générale – tant à l'état non-dopé (semi-conducteur) que dopé (conducteur intrinsèque) – un champ de recherche majeur pour les chimistes comme pour les physiciens. Ces matériaux sont à l'origine d'une activité scientifique intense, aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau des applications.

¹ - <https://www.college-de-france.fr/>

² - http://www.columbianchemicals.com/Portals/0/literature/French/plastic_fr.pdf

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier la conductivité électrique, la permittivité diélectrique et les propriétés optiques d'un matériau organiques.

Le mémoire est organisé en trois chapitres :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous présentons une généralité sur les matériaux plus particulièrement la matière organique.
- ❖ Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé les matériaux organiques semi-conducteurs leurs classifications et leurs comportements.
- ❖ Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse des matériaux et l'étude de leurs propriétés optiques et électriques. Il aborde aussi l'élaboration des couches minces par la technique de dip coating.
- ❖ Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux

I.1. Introduction

La science des matériaux, comme toutes les autres sciences est en continuelle évolution. En conséquence, la recherche de nouveaux matériaux conducteurs ou semi-conducteurs depuis des siècles est l'objectif de plusieurs groupes de recherches dans le monde entier.

En effet, on ne découvre plus de nouveaux matériaux, mais on envisage des nouvelles associations de matériaux. L'un des résultats de cette association est l'aboutissement à un matériau organique, qui fait le sujet de notre étude dans ce chapitre.

I.2. Généralité sur les matériaux

Les matériaux sont à la base du développement de notre civilisation. Les premiers pas d'humanité ont été marqués par l'âge de la pierre ; du bronze et du fer. Aujourd'hui ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les technologies.

I.2.1. Définition du matériau organique

Un matériau organique est un matériau qui contient du carbone. Le bois, les végétaux, le charbon, le pétrole, les êtres vivants possèdent tous cet élément chimique. Ces exemples sont dits d'origine naturelle car ils ont tous été créés dans la nature.

L'homme a également appris au cours du XX^e siècle à fabriquer d'autres matériaux organiques. Des matières sont nées, faciles à mettre en forme, que nous appelons aujourd'hui matières plastiques : ces matériaux organiques sont dits d'origine synthétiques. La famille des hydrocarbures (composés de carbone et d'hydrogène comme le pétrole) a largement contribué à leur fabrication³.

I.2.2. Quelques exemples

Le charbon est la matière organique la plus simple puisqu'elle n'est constituée que de carbone. Il est constitué d'empilements de couche d'atomes de carbone, qui le rendent friable. La cire de bougie contient un acide de formule $C_{18}H_{36}O_2$ (18 atomes de carbone, 36 d'hydrogène et 2 d'oxygène).

Le nylon sert à fabriquer des vêtements. Il est fabriqué par la mise bout à bout de motifs de formule $[C_{12}H_{30}N_2O_2]$.

Le polychlorure de vinyle ou PVC (abréviation anglophone : *poly vinylchloride*) sert à fabriquer des bouteilles, des canalisations, etc. Il est fabriqué en répétant un motif $[C_2H_3Cl]$.

³ [Maxicours.com/se/cours/les matériaux organiques/](https://Maxicours.com/se/cours/les-mat%C3%A9riaux-organiques/)

Les matériaux organiques sont constitués d'atomes de carbone. La plupart du temps, ces derniers sont en association avec des atomes d'hydrogène et d'oxygène. D'autres atomes peuvent entrer dans leur composition (azote, chlore....)²

I.2.3. Le carbone :

Est un élément indispensable à la vie et en chimie organique, le carbone forme plus de composés que tous les autres éléments chimiques réunis est situé dans le milieu de la seconde période du tableau de Mendéléiev entre le bore(B) et l'azote (N)⁴.

Généralités :

Symbole : C

Numéro atomique : 6

Électrons par niveau d'énergie : 2, 4

Masse atomique : 12,011 u

Isotopes les plus stables : ¹²C stable avec six neutrons (98,93 %), ¹³C stable avec sept neutrons (1,07 %)

Série : non-métaux

Groupe, période, bloc : IV_A, 2, p

Densité : entre 1,8 (carbone amorphe) et 3,5 (diamant)

Point d'ébullition : 3.825 °C (sublimation)

I.2.4. Historique du carbone :

« Carbone » provient du latin *carbo*, qui signifie « charbon ». Sous forme de suie et de charbon de bois, le carbone est connu depuis la Préhistoire. En 1772, Lavoisier démontra que le diamant est une forme de carbone. Il en sera de même pour le graphite en 1779 par Carl Wilhelm Scheele. C'est à nouveau Lavoisier qui répertoria le carbone comme un élément dans ses œuvres dès 1789².

⁴ Futura-sciences.com/sciences/définitions/chimie-carbone-3873/



Figure I.1 : *La structure du carbone.*

Le carbone est un élément central dans la vie sur terre, aussi bien pour les végétaux que pour les animaux.

I.2.5. Propriétés du carbone :

Le carbone cristallin pur existe dans la nature sous forme de diamant et de graphite. Le carbone élémentaire est inerte et insoluble dans l'eau ou les solvants organiques. À haute température, il s'oxyde pour former du monoxyde et du dioxyde de carbone.

Nous connaissons plus d'un million de composés qui possèdent du carbone lié à l'hydrogène, ainsi qu'un grand nombre de composés inorganiques qui contiennent du carbone. On retrouve le carbone lié à l'hydrogène notamment dans toutes les plantes et tous les animaux. Les dépôts de matière organique issue du vivant fossilisent pour donner divers hydrocarbures. Les carbonates sont inclus dans de nombreux minéraux, le gypse et le marbre pour ne citer qu'eux³.

I.2.6. Utilisation du carbone :

Sous la forme d'élément libre, le carbone présent dans le diamant sert en joaillerie et dans l'industrie pour sa dureté. Le graphite est employé comme lubrifiant, pour fabriquer des creusets et se retrouve aussi dans les mines de crayon.

Sous forme composée, les applications du carbone sont très nombreuses. Le CO_2 , par exemple, est notamment employé dans les boissons (pour ajouter des bulles de gaz), dans les extincteurs, ou encore comme réfrigérant, sous forme de glace sèche, dans l'industrie des semi-conducteurs. Le monoxyde de carbone (CO) sert de gaz réducteur dans beaucoup de processus industriels. De nombreux carbures métalliques sont appréciés pour leur grande résistance à la chaleur. Le tétrachlorure de carbone (CCl_4) et le disulfure de carbone (CS_2) sont d'importants dissolvants. Le chlorofluorocarbure (CCl_2F_2), aussi appelé Fréon R12, est un gaz employé dans les systèmes de refroidissement³.

I.2.7. Effets du carbone sur la santé :

Le carbone peut être dangereux sous certaines formes non élémentaires. L'inhalation chronique de charbon noir peut causer des dommages de gravité variée aux poumons comme au cœur. Le carbone 14, radioactif, peut induire un risque accru de cancer, car il peut se lier organiquement aux cellules de l'organisme.

Le disulfure de carbone (CS_2) est un liquide extrêmement toxique utilisé pour la vulcanisation. Le monoxyde de carbone peut provoquer l'empoisonnement de l'hémoglobine en cas d'inhalation prolongée. On trouve aussi le carbone dans les ions cyanure (CN^-). Les composés qui en contiennent sont hautement toxiques. Quant à l'éventuelle toxicité des nouvelles formes de carbone comme les nanotubes (des feuilles de graphène roulées en cylindres) et le fullerène, elle est actuellement étudiée.

L'hybridation du carbone permet d'expliquer la géométrie des molécules organiques et la nature des liaisons au sein des molécules organiques.³

I.3. L'hybridation.

L'hybridation du carbone permet d'expliquer la géométrie des molécules organiques et la nature des liaisons au sein des molécules organiques⁵.

Structure électronique du carbone :

L'atome de carbone a 6 électrons dont 4 sur sa couche externe. Sa structure électronique est la suivante:

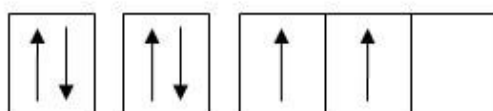


Figure I.2 : La configuration du carbone.

Cette configuration électronique ne permet pas d'expliquer la tétravalence du carbone. En effet, les liaisons du carbone forment un tétraèdre et sont parfaitement équivalentes. Il faut donc envisager le carbone dans un état excité avec la formation d'orbital hybride.

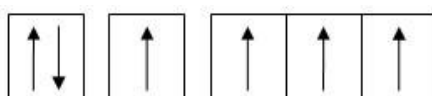


Figure I.3 : La configuration électronique du carbone excité.

⁵ la.chimie.fr/organique/hybridation-carbone.php.

La combinaison linéaire d'orbitale atomique (CLOA) conduit à la formation d'orbitaux hybrides.

I.3.1. L'hybridation sp^3 :

Les orbitales p et s de la couche externe du carbone vont se recombiner pour former 4 orbitales hybrides sp^3 . La géométrie de cet état d'hybridation est un tétraèdre et correspond au groupe d'arrangement AX_4 dans la théorie de Gillespie (VSEPR). Les liaisons forment entre elles un angle est de 109.28° .

Exemple :

Le carbone de la molécule de méthane forme 4 liaisons simples avec 4 atomes d'hydrogène par recouvrement des 4 orbitales sp^3 avec les orbitales 1s de l'hydrogène.

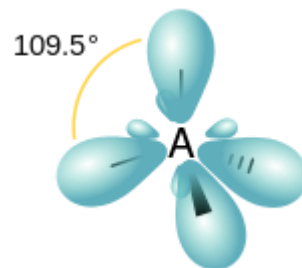


Figure I.4 : L'hybridation sp^3 .

I.3.2. L'hybridation sp^2 :

Cet état permet la formation des doubles liaisons par recouvrement latéral des orbitales p non hybridées. Les 3 orbitales hybrides sp^2 sont coplanaires (dans le même plan) et forment entre elles un angle de 120° . La géométrie correspond au groupe AX_3 .

Exemple :

Le recouvrement axial de 2 orbitales sp^2 forme une simple liaison σ et le recouvrement latéral une double liaison π . La molécule est donc plane et rigide. La rotation autour de l'axe C=C est impossible.

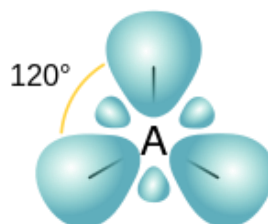


Figure I.5 : L'hybridation sp^2 .

I.3.3. L'hybridation sp :

C'est l'état d'hybridation permettant la formation d'une triple liaison. Une orbitale s et une orbitale p se combinent pour former 2 orbitales sp situées sur le même axe. Elles permettent la formation des liaisons σ . Les 2 orbitales p non hybridées complètent la triple liaison par recouvrement latéral et formation de 2 liaisons π . La géométrie correspond au groupe AX_2 . La molécule formée est linéaire et rigide (pas de rotation possible).⁴

Linéaire

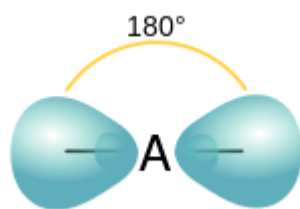


Figure I .6 : L'hybridation sp^1 .

I.4. Les différents types des matériaux organiques semi conducteurs

I.4.1. Les pigments :

Le pigment est une substance colorante, du latin pigmentum « matière colorante » .

Le pigment est une substance chimique, minérale ou organique, que l'on disperse sous forme de fines particules, dans un liant dans lequel il n'est pas soluble. Le rôle du pigment est principalement d'apporter la couleur et l'opacité de la couche picturale. Ses propriétés principales sont les suivantes :

D'être insoluble dans le milieu de dispersion (car il est une charge) – être coloré – avoir un indice de réfraction différent de celui du liant dans lequel il est dispersé – être chimiquement inerte vis-à-vis du liant dans lequel il est dispersé – être inerte vis-à-vis de l'environnement, ne pas réagir en particulier avec tous les polluants atmosphérique – être stable vis-à-vis de la lumière. Toutefois, si les pigments minéraux sont généralement photochimiquement stables, il faut être vigilant pour les pigments organiques. Nous citons trois types de pigments :

Les pigments naturels sont des pigments ils sont triés de la nature, concassés, lavés et pulvérisés, comme les terres colorantes, les roches, des décoctions animales ou végétales.

Les pigments artificiels : sont fabriqués par réaction chimique selon des procédés plus ou moins complexes.

Les pigments organiques : produits de synthèse sont obtenus par la transformation des goudrons de houille ou de dérivé du pétrole (Ex : aniline)⁶.



Figure I.7 : Les pigments non miscibles dans l'eau.

I.4.1.1. L'utilité des pigments :

Les pigments sont utilisés en art et dans l'industrie. Ils se présentent sous la forme de poudres, constituées de petites particules. Ils sont généralement mis en suspension dans un liant liquide afin d'obtenir une peinture ou une encre. Les pigments étant insolubles dans le milieu les contenant, ils se fixent à la surface du support sur lequel on applique le mélange, contrairement aux teintures qui sont absorbées par le support. Ils peuvent également être utilisés pour colorer un matériau⁷.

I.4.2. Les Colorants :

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps⁸. Le colorant est un composé organique insaturé et aromatique⁹. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales ou même animales. A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.

⁶ colorantes.fr/static/documentation/les pigments.pdf.

⁷ etudier.com/dissertation/couleur-et-art-colorantes-et-pigments/537917-html.

⁸ F. Abdelmalek, « *plasmachimie des solutions aqueuses, Application à la dégradation de composés toxiques* », thèse de doctorat, université Mostaganem, 2003.

⁹ Melle S Atba et N. Benkaddour, « *élimination d'un colorant par une algue marines modifiés* », mémoire de fin d'étude, université de Mostaganem, 2012-2013.

La coloration d'une molécule est due à la présence de groupements fonctionnels appelés : «groupements chromophores», absorbe certaines radiations composantes la lumière¹⁰.

I.4.2.1. L'utilité des colorants :

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché, ils jouent un rôle important dans l'industrie, en chimie, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, dans plusieurs produits industriels qui peuvent être colorés. Dans l'industrie textile, fourrure, cuir, décoration des bâtiments, l'industrie de matières plastiques. Ainsi son importance dans le domaine de l'alimentation est très variée, ils permettent de renforcer la couleur d'un produit.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaire¹¹.

I.4.3. Les polymères :

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécule, organique ou non organique, obtenues par la répétition d'unités (ou motifs) appelé monomères, tous reliés entre eux par des liaisons dites « covalentes ». Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène, d'autre éléments peuvent intervenir dans la composition de la chaîne (le chlore l'azote ou le fluor).

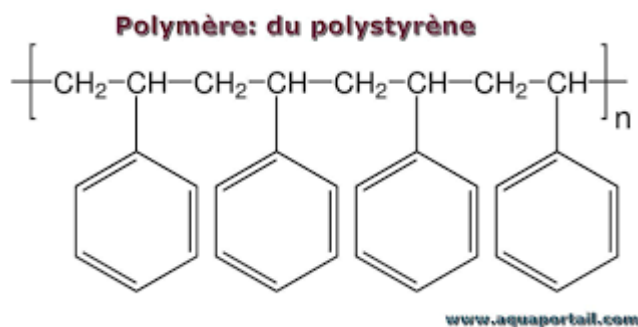


Figure I.8 : La présentation d'un polymère.

¹⁰ H. Zerouali et H. Bessaha, « élimination de deux colorans par une bentonite modifiés », mémoire de fin d'étude, université de Mostaganem, 2009.

¹¹ Erudit.org/fr/revues/rseau/2001-v24-n3-rseau5004724/1006453 ar.pdf.

I.4.3.1. Les propriétés des polymères :

Ils ont les propriétés générales suivantes : ce sont des matériaux « légers », ils ont une masse volumique faible (en général inférieure à $1\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, soit une densité par rapport à l'eau inférieure à 1,5). Ils sont en général souples, ils ne sont stables qu'à des températures modérées.

La plupart des polymères thermoplastiques se ramollissent ou fondent à des températures comprises entre 100 °C et 250 °C ; un polymère est dit « thermostable » s'il résiste à 300 °C durant quelques instants, la plupart des polymères se dégradent à des températures supérieures. Ce sont des isolants électriques et thermiques, sauf cas particuliers.

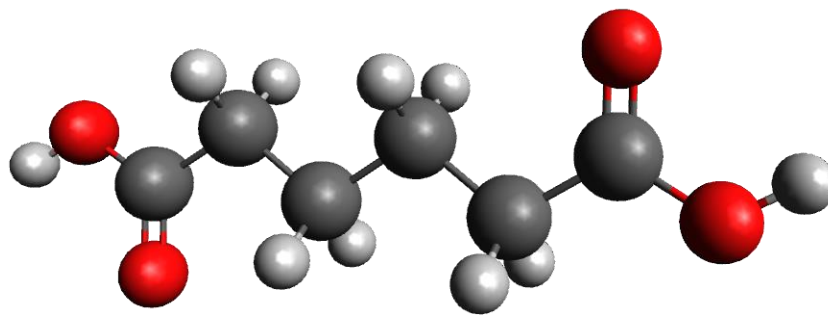


Figure I.9 : Un exemple de polymère « acide hexanedioïque ».

À température ambiante, les polymères peuvent être liquides ou solides.

De manière générale, les polymères sont légers. Ils sont aussi souples et ne sont stables qu'à des températures modérées. Sauf exception, ce sont des isolants électriques et thermiques.

De manière plus précise, les propriétés des polymères dépendent : du type d'assemblage (liaisons et formes) et de la nature chimique des monomères qui les constituent, du degré de polymérisation, de la formulation, c'est-à-dire de la nature et du taux des ingrédients que l'on introduit. On distingue par ailleurs :

Les homopolymères (linéaires, branchés ou étoilés), comme le polystyrène, qui sont des polymères constitués par l'association de molécules provenant d'un seul motif monomère. Les copolymères lorsque la polymérisation s'effectue sur deux ou plusieurs monomères différents.

Les polymères réticulés pour lesquels les macromolécules s'enchaînent dans les trois directions de l'espace (macromolécules réticulées).

I.4.3.2. Les type des polymères :

On distingue de types de polymères : les polymères conducteurs et semis conducteurs

Les polymères semi conducteurs signifient des macromolécules qui ont la propriété de transporté des charges, ils sont d'origine isolant ou semi conducteurs rendus conducteurs Par dopage, ils se caractérisant par une alternance de simple et double liaison carbonée. Leur particularité et de posséder une structures π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.¹¹

Un système π -conjuguée se traduit par une alternance de simple et double liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre les matériaux à base de polymère π -conjuguée insolubles.

Les principaux polymères conducteurs sont les polyacétylènes (PA), les polypyrroles (PPy), et les polyanilines (PAN) illustrés sur la figure (I.10).

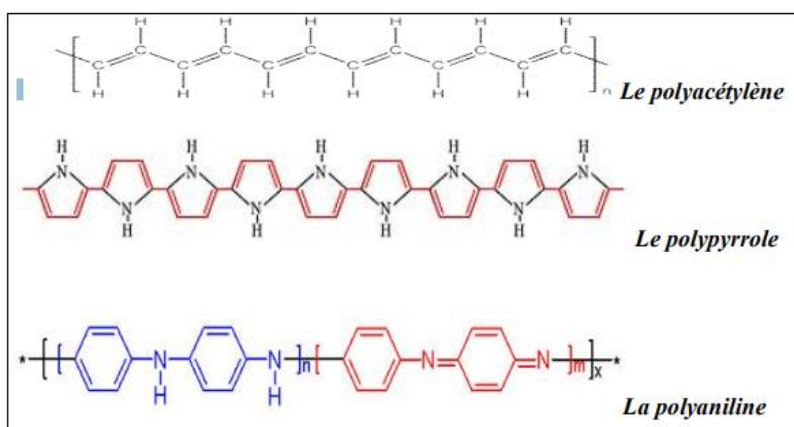


Figure I.10: La structure de quelques polymères organique conducteurs.

Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués dont la conductivité peut être modulée par dopage et peut varier selon les cas de celle d'un matériau isolant ($<10^{-10}$ S.cm⁻¹), à celle d'un semi-conducteur ($\sim 10^{-5}$ S.cm⁻¹) jusqu'à celle d'un matériau conducteur ($>10^4$ S.cm⁻¹) proche de celle du cuivre (5×10^5 S.cm⁻¹). Polyaniline est généralement, obtenue par oxydation directe de l'aniline.

I.4.3.3. Classification des polymères conducteurs :

Ils peuvent être classés en plusieurs familles, tel que montre dans la figure (I.11) de cette façon :

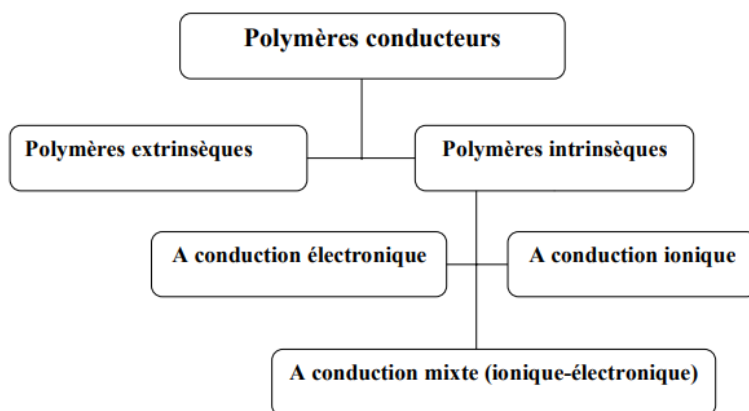


Figure I.11: La classification des polymères conducteurs.

I.4.3.3.1. Les polymères conducteurs extrinsèques

Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone. On obtient alors un polymère dit (chargé), la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites.

Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère «hôte», sont de l'ordre de 10 S/cm^{12} .

I.4.3.3.2. Les polymères conducteurs intrinsèques

Ce sont des polymères conjugués, on peut distinguer deux types de polymères intrinsèques:

Les polymères conducteurs électroniques (PCE) et les polymères conducteurs ioniques(PSI). Les polymères à conduction ioniques(PSI) sont étudiés en présence d'un solvant polaire, L'eau dans la plupart des cas. Ce milieu diélectrique permet la solvatation et la dissociation des paires d'ions, dans ces polymères, par ailleurs isolants électrochimique, les charges sont transportées par des ions¹³.

¹² S. Etienne, L. David, *introduction à la physique des polymères*, Paris, **2002**.

¹³ H. H. Kausch, N. Heymans, C. j. Plumer, P. Decroly, *matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, presser polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, **2001**.

I.4.3.3. Les polymères à conduction électronique (PCE):

Ils reflètent leur structure électronique délocalisée au long d'un squelette conjugué unidimensionnel. L'alternance des liaisons simples et doubles est la caractéristique commune de ces matériaux. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau délocalisé (super orbitale) responsable de la conduction électronique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électron ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. Inférieure à $1\text{S}^{-1}\text{Cm}^{-1}$. Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polythiophènes, les polyanilines et les polypyrroles.

I.4.3.4. L'utilité des polymères:

Les polymères organiques conducteurs (POC) font l'objet de nombreuses études, en raison de leur aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur, associé aussi dans la plupart des cas à une transition optique. Ainsi les applications possibles sont nombreuses : ils peuvent être utilisés comme semi conducteurs organiques, matériaux électrodes dans les piles, inhibiteurs de corrosion, électrodes modifiées et matière actives de stockage d'énergie.

Parmi ces polymères, le polypyrrole (PPy) qui apparue répond comme de bon modèle pour les études fines intéressants. Il constitué en principe des bons candidats pour les applications dans le domaine de l'électrochimie et l'électronique et parmi les propriétés électronique du polypyrrole sont les plus stables en présence de l'air ambiant et dans plusieurs solvants lorsqu'il se trouve à l'état dopé et surtout à ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités à 100S.cm^{-1} , et grâce à la simplicité de l'obtention de ce polymère deux méthodes qui ont été apparus : La synthèse électrochimique qui est la plus utilisée pour former un film mince uniforme cassant de mauvaise tenue mécanique et dont l'épaisseur ne peut excéder une ou deux dizaines de microns. Les rendements et les quantités inhérentes à cette voie de synthèse rendent celle -ci difficile à exploiter industriellement¹⁴.

¹⁴ V. Shaktawat, N. Jain, M. Dixit, N. S. Saxena, *pure and applied physics*, **2008**, 46 : 427 430.

Chapitre II

*Les matériaux organiques
semi conducteurs*

II.1.Introduction

L'objectif de ce chapitre est de définir les propriétés des matériaux en physique, et de nous expliquer comment ils sont structurés, d'où viennent ces propriétés. La classification des solides en métaux conducteurs, isolants ou semi-conducteurs repose sur les densités d'états aux seins des bandes d'énergie, et en particulier sur la transition de ces densités entre deux bande.

Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement **bandes permises**, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées **bandes d'énergie interdites** ou **bandes interdites**.

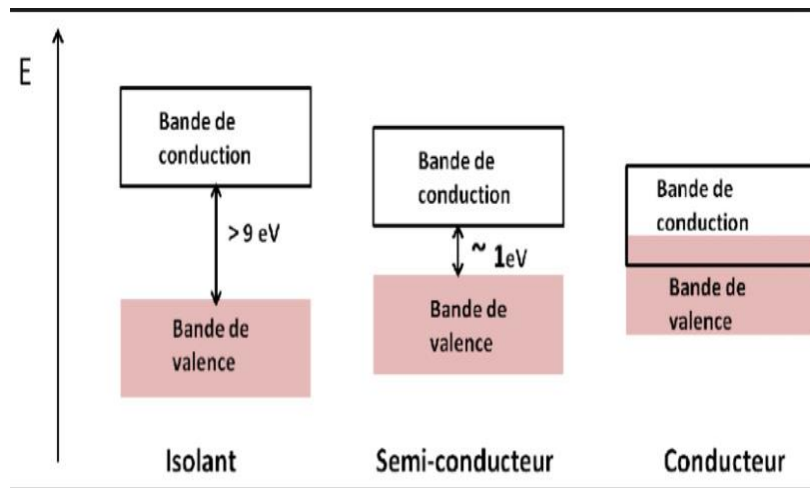


Figure II.1 : Les bandes d'énergie (isolant ,semi conducteur, conducteur)

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

II.2. La classification des matériaux

II.2.1. Le conducteurs

La bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

II.2.2. Le semi-conducteur : comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée « **gap** ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Dans les semi-conducteurs, cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si l'on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau.

II.2.3. L'isolant : cette valeur est si grande (aux alentours de 6 eV pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction : les électrons ne circulent pas dans le solide¹⁵.

II.3. Gap directe -indirecte :

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} .

Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques¹⁶.

¹⁵ Prezy.com/g727bkgmpdzz/semi conducteu/

¹⁶ Cedric. koeniguer.free.fr/polytech/phc/documents/cours/candc-chapitre.pdf.

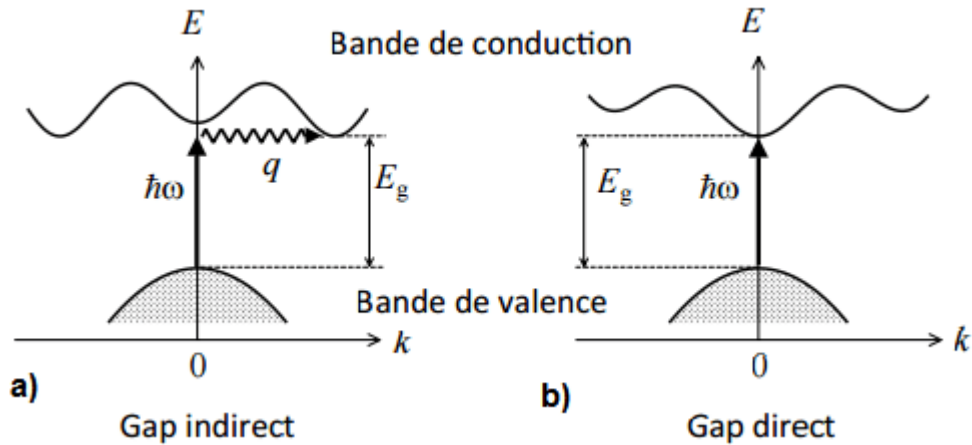


Figure II.2 : La présentation des bandes d'énergie: A-gap indirect et B-gap direct.

Lorsqu'on étudiera les semi-conducteurs dans l'espace direct, afin de connaître l'évolution de l'énergie des électrons en fonction de la position dans le matériau (ce que l'on fera la plupart du temps) , on représentera l'évolution du minimum de la bande de conduction, noté E_c , et du maximum de la bande de valence, noté E_v , en fonction de l'abscisse dans le semi-conducteur. L'énergie de gap E_g correspond à l'écart entre ces deux extrema. On a alors: $E_g = E_c - E_v$II.1

Mais une telle représentation ne permet pas de savoir si le matériau est à gap direct ou indirect. On signale que l'énergie de gap E_g est une constante du matériau, qui ne dépend que de la température et de sa nature.

Quelques valeurs de l'énergie de gap à température ambiante ($T = 300\text{ K}$), seront dressées dans le tableau suivant :

Matériau	Si	Ga As	Ge
Energie de gap (eV)	1.12	1.42	0.66

Tableau II.1 : L'énergie de gap de quelques matériaux

Les autres types de cristaux sont aussi caractérisés par un diagramme des bandes d'énergie. C'est essentiellement la valeur de l'énergie de gap E_g qui différencie les différentes propriétés des cristaux.

II.4. Définition d'un Semi-conducteur :

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

Selon la théorie des bandes d'énergie un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons passent de la bande de valence vers la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoquant ainsi le déplacement des électrons.

La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être contrôlée par dopage, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électrons ou un déficit. Des semi-conducteurs dopés différemment peuvent être mis en contact afin de créer des jonctions, permettant de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble. Cette propriété est à la base du fonctionnement des composants de l'électronique moderne : diodes, transistors ... etc¹⁵.

II.5. La conductivité électrique (σ):

La conductivité électrique (σ) est une propriété de la matière qui caractérise l'aptitude d'un matériau à permettre le passage du courant électrique. Son unité est le Siemens par centimètre ($S.cm^{-1}$) ou Ohm par centimètre ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Sa gamme de valeurs est étonnamment étendue, elle peut être comprise entre $10^{-18} S.cm^{-1}$ pour un isolant comme le polystyrène et $10^8 S.cm^{-1}$ pour les meilleurs conducteurs à température ambiante tel que le cuivre ou l'argent.

La conductivité dépend fortement des procédés de synthèse, de dopage et des paramètres de formation des polymères et aussi par d'autres conditions physiques comme : la température ou l'exposition à la lumière : tel que l'augmentation de la température sera largement néfaste sur la conductivité des matériaux.

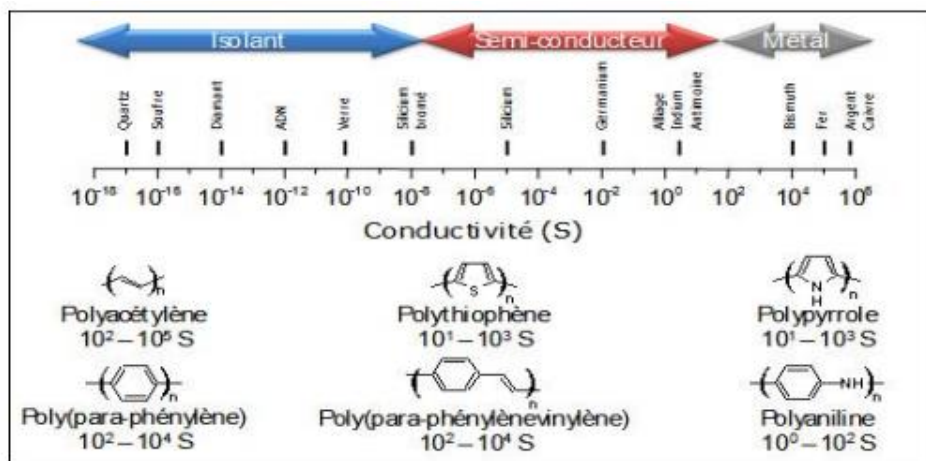


Figure II.3 : Les conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.

II.5.1. Echelle de conductivité à température ambiante

En fonction de la valeur de la conductivité électrique à température ambiante notée σ_{RT} , une échelle a été établie, elle permet de classer les différents matériaux, dans l'un des trois domaines suivant¹⁷

Les matériaux conducteurs avec $1 < \sigma_{RT} < 10^6$ dont font partie des métaux comme le cuivre, le mercure, les métaux précieux...

Les matériaux semi-conducteurs avec $10^{-8} < \sigma_{RT} < 1$ dont le silicium et le germanium sont des exemples typiques

Les matériaux isolants avec $\sigma_{RT} < 10^{-8}$ comprenant par exemple le soufre et le téflon.

II.5.2. Evolution de la conductivité en fonction de la température

La conductivité électrique mesurée à température ambiante n'est pas suffisante pour caractériser un matériau. En effet, une autre notion importante concerne l'évolution de cette dernière avec la température¹⁸. De façon générale, deux cas sont observés :

II.5.2.1. Le comportement métallique

La conductivité augmente par l'abaissement de la température, le matériau dans ce cas possède un comportement métallique par analogie avec les métaux comme le cuivre (Figure II.4).

¹⁷ D. O. Cowan, F.M. Wlygul, *Chen.eng News*. **1986**, 64, 28.

¹⁸ S. Miller, *Annals New York*, Academy of sciences, **1978**, 313, 25.

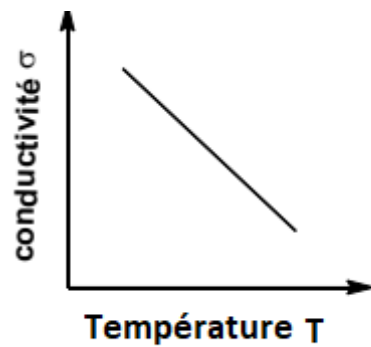


Figure II.4 : *Le comportement métallique du matériau.*

II.5.2.2. Le comportement semi-conducteur :

La conductivité décroît avec la température, le matériau présente alors un caractère semi-conducteur (Figure II.5).

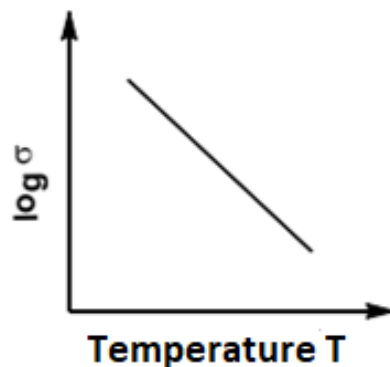


Figure II.5: *Le comportement du matériau semi- conducteur.*

II.6. Le principe de dopage :

On parle de dopage de polymères, par analogie avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques classiques, même si, le processus chimique et le phénomène physique engendré sont très différents. Le principe du dopage des semi conducteurs classiques consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau par substitution des atomes d'origine.

Du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme de bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n ou p revient à introduire dans le bas de la bande de conduction ou le haut de la bande de valence un électron ou un trou délocalisé¹⁹.

Le dopage des polymères conducteurs est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère qui peut être effectué soit par voie électrochimique, soit par exposition à des gaz, soit en solution contenant des espèces oxydantes (type p) ou réductrices (type n). L'apparition de ces charges supplémentaires casse la structure répétitive de la molécule et introduit localement une déformation du réseau. Donc, le schéma de bandes n'est pas rigide¹. Du fait de la déformation du réseau, des états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont profondément modifiés. Ils sont déplacés et apparaissent comme des états localisés dans le gap (Figure II-6). Parallèlement, le nombre d'états qui restent dans la bande de valence et dans la bande de conduction diminue brusquement. Pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué, la neutralité du système est assurée par l'insertion d'un contre ion au voisinage de la chaîne. Contrairement au dopage des semi-conducteurs classiques, celui-ci est réversible et facilement contrôlable.

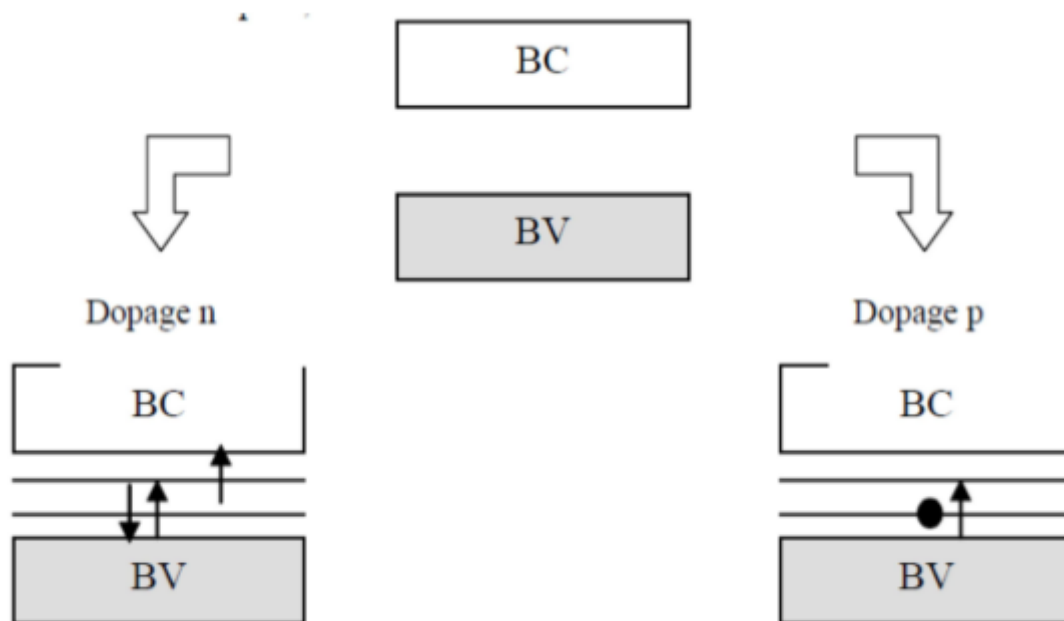


Figure II.6 : Le dopage des polymères conducteurs.

Les espèces introduites (porteurs de charge) permettent d'assurer le transport électronique dans ces matériaux. En fonction du dopant et du taux de dopage, on peut observer une transition isolant-conducteur voire dans certains cas isolant-métal

¹⁹ Q. Bricaud, *nouveaux polymères π conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire*, thèse de Doctorat, université d'Angers, 2008.

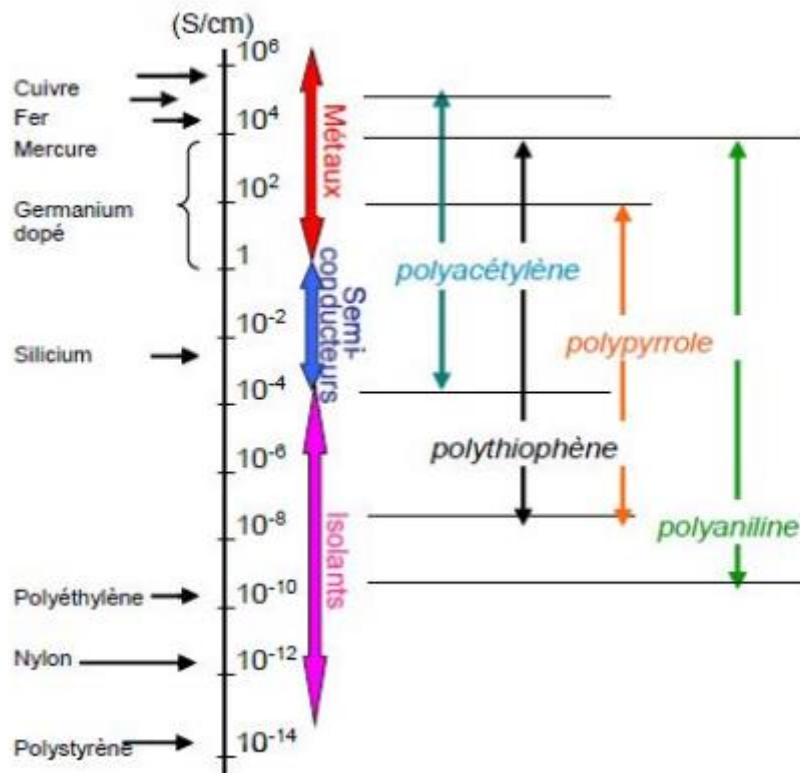


Figure II.7: L'échelle de la conductivité de divers polymères.

L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge et communément appelle dopage. Il existe deux grands types de dopage :

Le dopage p : fait intervenir un défaut électronique positif dans la chaîne principale (forme oxydée du polymère).

Le dopage n : fait intervenir un défaut électronique négatif (forme réduit du polymère). Par exemple, lorsqu' on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation appelé polaron positif. Si l'on poursuit l'oxydation à un degré supérieur, il sera possible de forme un dication appelé dépolaron positif, il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas ; il y aura alors formation successive d'un polaron et dipolaron négatif. Le taux maximale de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, du celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants. Dans la matrice du polymère. Ainsi, les électrons ou les charges positives fournies à la chaîne principale sont responsables de la conductivité électrique des complexes formés.

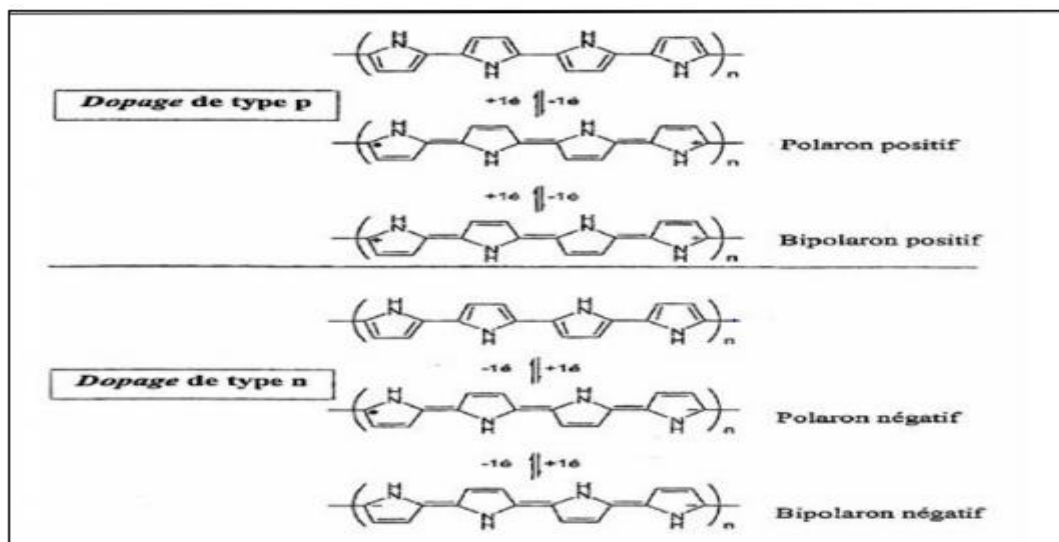


Figure II.8: La présentation du dopage type P et type n.

II.7. L'origine de la conductivité dans les matériaux organiques

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas de la Liaison π , la plus basse énergie π est dite liante, formant la bande de valence : HOMO (Highes tOccupied Molecular Orbital), alors que la plus haute π^* est dite anti-liante, formant la bande de conduction : LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ce band gap confère le caractère semi-conducteur.

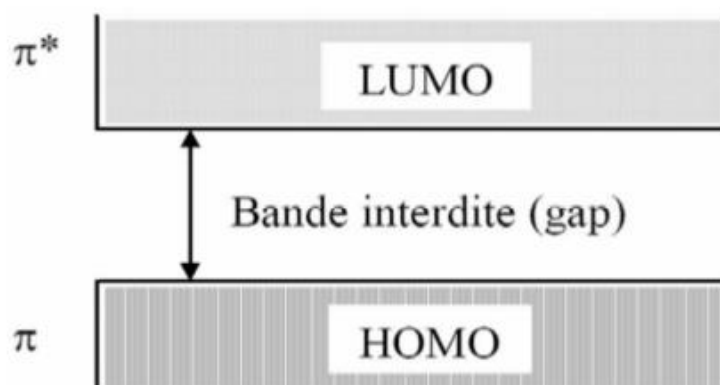


Figure II.9 : La structure de bandes dans les matériaux organiques.

Le caractère semi-conducteur d'un matériau organique est dû aussi à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance de liaison carbone simple (σ) et double ($\sigma + \pi$). Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des exemples de ce type de semi-conducteur. Comparativement aux matériaux conducteurs classiques, les

polymères conducteurs ont une grande résistance. Pour augmenter leur conductivité électrique, on peut les dopés par des métaux conducteurs.²⁰

La bande interdite des polymères conjugué est généralement assez large : de l'ordre de 2,7 eV, pour le PPV par exemple. Ces matériaux sont donc isolants. Cependant, un polymère peut devenir semi-conducteur ou conducteur grâce à l'introduction de charges par dopage qui provoque un excès ou un déficit peut être de type p ou n .²¹

Un semi conducteur, a pour la première fois montré que les matériaux organiques pouvaient posséder des propriétés de conduction. Ensuite, Cowan et Coll[24]. découvrirent en 1973 le premier "métal organique" de type complexe à transfert de charge (CTC) : (TTF)(TCNQ) (TTF = tétrathiafulvalène²², TCNQ = tétracyanoquinodiméthane²³) qui présente une conductivité électrique ($\sigma_{300K} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$, $\sigma_{60K} = 104 \text{ S.cm}^{-1}$) comparable à celle des métaux (Cu : $\sigma_{300K} = 6 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$). Malheureusement ce métal organique subit une transition métal-isolant en dessous de 58K. Celle-ci est due à une distorsion structurale connue sous le nom de "transition de Peierls"²⁴, rencontrée dans les systèmes monodimensionnels.

Ce matériau eut un important retentissement et ouvrit de nouvelles perspectives dans le but d'améliorer et de mieux comprendre les propriétés conductrices que peuvent révéler les matériaux organiques.

Par la suite, plusieurs complexes de transfert de charge dérivés du TTF ou du TCNQ .

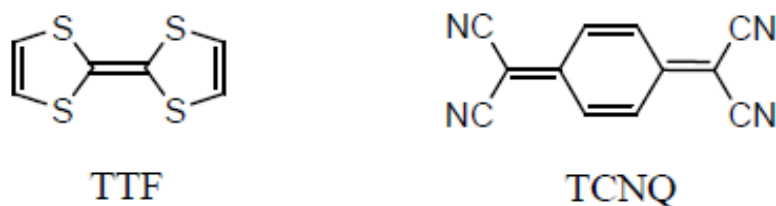


Figure II .10: La structure de premier métal organique synthétisé « TTF- TCNQ »

²⁰ <http://www.questmachine.org/Articles/articlequestmachine.php?a=1352>.

²¹ R. Friend, *Polymer diodes, Physics world june* (), <http://www.cdtltd.co.uk>, **1999**.

²² a) R. Mayer, B. Gebhardt, *Chem. Ber*, 97, 1298 ,**1964** b) H. Prinzbach, H. Berger, A. Luttringhans, *Angrew. Chem*, 77, 453, **1965**.

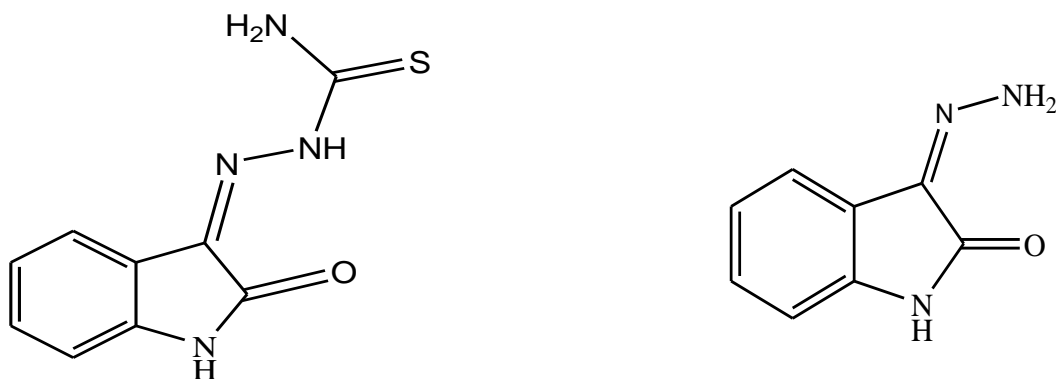
²³ D.S. Acker, W.R. Hether, *J. Am. Chem. Soc*, 84, 3370,**1962**.

²⁴ L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun*12, 1125, **1973**.

Le tétrathiafulvalène (TTF) et le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) est le premier métal organique synthétisé.

II.8. Notre matériau de choix est l'isatine

Un travail antérieur est effectué l'année passé (2018/2019) sur les matériaux organiques : il s'agit des dérivés 1 et 2 de l'isatine.



Dérivé 1 : *Isatine-thiosemicarbazone*

Dérivé 2 : *Isatine -3-hydrazone*

Figure II.11 : *Les structures de matériaux synthétisés l'année 18-19*

Le spectre d'excitation dans l'UV-visible permet de déterminer ce que nous appelons gap optique. La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde permet de déterminer la nature de la transition électronique dans les semi-conducteurs polycristallins, en utilisant la représentation de Tauc.

Le gap est déterminé à partir des (figures II-12), soit 2.64 eV pour l'isatine hydrazone et 2.94 eV pour l'isatine thiosemicarbazone, selon la littérature le gap de certains matériaux organiques est aux alentours 2.5–2.7 eV.²⁵

²⁵ D. Sek, M. Grucela-Zajac, M. Krompiec, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, *Spectro chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 175, **2017**, 24–35.

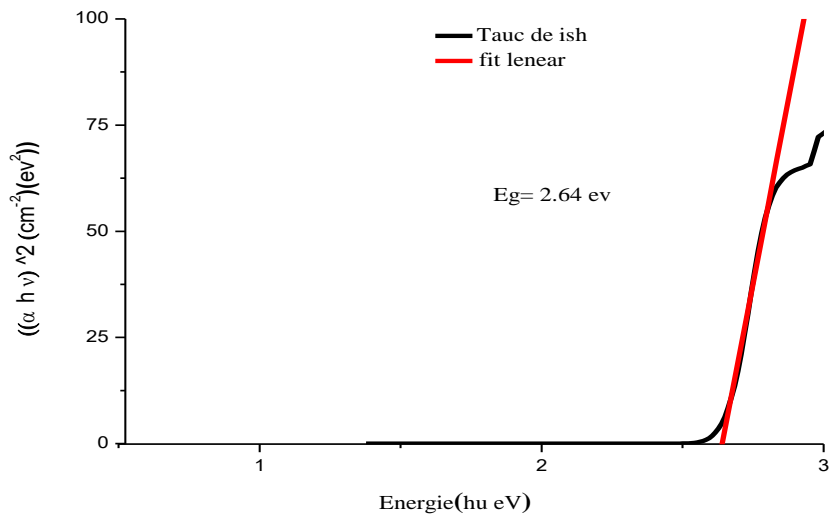


Figure II.12- a : Le tracé de Tauc : $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv de l'isatin-3-hydrazone.

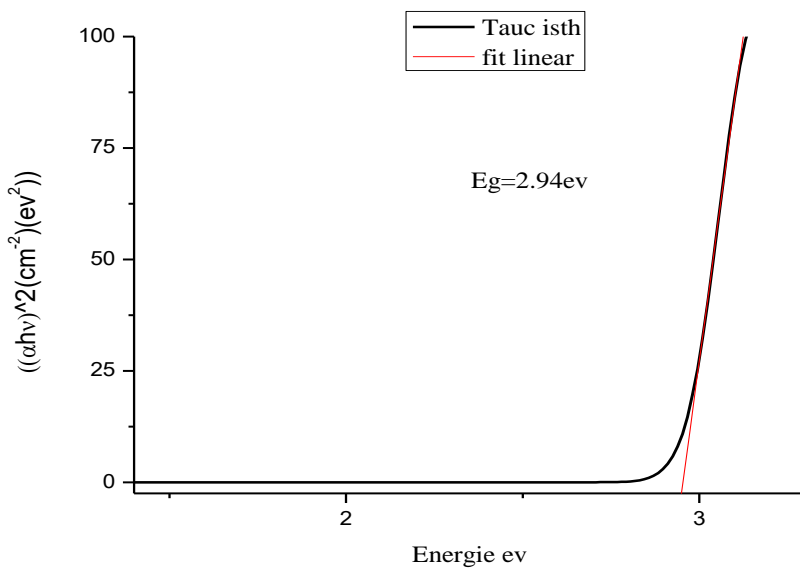


Figure II.12- b : Le tracé de Tauc : $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv de l'isatinethio semicarbazone.

Ces résultats nous ont incités à développer encore un matériau dérivé de l'isatine qui fait l'objet du 3^{ème} chapitre. Un aperçu sur l'intérêt de l'isatine est nécessaire.

II.8.1. Définition :

L'isatine ou indol-2,3-dione est un composé organique qui se compose d'un cycle aromatique et d'un hétérocycle azoté à cinq chaînons et deux carbonyles à la position C-2, C-3, (figure II.13), il a été découvert en 1840 par Erdmann et Laurent. ²⁶

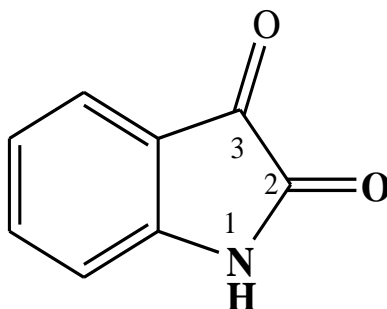


Figure II.13: La structure de l'isatine (1H-indole-2, 3-dione).

II.8.2. Activités des dérivés d'isatine dans la littérature

Les dérivés de l'isatine présentent un large spectre d'activité en raison de leurs propriétés chimio-thérapeutiques, pharmacologiques et biologiques^{27,28} Ces derniers sont connus comme antiviraux, anti-inflammatoires, antibactérienne et anti tuberculose.

II.8.2.1. Activité antivirale :

Teitz et coll ont montré l'activité antivirale du composé suivant :

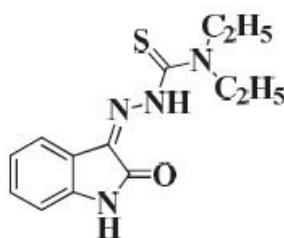


Figure II.14 : La molécule a une activité antivirale.

²⁶ P. Dematos, C. Bacani, W. Vilegas, E. Aparecida, *Mutation Research*, 719, **2011**, 47-50.

²⁷ P. Pakravan, S. Kashanian, M. M. Khodaei, *Pharmacological Reports*, 65, **2013**, 313-335.

²⁸ F.j. Harding, *Pharmacological Reports*, 65; **2013**; 313-335.

II.8.2.2. Activité anti-inflammatoire :

Sharaf ²⁹ a présenté l'activité anti-inflammatoire du composé présenté dans la figure suivante :

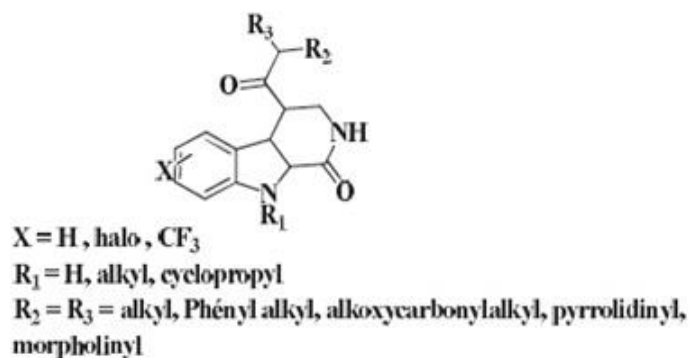


Figure II.15 : La molécule a une activité anti-inflammatoire.

II.8.2.3. Activité. antibactérienne :

Varma et Nobles ³⁰ ont découvert que certains dérivés d'isatine présentent des propriétés antifongiques et antimicrobiennes, (figure II.16).

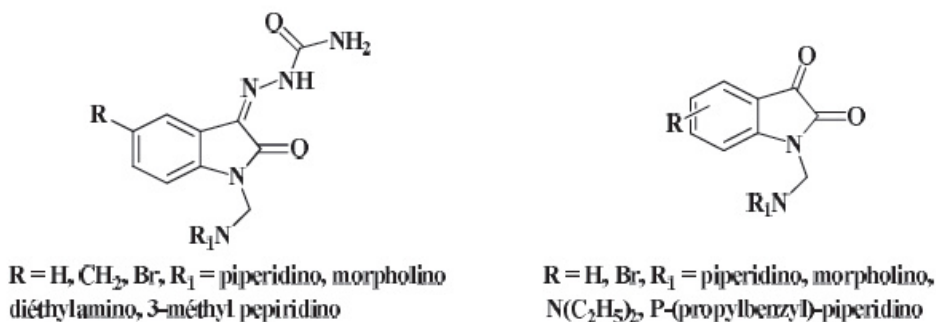


Figure II.16: Les molécules ont une activité antibactérienne.

II.8.2.4. Activité Anti-tuberculose :

Varma et Pendeya³¹ ont synthétisé des dérivés d'isatine ayant une activité anti-tuberculose remarquable (Figure II.17).

²⁹ S. K. Bhattacharya, A. Chakraborti, Indian. J. Exp. Biol., 36; **1998**; 118.

³⁰ O. A. Sharaf, Bull. Fac. Pharm., 35; **1997**; p 79.

³¹ R. S. Varma, W.L. Nobles, J. Med. Chem., 10; **1967**; 510.

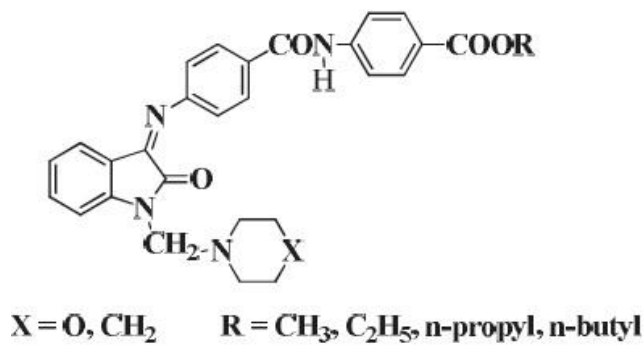


Figure II.17 : La molécule a une activité anti-tuberculose.

II.8.2.5. Réactivités

L'isatine possède trois sites d'attaque, il peut donc subir une N-alkylation, N-acylation, une substitution électrophile aromatique du cycle benzénique et une substitution nucléophile en C-3 (Figure II.18).³²

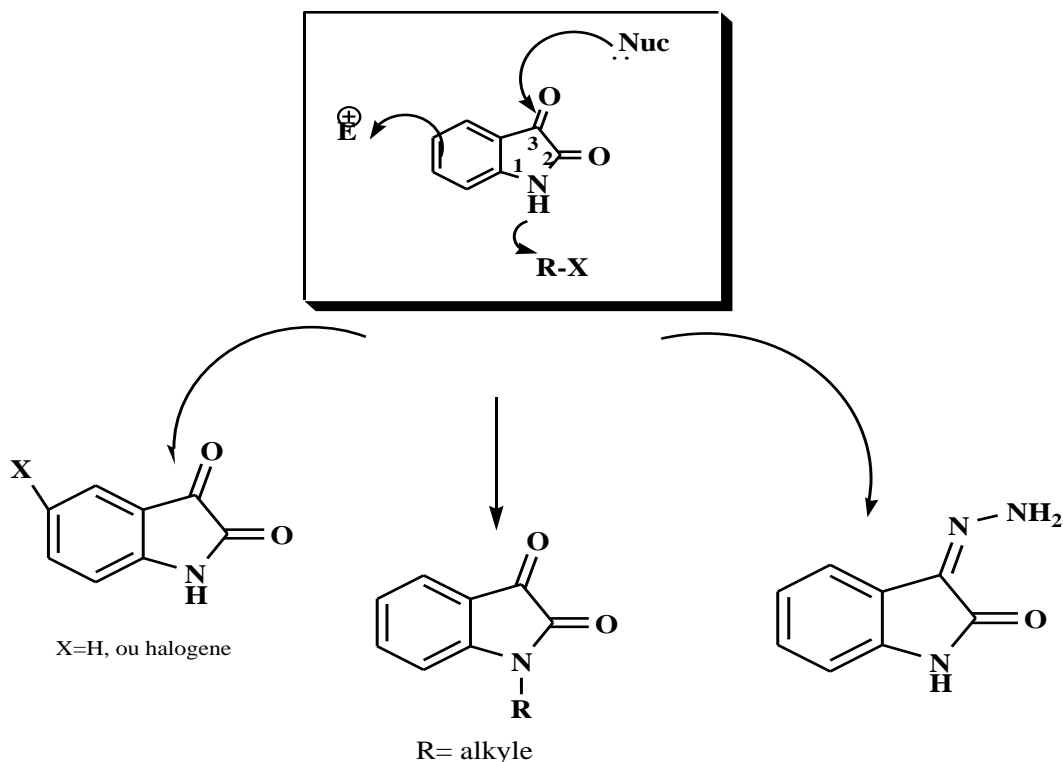


Figure II.18: La réactivité de l'isatine.

³² S. Rehn. Mémoire de thèse de doctorat, *Synthesis of indole and oxindole derivatives incorporating pyrrolidino, pyrrolo or imidazolomoieties*, 2004.

Vu l'intérêt que porte le motif isatine nous envisageons de synthétiser un matériau organique comportant deux motifs d'isatine. Et étudier ainsi ses propriétés telles que la conductivité électrique, la permittivité diélectrique et les propriétés optiques pour une éventuelle application dans le domaine des semi-conducteurs. (Figure II.19).

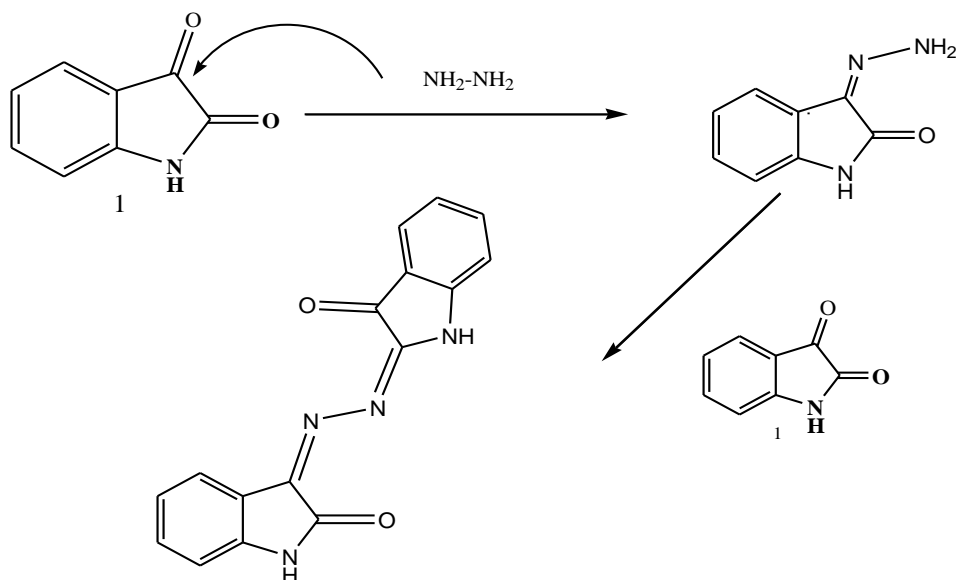


Figure II.19 : Notre objectif de synthèse.

Il est nécessaire de faire un rappel sur les différentes techniques de caractérisation utilisées à savoir la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR, la spectroscopie UV-Visible, et les mesures électriques.

II.9. Etude structurales :

La diffraction de rayons X est une technique primordiale et très puissante pour étudier la qualité structurale de notre matériau³³

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale très utilisées dans la science des matériaux. cette méthode ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallin) elle permet notamment de déterminer la structure cristalline des matériaux , d'en différencier les phases , mais aussi de déterminer certains paramètres , tels que l'orientation préférentielle des grains composant l'échantillon , la distance inter réticulaire

II.9.1. Principe de fonctionnement du diffractomètre :

Un diffractomètre est composé d'une source de rayon X ; d'un monochromateur, d'une platine goniométrique assurant le déplacement angulaire de l'échantillon et d'un détecteur associé à la chaîne de mesure figure. quand le faisceau de rayon X monochromatique est dirigé sur un matériau une partie de l'énergie est diffusée, c'est-à-dire qu'un rayonnement de

³³ H.Y. Hwang, S.W. Cheong, N.P. Ong, et B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 2041

même longueur d'onde que le rayonnement incident est émis dans des directions différentes de celles du faisceau primaire .ces rayonnements émis sont la source des informations à récolter sur le matériau en question.

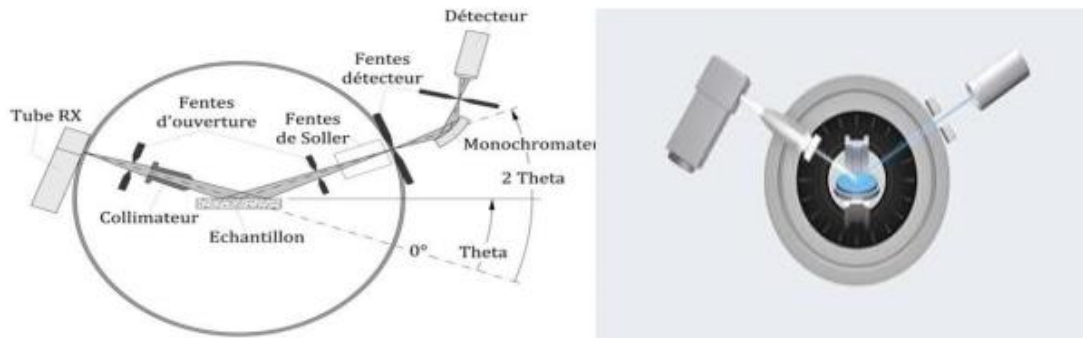


Figure II.20 : Schéma représentatif d'un diffractomètre classique.³⁴

Chaque atome va alors être la source d'un rayonnement diffusé. Toutes les sources sont cohérentes, donc susceptibles d'interférer. Le signal obtenu suivant une direction donnée sera la résultante des ondes émises par chaque atome. Si les atomes sont repartis irrégulièrement, comme dans le cas des couches amorphes, l'accord de phase entre les ondes diffusées ne peut être réalisé que partiellement. Au contraire, la régularité des dispositions des atomes dans les cristaux fait que cette condition d'accord peut être effective, d'où la possibilité d'obtenir les phénomènes de diffraction intenses avec les cristaux les ondes diffractées en phase donnent les amplitudes constructives des ondes détectables par le détecteur de l'appareil.

L'état cristallin est caractérisé par une distribution périodique des atomes que l'on peut grouper en famille de plans réticulaires comme le montre la figure II.21.

³⁴ M. ALJERF, *Propriété Mécaniques des Verres Métalliques ; Mise en Forme et Applications*, Thèse de doctorat, Univ de Grenoble, 2011.

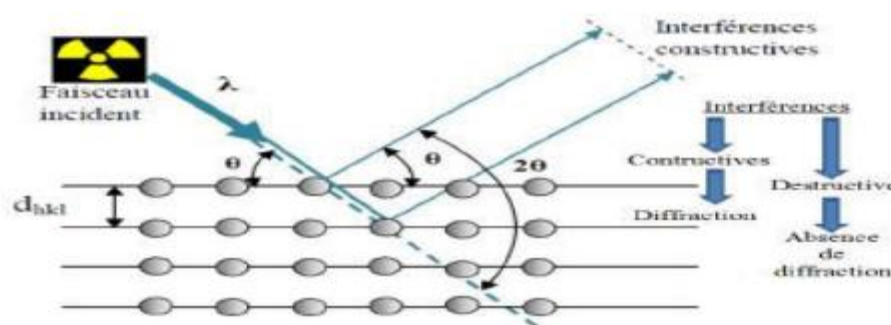


Figure II.21: Schéma de diffraction de Bragg³⁵

Le principe du fonctionnement du diffractomètre est basé sur la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots \dots \dots$$

II.2

Avec n = ordre de réflexion, λ = longueur d'onde du rayonnement incident, d =distance inter-réticulaire et θ = angle d'incidence. La distance réticulaire séparent les plans définis par les indices de Miller (h,k,l), dans notre cas on a un système monoclinique donc les paramètres de la maille et la distance entre les plans réticulaires sont reliés par cette expression.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right) \dots \dots \dots$$

II.3

II.10. Etudes optiques :

Les méthodes spectroscopiques présentent l'avantage, sur l'autre méthode, d'être simples et surtout non destructives. De plus, elles permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. En effet, de simples mesures de transmittance dans la fenêtre visible permettent de déterminer l'énergie de gap, l'indication sur la nature des liaisons chimiques au sein du matériau.

II .10.1. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR :

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes

³⁵ A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004

d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules. En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400 disponible au Laboratoire de Génie Physique - U. Tiaret, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$.



Figure II.22: Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.

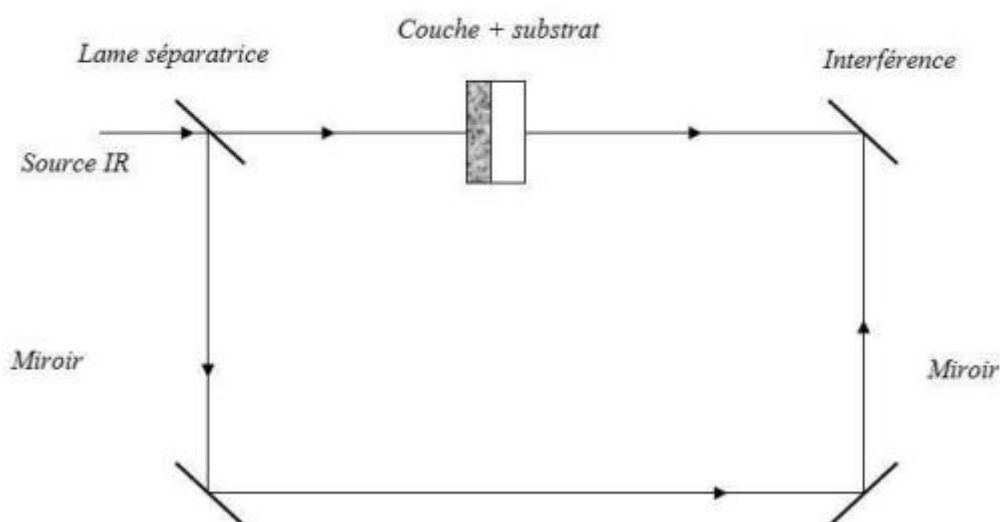


Figure II.23: Représentation schématique du spectrophotomètre FTIR.

II.10.2. La spectroscopie UV-VIS :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron (d'un atome ou d'une molécule) par une onde électromagnétique. Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite et les indices optiques. Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC) présenté sur le schéma de la figure (II.24), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure (II.25).



Figure II.24 : Schéma de spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC)

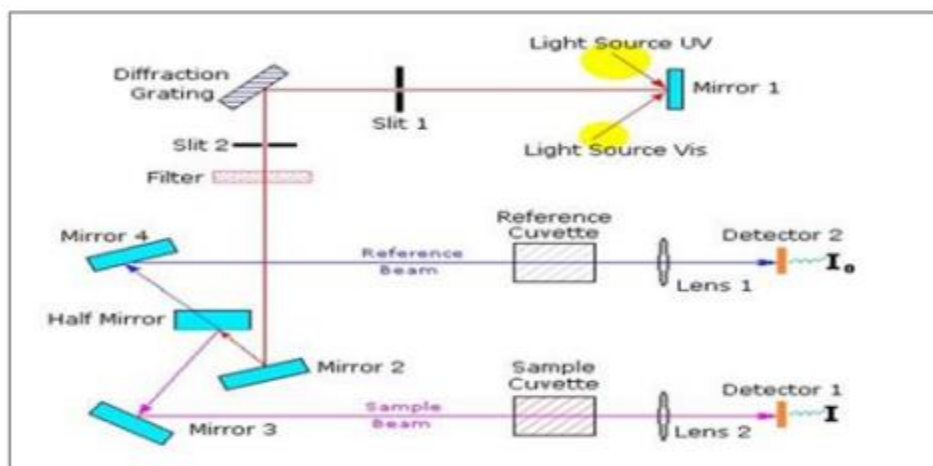


Figure II.25 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

II.11. Les mesures électriques.

Les mesures électriques sont effectuées par la méthode. Cette méthode consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'échantillon étudié dans une gamme de fréquences (ou de températures) aussi large que possible³⁶. Par l'intermédiaire du courant qui en résulte, on étudie le comportement électrique des échantillons synthétisés.³⁷ Pour cela, les mesures électriques ont été effectuées, au Laboratoire de Synthèse et Catalyse, à l'aide d'un dispositif utilisé est de marque GWInstek 821-LCR-Meter (Figure II.26). Les mesures sont effectués en fonction de la température à des fréquences fixes. Les échantillons étaient préparés sous forme cylindrique (pastilles de 13 mm de diamètre), avec une épaisseur de 1.5 mm.

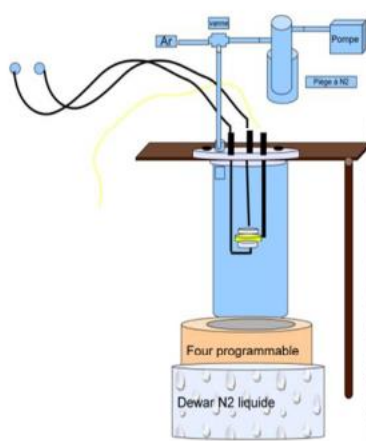


Figure II.26: Schéma simplifié pour la mesure de la conductivité électrique.

³⁶ A.Cirera, A.Cornet, J.R.Morante, Sensors and ActuatorsB, **2001**.

³⁷ J.H. Slayers R ecl, *Trav.chem*, **1960**, 79.109.

Chapitre III

Partie Expérimentale

III.1. Introduction :

L'isatine et ses dérivés sont des produits doués d'un grand potentiel thérapeutique, pour cela nous nous sommes intéressés au dérivé : (Hydrazine-1,2-diylidene) diindolin-2-one afin d'étudier ces propriétés physiques et chimiques et faire une étude comparative.

III.2. Stratégie de synthèse :

Pour aboutir à notre matériau, nous avons utilisé une réaction de condensation entre l'isatine et l'isatine-3-hydrazone (Figure III.1)

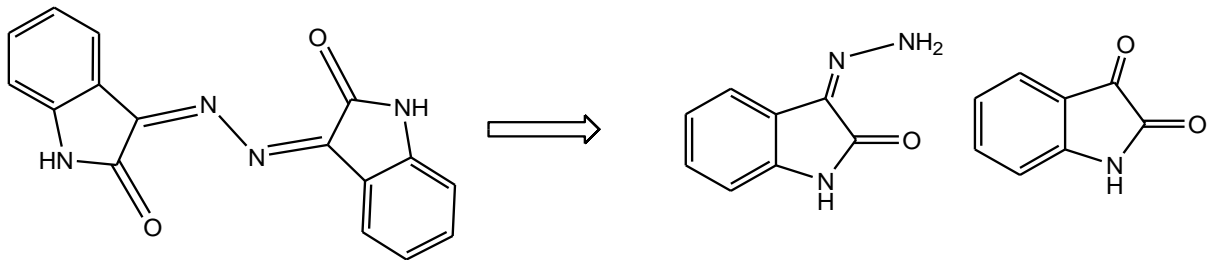


Figure III.1 : Le schéma retro synthétique de notre matériau.

III.3. Synthèse des matériaux :

III.3.1. Synthèse du dérivé isatine-3-hydrazone :

A une solution de 0.5g d'isatine dans 20 ml méthanol, on ajoute 2 ml de l'hydrazine. L'ensemble est porté à reflux pendant 5 heures. Après filtration et recristallisation dans le méthanol, la poudre jaune est obtenue avec un rendement de 88% (Figure III. 2)³⁸.

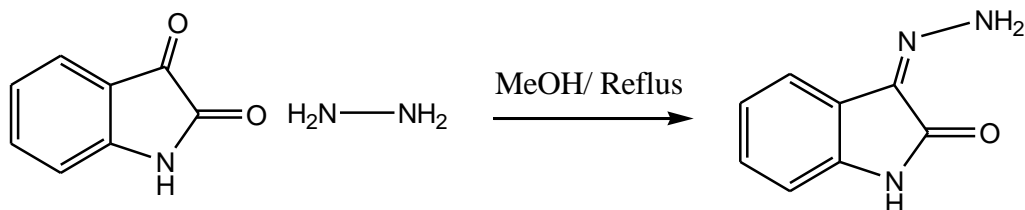


Figure III. 2 : La synthèse du dérivé isatine -3-hydrazone.

³⁸ S. K Sridhakar, A. Ramesh, Biol. Pharm. Bull. 2001. 24 (10) 1149-1152.

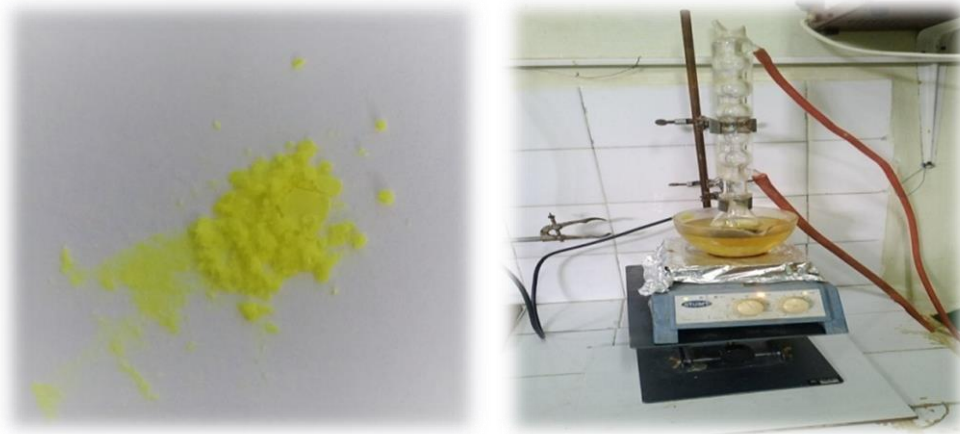


Figure III. 3 : *Le montage de reflux d'isatine -3-hydrazone*

III.3.2. Synthèse du dérivé (Hydrazine-1,2-diylidene) diindolin-2-one (notre matériau d'étude)

0.11g d'isatine sont dissoutes dans le minimum de ETOH, 0.12 g d'isatine 3-hydrazone sont additionnées avec quelques gouttes d'acide acétique à la solution. Le mélange est porté à reflux pendant 6 heures. Après filtration, le produit obtenu est une poudre rouge brique obtenue avec un rendement de 44%.

Nous nous sommes contentés des deux essais à reflux et un autre essai sous activation micro ondes puisque le rendement est faible.

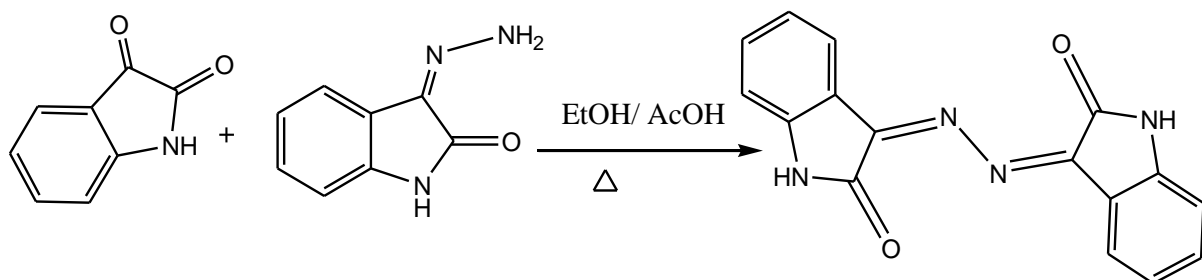


Figure III. 4: *La synthèse de dérivé (Hydrazine-1,2-diylidene) diindolin-2-one.*

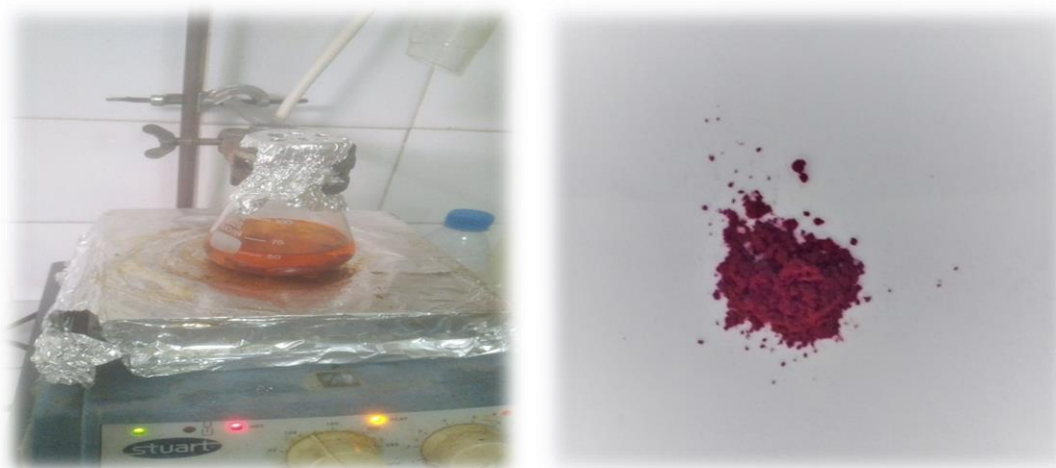


Figure III.5 : *Le montage de reflux (Hydrazine-1,2-diyldene) diindolin-2-one.*

Les produits obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

Composés Obtenus	Réactifs	solvant utilisé	R_{dt}	T_f	Aspect
Isatine-3-hydrazone	Hydrazine	Méthanol	0.73	255°C	Poudre jaune
Hydrazine-1,2- diylidene)diindolin-2-one	Isatine-3-hydrazone	Ethanol	0.44	260°C	Poudre rouge brique

Tableau III. 1 : *Les produits obtenus.*

III.4. Les caractéristiques du matériau

Les produits synthétisés sont analysés par les différentes méthodes de caractérisation.

III.4.1. Les caractéristiques par la diffraction des rayons X :

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre MiniFlex 600 ($I = 15\text{mA}$, $V = 40\text{KV}$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Le balayage a été fait avec un pas de 0,05 entre 0° et 80°. On peut voir dans la figure III.6, l'existence de plusieurs pics de différentes intensités ce qui montre que l'échantillon est cristallin.

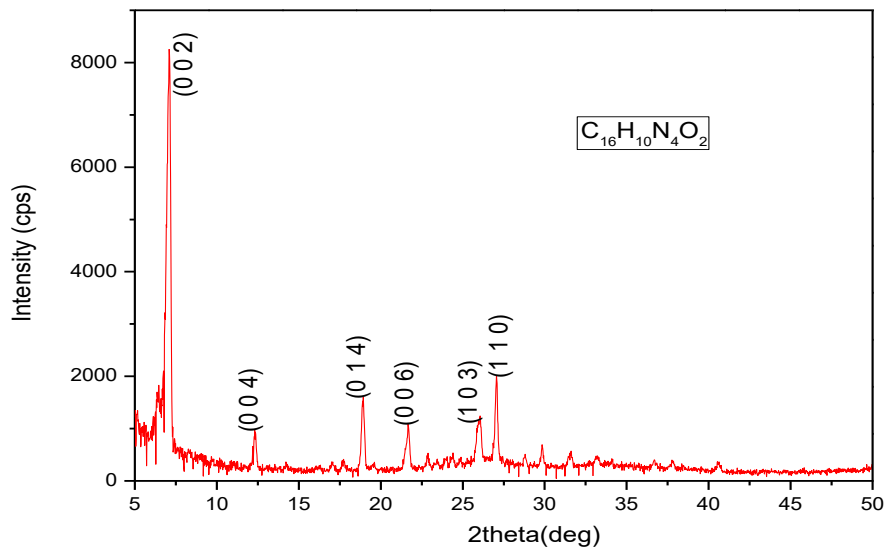


Figure III.6 : Le spectre de DRX de l'Hydrazine-1,2-diylidene)diindolin-2-one .

Les angles des réflexions de bragg observés ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau III.4, les raies ainsi indexées sont caractéristiques de la maille monoclinique ($a=3.72\text{Å}$, $b=6.26\text{Å}$, $c=26.5\text{Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.41^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) . Tableau III.2.

Echantillon	(hkl)	2θ	d (Å)	Paramètres de maille (Å)
Dimere	(002)	7.11 °	12.4 2	$a=3.72$ $b=6.26$ $c=26.5$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta =$ 94.41° $\gamma = 90^\circ$

Tableau III.2 : Les propriétés structurales de notre matériau.

$$D = \frac{0.9 \times 1.54}{0.0047 \times \cos(3.556^\circ)} = 295.92$$

$$D = 295.92 \text{ \AA}$$

III.4.2. Spectroscopie infrarouge:

Les caractéristiques IR du produit Hydrazine-1,2-diylidene) diindolin-2-one sont présentés sur (la figure III.7)

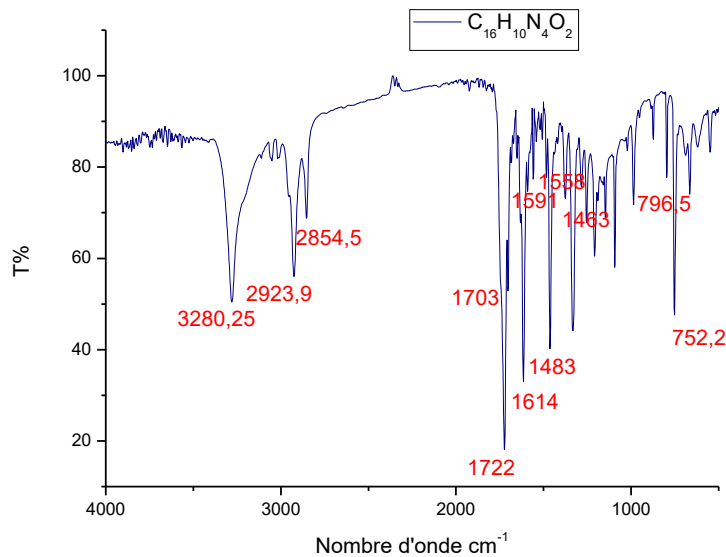


Figure III .7: Le spectre IR d' Hydrazine-1,2-diylidene)diindolin-2-one .

La bande vers 3280.7 cm⁻¹, confirme la présence de la liaison NH.

Les bandes vers 2923.9-2854.5 cm⁻¹, confirme la présence de la liaison CH₂.

La bande d'élongation à 1722.0cm⁻¹ et 1703.0 caractéristique de groupement C=O

La bande d'élongation à 1614.3cm⁻¹ caractéristique de groupement C=N.

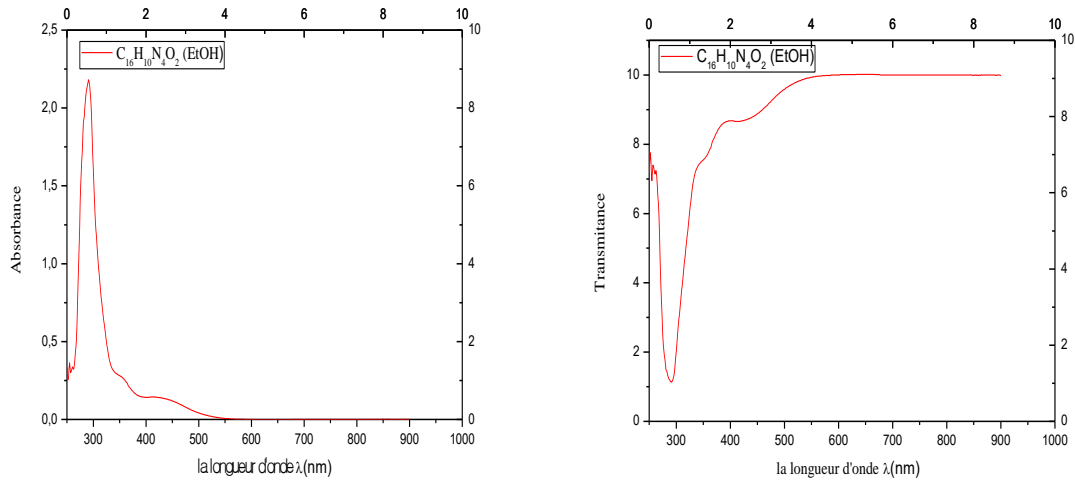
Des bandes variables dans la région de 1591.2, 1558.4 cm⁻¹1483.2 indiquent la présence de la liaison C=C aromatique.

La bande vers 1463.9 représente la bande de déformation dans le plan de la liaison C-H

Les bandes vers 796.5 et 752.2 représentent les bandes de déformation hors plan.

III.4.3. Etude par UV-visible :

L'étude des spectres UV obtenus des solutions préparées pour l'Hydrazine-1,2-diylidene) diindolin-2-one présente un pic maximal à 292.31 nm dans l'éthanol, le pic est bien apparent dans le spectre de transmittance. (Figure III.8).

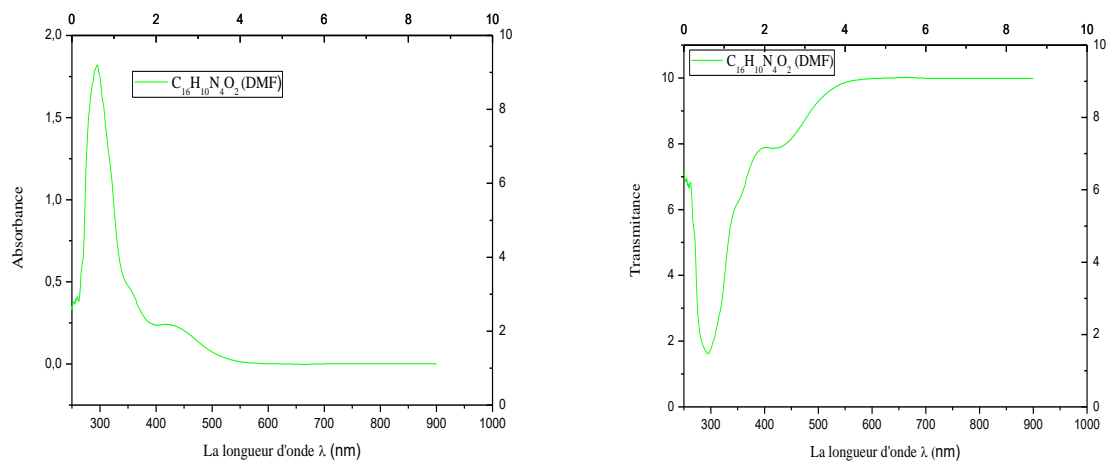


a- Le spectre d'absorption du matériau dans l'éthanol.

b- Le spectre de transmission dans l'éthanol

Figure III.8

D'autres solutions sont préparées par notre matériau dans le DMF, par étude UV-visible il apparait un pic à 294.19 nm. (Figure III.9).



a- Le spectre d'absorption du matériau dans le DMF

b- Le spectre de transmission du matériau

Figure III.9.

En utilisant la loi de **Beer Lambert** $A = \text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon l C \dots\dots\text{III.4}$

Ou A : l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

L : l'épaisseur de la cuve égale à 1 cm.

ϵ : coefficient d'absorption molaire.

C : la concentration de la solution mère égale à 10^{-3} mol / L, ³⁹

Nous avons calculé les coefficients d'extinction ϵ , le tableau suivant résume les valeurs des λ_{max} et ϵ de nos matériaux synthétisés.

Matériau <i>Hydrazine-1,2- diylidene)diindolin-2-one</i>	λ_{max} (nm)	Absorbance A max (%)	Coefficients d'extinction ϵ (mol L ⁻¹ cm ⁻¹)
Solution DMF	294.19	1.811	1811
Solution EtOH	248	2.167	2167

Tableau III.4 : Les valeurs de coefficient d'extinction.

³⁹ Aline Gratien, « spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécule clé atmosphérique » Université de Paris, 300, 2008

III.5. Détermination du gap optique :

La technique de la spectroscopie UV- visible est utilisée pour l'enregistrement des spectres de la transmittance optique et de l'absorbance optique des matériaux élaborés. L'exploitation du spectre d'absorbance permet de déduire le gap d'énergie des produits synthétisés. Cependant cette exploitation exige la variation de l'absorbance en fonction de l'énergie.

Théoriquement, l'énergie (E) d'une radiation est reliée à la longueur d'onde (λ) par l'expression : $E=h\nu$, avec $\nu = c/\lambda$. Sachant que :

h : constante de Planck égal à $6.626.10^{-34}$ (J.s)

c : célérité de la lumière près de 3.10^8 km/s

ν : fréquence et λ : longueur d'onde

Pou déduire l'énergie de gap Tauc à proposé l'expression suivante : $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$,

α : Coefficient d'absorption

A : est une constante,

E_g : énergie de gap

$n = 1/2$ (gap indirect) ou $n = 2$, (gap direct) (voir chapitre II.)

Sachant que $\alpha = 2.303$ (Abs/d), avec abs : absorbance, d : l'épaisseur de la cuve, en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, l'extrapolation de la partie linéaire du tracé donne la largeur de la bande interdite E_g ou le gap. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.10 et la figure III.11.

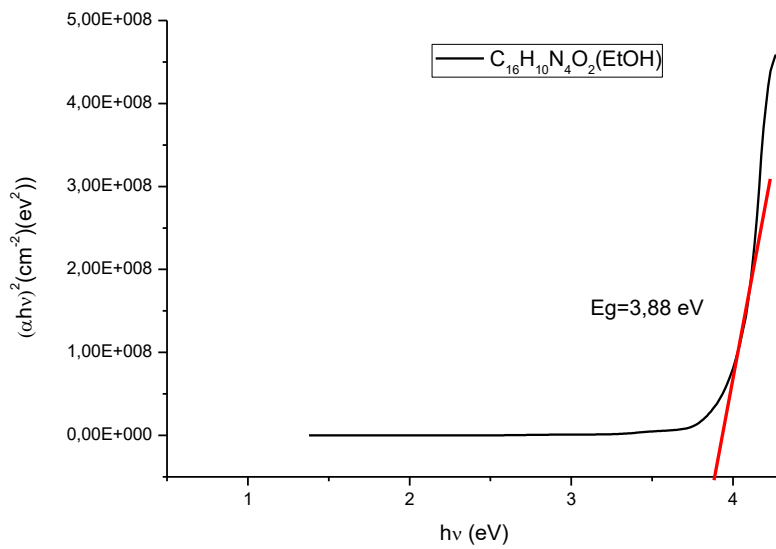


Figure III.10: Le tracé de Tauc du matériau synthétisé (solution dans l'éthanol).

D'après la figure III.10, le gap est estimé à 3.76 eV pour notre matériau en solution obtenue dans l'éthanol.

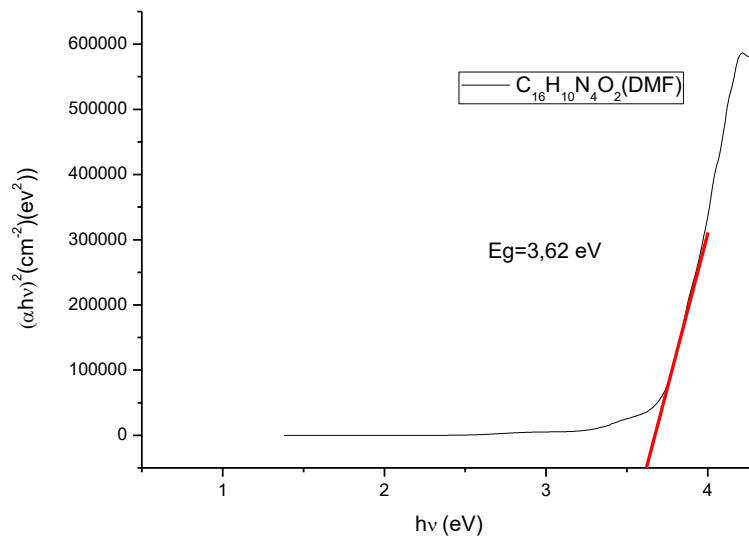


Figure III.11: Le tracé de Tauc du matériau synthétisé (solution dans le DMF).

D'après la figure III.11, le gap est estimé à 3.62 eV pour notre matériau en solution obtenue dans le DMF.

Nous constatons que ces valeurs obtenus du gap concordent avec ceux de la littérature.⁴⁰

III.6. Les mesures électriques du matériau :

Dans le but de tester l'effet du champ électrique sur nos matériaux, pour calculer les paramètres électriques des matériaux, nous avons mesuré les conductivités électriques en fonction de la température par les mesures diélectriques.

III.6.1. Mesure de la conductivité :

Des mesures ont été effectuées sur nos échantillons par un dispositif utilisé dans les mesures de la spectroscopie diélectrique (**INSTEK-LCR821**), fonctionnant dans une gamme de température à 400°C avec une précision de 0.01°C et à des fréquences s'étalant de 12 HZ à 250 KHZ la tension maximale appliquée est de 3V.

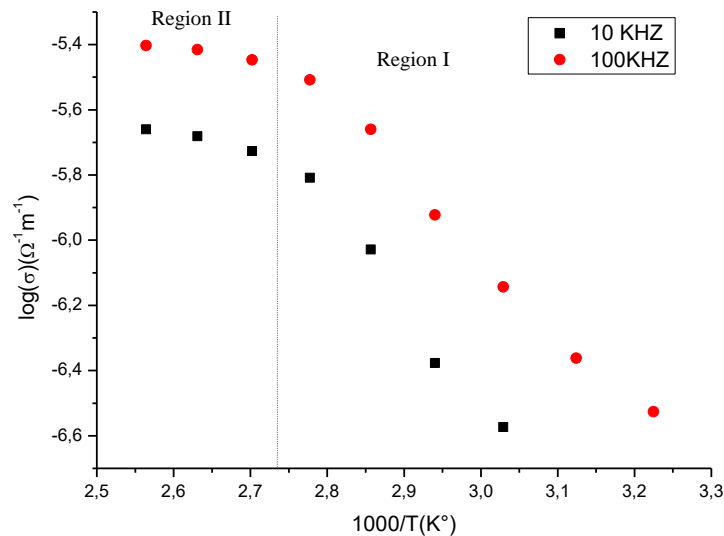


Figure III .12: La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour deux fréquences du matériau synthétisé

La figure III.12 représente respectivement la variation de conductivité $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température pour deux fréquences différentes fréquences : 10 KHz, 100 KHz .

⁴⁰ F. Yakuphanoglu, A.O. Gorgulu, and A. Cukurovali, *Phys B*, **2004**,353, 223–229

Il existe deux régions (Figure III .12) la première où la conductivité reste presque constante (région II) la deuxième où la conductivité augmente avec la température (région I)

Donc nous pouvons conclure que le type de conduction suit la loi d'Arrhenius.

$$"\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / K_B T)" \dots\dots\dots \text{III.5}$$

Où σ_0 = Constante.

E_a = L'énergie d'activation.

K_B = Constante de Boltz-mann égal à $1.38.10^{-23} \text{JK}^{-1}$

T = La température (K°)

Nous avons calculé l'énergie d'activation de la région I de notre produit synthétisé à partir de la pente de Log σ et avec la comparaison entre la relation d'Arrhenius on trouve que l'énergie d'activation E_a égal à 0.226 eV et la conductivité σ égal à $5.96.10^{-3} (\Omega^{-1} \text{m}^{-1})$

Produits	Fréquence	$\sigma (\Omega^{-1} \text{m}^{-1})$	E_a (eV)
Matériau	100 KHz	$5.96.10^{-3}$	0.226

Tableau III.5: Les propriétés électriques de notre matériau.

III.6.2. Mesure de la permittivité:

Les mesures de la permittivité ont été effectuées sur nos échantillons par le même dispositif de la spectroscopie diélectrique (**INSTEK-LCR821**).

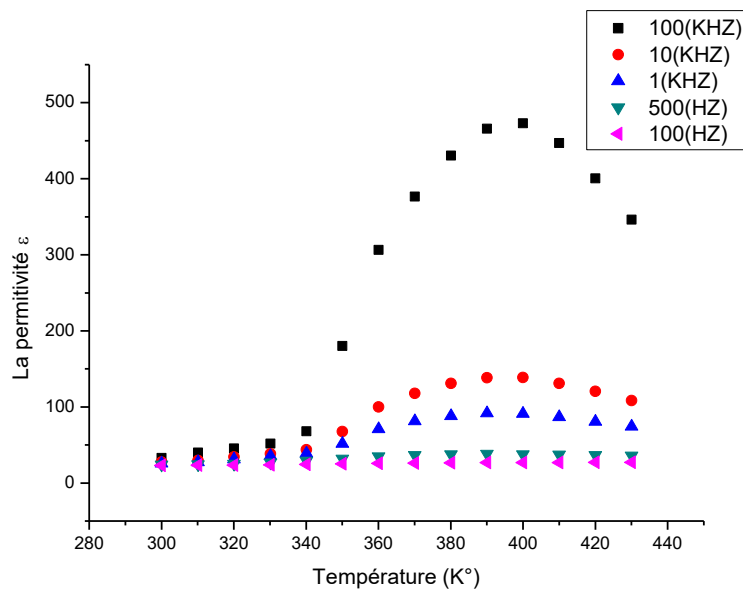


Figure III.13-a : La variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température.

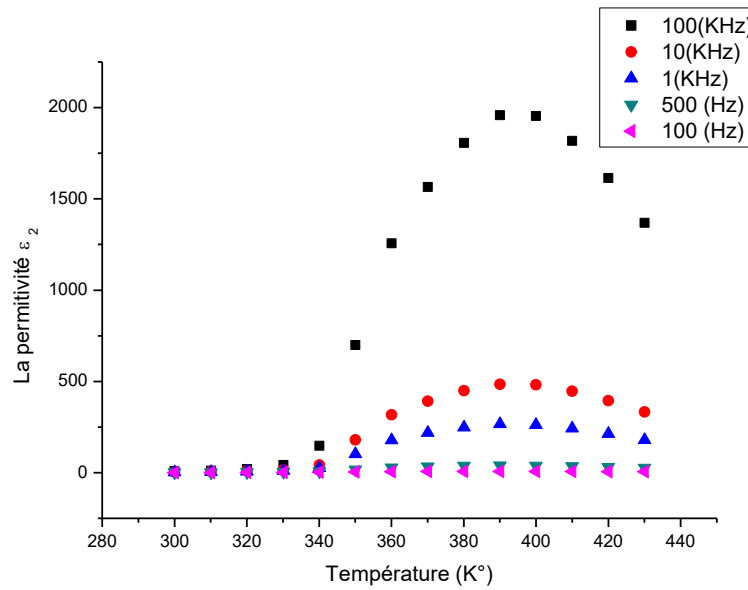


Figure III.13-b : La variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température.

A partir des deux figures (III.13-a) et (II.13-b) respectivement du notre matériau Hydrazine-1,2-diylidene) diindolin-2-one, nous remarquons une augmentation importante de la permittivité réelle (ϵ_1), et imaginaire (ϵ_2) pour une fréquence de 100 KHz et moins importante pour les fréquences 10 KHz, 1 KHz, 100 KHz, Et presque nulle pour les fréquences 500Hz, 100Hz avant la température de fusion. Cette augmentation est associée à l'apparition d'un phénomène de conduction dans le matériau.

Vu ce résultat nous avons préparé des couches minces.

III.7. Elaboration des couches minces :

Le dépôt des couches minces a été réalisé grâce à un dispositif utilisé au laboratoire de génie physique, présenté sur la figure (III.14).

- Pression, Humidité atmosphérique (40%)
- Température ambiante.
- Vitesse $V=50\text{mm/min}$.
- Temps de trempage : $t= 2 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$
- Temps de suspension : $t=5 \text{ min}$.
- Dépôt : 10 fois
- Substrat : Verre en pyrex et en Silicium (pour l'infrarouge).



Figure III.14 : *Le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt « Dip-coating ».*

a) Le principe :

Le principe du dip coating est assez simple. Il repose sur l'immersion d'un substrat dans une solution, (EtOH), ensuite le substrat est retiré à vitesse constante ce qui permet de déposer sur les deux côtés du substrat une fine couche de solution.

b) La préparation de la solution de trempage :

Dans notre cas, la solution est préparée par ajout de 500 mg dans 20 ml d'éthanol. Le mélange est mis sous agitation pendant 2 heures.

c) Le choix du substrat :

Les substrats sont des lames rectangulaires d'environ 70mm X 25mm, de 1 mm d'épaisseur.

d) La préparation des substrats :

- ♣ Rinçage à l'acétone. 15 minutes.
- ♣ Rinçage à l'éthanol 15 minutes.
- ♣ Bain ultrason avec eau distillé pendant 15 minutes.
- ♣ Séchage à l'abri de la poussière

e) Les étapes de formation d'une couche mince :

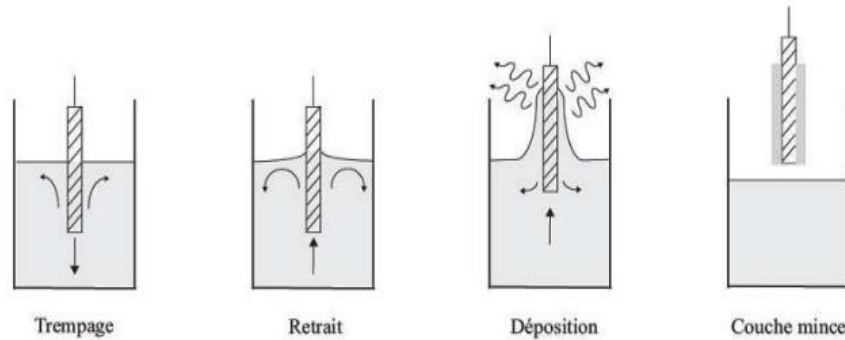
Les plaques de verre en Pyrex

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette (étape1) et descend à une vitesse constante (50mm/min) ; une fois le substrat immergé dans la solution (étape 2), le substrat est laissé pendant 2 minutes (temps de trempage) dans la solution (étape3). Ce dernier est remonté à une vitesse constante (étape 4).

Ensuite l'immobiliser pendant 5 minutes à l'air libre pour évaporer le solvant EtOH (étape 5). Le dépôt est répété 10 fois pour former une bonne couche sur le substrat en verre.

La même procédure est suivie pour un temps de trempage de 5 minutes.

Après cette opération, nous avons séché nos couches minces pendant 30 minutes à pression atmosphérique, à de 100°C.



III.15 : Les différentes étapes de dépôt.⁴¹

Plaques de silicium :

Les plaques de silicium sont plongées puis tirées une seule fois dans la solution préparée afin d'obtenir un dépôt monocouche. Une fois le substrat est immergé, on le laisse pendant 2 min se stabiliser à la surface du liquide et on le remonte à une vitesse constante. On laisse le substrat pendant 5 min hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants la même procédure est répétée pour un temps d'immersion de 5 min. les films de silicium, étaient séchés à 100°C pendant 15 min.

III.7.1 Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :

Nos couches préparées sont caractérisées par les deux techniques : IR et UV-visible

III.7.1.1. Spectroscopie infrarouge

La figure III.16 représente le spectre IR des couches minces déposées sur silicium trempées durant 2 mn.

⁴¹ C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. J. Non Cryst. Sol., 147,424-436 ,1992.

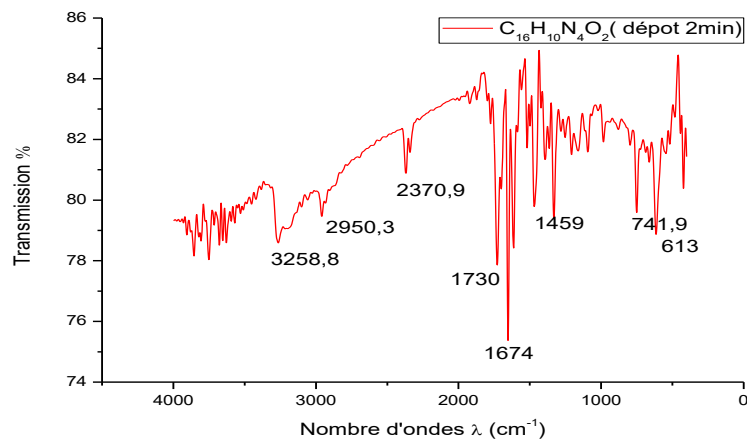


Figure III.16: *Spectre IR des couches (dépôt 2 min)*

Le spectre présente plusieurs bandes caractéristiques de notre matériau. Par analogie avec le spectre des poudres, on trouve les différentes bandes de valence.

- La bande vers 3280.7 cm^{-1} , confirme la présence de la liaison NH.
- Les bandes vers $2370.9\text{-}2950.3 \text{ cm}^{-1}$, confirme la présence de la liaison CH aromatique.
- La bande d'élongation à 1730 caractéristique de groupement C=O
- La bande d'élongation à $1674\text{-}1459 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de groupement C=N.
- Les bandes vers 741.5 et 613 représentent les bandes de déformation hors plan.

La figure III.17 présente le spectre IR des couches minces déposées sur silicium trompées durant 5mn.

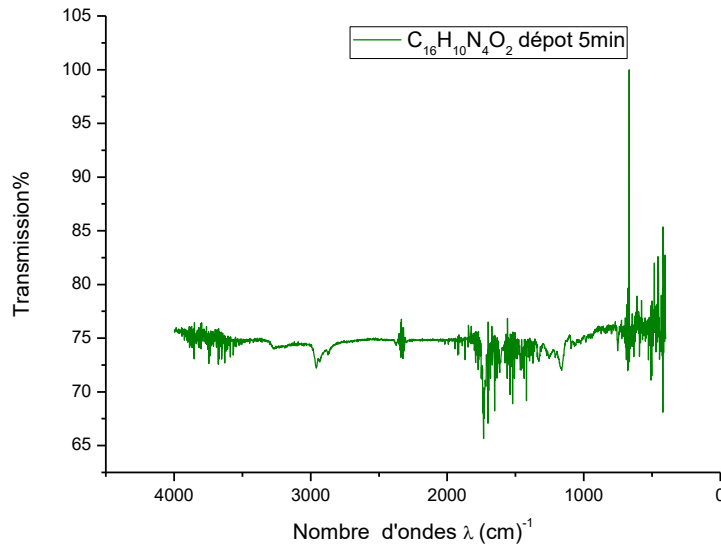


Figure III.17: Le spectre IR des couches (dépôt 5min).

L'allure du spectre (figure III.17) n'est pas significative cela est dû au dépôt des deux faces de la couche.

Vu le manque de temps et la crise sanitaire du Covid -19, nous nous sommes contentés de cette méthode.

III.7.1.2. Etude par UV-visible :

Les spectres UV-visible effectuée sur nos couches minces sont présentés sur la figure III.18, et la figure III.19. Un maximum d'absorption est observé à une longueur d'onde à 296 nm pour la couche trompée 2 min et celle de 5 min de trempage présente un maximum d'absorption à 293.

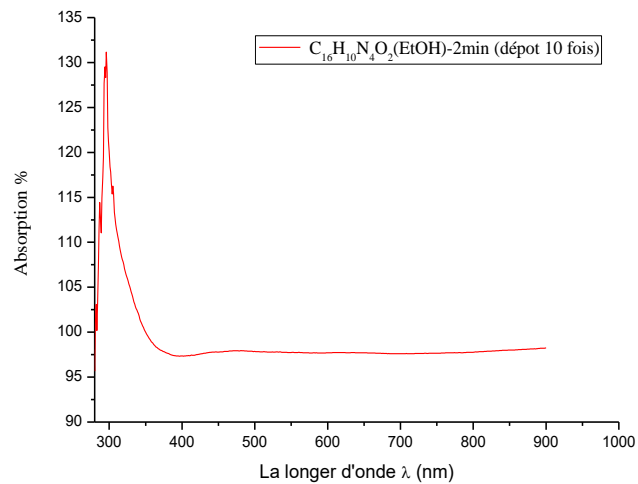


Figure III.18: Le spectre d'absorption des films de notre matériau (trompées 2min).

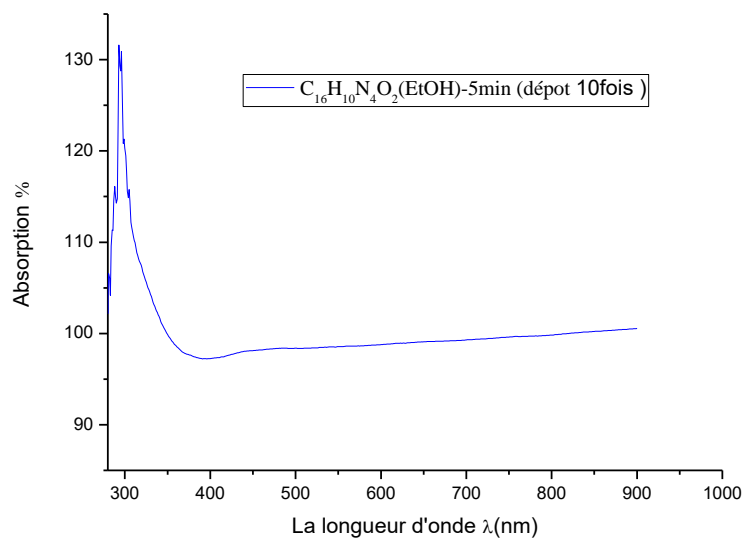


Figure III.19: Le spectre d'absorption des films de notre matériau (trompées 5min).

III.7.1.3. Détermination du gap optique des couches :

Le gap optique (E_g) de ces échantillons peut être obtenu à partir du spectre de l'absorbance et en se basant sur la relation de Tauc.

$$\alpha(h\nu) = A \cdot (h\nu - E_g)^2$$

L'extrapolation de la partie linéaire du tracé de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ donne la largeur de la bande interdite E_g ou le gap. Les résultats obtenus sont présentés dans les (Figure III.20) et (Figure III.21).

Cette méthode, bien que plus lourde à mettre en œuvre qu'un simple dépôt à la tournette, permet dans des conditions optimales de contrôler l'épaisseur des couches avec une précision de l'ordre du nanomètre. De plus, les structures multicouches sont faciles à réaliser par cette méthode.

Nous avons estimé que l'épaisseur de la couche est de 200 nm.

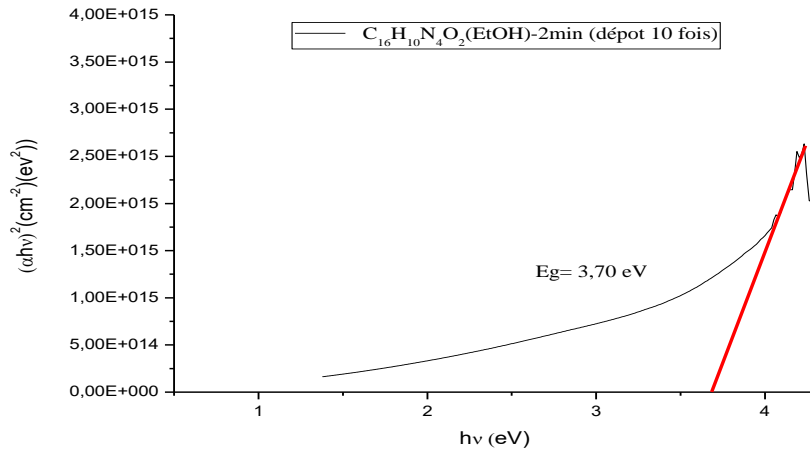


Figure III.20 : Le tracé de Tauc : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces (trempées pendant 2 min).

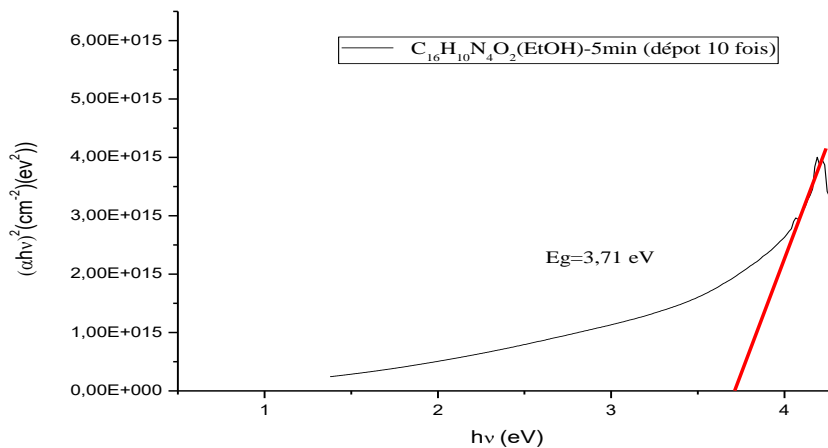


Figure III.21 Le tracé de Tauc : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces (trempées pendant 5min).

L'épaisseur du substrat du verre (nm)	Energie de gap du matériau (eV)	
	Dépôt 2 min	Dépôt 5 min
200	3.70	3.71

Tableau III.6: Les valeurs de l'énergie de gap avec un temps de trempage différent .

Conclusion

Nous pouvons conclure que les couches minces du matériau déposées par dip Coating, sont transparentes avec un gap optique de l'ordre de 3.71 eV absorbant dans la gamme spectrale des ultras violets. Comme perspective, nous pouvons faire des mesures électriques sur les films déposés afin de vérifier le comportement de la conductivité du matériau.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé deux dérivés de l'isatine, l'isatine hydrazone et l'Hydrazine-1,2-diylidene diindolin-2-one,.

Le matériau à étudier est un dimère (l'Hydrazine-1,2-diylidene diindolin-2-one) obtenu par une réaction de condensation entre l'isatine et l'isatine-3-hydrazone suivant le schéma synthétique suivant:

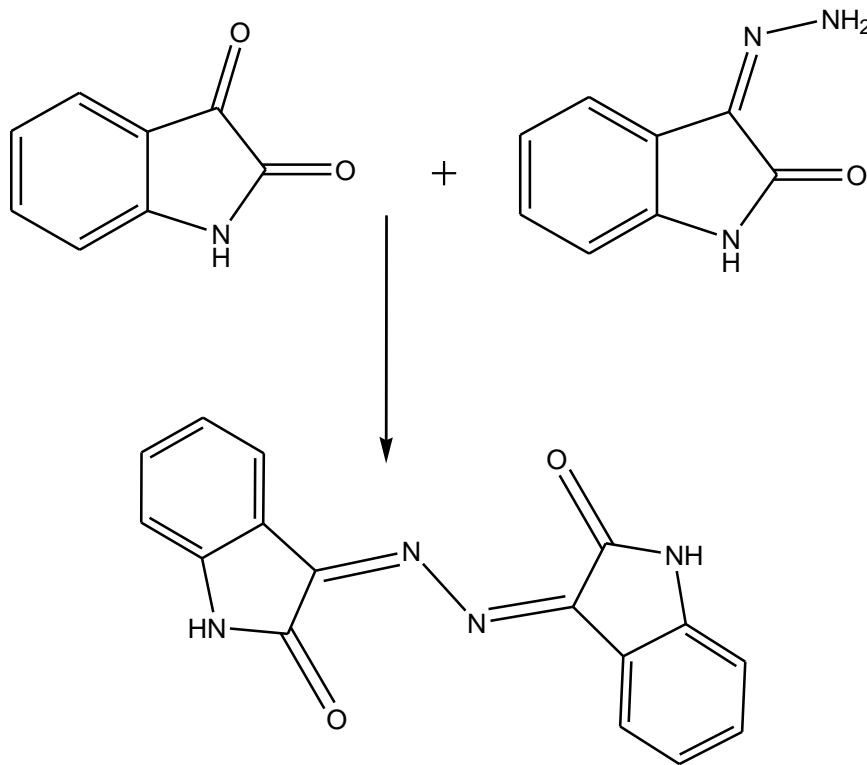


Figure 01 : La synthèse du dérivé-isatine.

Notre matériau a une structure monoclinique et les paramètres de la maille $a=3.72$, $b=6.26$, $c=26.5$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.41^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Les matériaux préparés ont été caractérisés en utilisant la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-VIS, par mesure de l'absorbance nous avons estimé une valeur de 3.76 eV de l'énergie de gap. Les mesures diélectriques effectuées sur notre produit ont montré que la conductivité augmente avec la température, à une fréquence de 100 KHz, nous trouvons une valeur de la conductivité de $5.96 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et une énergie d'activation égale à 0.22 eV. Ces mêmes mesures ont montré que la permittivité évolue avec la température.

Les couches minces élaborées par dip coating, ont donné un gap optique de l'ordre de 3.71 eV.

L'étude montre que le matériau développé a des caractéristiques de matériau semi-conducteur organique qui a un avenir prometteur dans le domaine de l'électronique organique et de leurs applications potentielles, par exemple, les cellules photovoltaïques.

Références bibliographique

Références bibliographiques

1. <https://www.college-de-france.fr/>
2. http://www.columbianchemicals.com/Portals/0/literature/French/plastic_fr.pdf
3. Maxicours.com/se/cours/les matériaux organiques/
4. Futura-sciences.com/sciences/définitions/chimie-carbone-3873/
5. la chimie.fr/organique/hybridation-carbone.php.
6. colorantes.fr/static/documentation/les pigments.pdf.
7. etudier.com/dissertation/couleur-et-art-colorantes-et-pigments/537917-html.
8. F. Abdelmalek, « *plasmachimie des solutions aqueuses, Application à la dégradation de composés toxiques* », thèse de doctorat, université Mostaganem, **2003**.
9. Melle S Atba et N. Benkaddour, « *élimination d'un colorant par une algue marines modifiés* », mémoire de fin d'étude, université de Mostaganem, **2012-2013**.
10. H. Zerouali et H. Bessaha, « *élimination de deux colorans par une bentonite modifiés* », mémoire de fin d'étude, université de Mostaganem, **2009**.
11. Erudit.org/fr/revues/rseau/2001-v24-n3-rseau5004724/1006453 ar.pdf.
12. S. Etienne, L. David, *introduction à la physique des polymères*, Paris, **2002**.
13. H. H. Kausch, N. Heymans, C. j. Plumer, P. Decroly, *matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, presser polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, **2001**.
14. V. Shaktawat, N. Jain, M. Dixit, N. S. Saxena, *pure and applied physics*, **2008**, 46 : 427 430.
15. Prezy.com/g727bkgmpdzz/semi conducteur/
16. Cedric.koeniguer.free.fr/polytech/phc/documents/cours/candc-chapitre.pdf.
17. D. O. Cowan, F.M. Wlygul, *Chen.eng News*. **1986**, 64, 28.
18. S. Miller, *Annals New York*, Academy of sciences, **1978**, 313, 25.
19. Q. Bricaud, *nouveaux polymères π conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire*, thèse de Doctorat, université d'Angers, **2008**.
20. <http://www.questmachine.org/Articles/articlequestmachine.php?a=1352>.
21. R. Friend, *Polymer diodes*, *Physics world june* (), <http://www.cdtltd.co.uk>, **1999**.
22. a) R. Mayer, B. Gebhardt, *Chem. Ber*, 97, 1298 ,**1964** b) H. Prinzbach, H. Berger, A. Luttringhans, *Angrew. Chem*, 77, 453, **1965**.
23. D.S. Acker, W.R. Hether, *J. Am. Chem. Soc*, 84, 3370,**1962**.
24. L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger,

25. *Solid State Commun* 12, 1125, **1973**.
26. D. Sek, M. Grucela-Zajac, M. Krompiec, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 175, **2017**, 24–35.
27. P. Dematos, C. Bacani, W. Vilegas, E. Aparecida, *Mutation Research*, 719, **2011**, 47–50.
28. P. Pakravan, S. Kashanian, M. M. Khodaei, *Pharmacological Reports*, 65, **2013**, 313–335.
29. F. j. Harding. *Pharmacological Reports*, 65; **2013**; 313-335.
30. S. K. Bhattacharya, A. Chakraborti, *Indian. J. Exp. Biol.*, 36; **1998**; 118.
31. O. A. Sharaf, *Bull. Fac. Pharm.*, 35; **1997**; p 79.
32. R. S. Varma, W. L. Nobles, *J. Med. Chem.*, 10; **1967**; 510.
33. S. Rehn. *Memoire de thèse de doctorat, Synthesis of indole and oxindole derivatives incorporating pyrrolidino, pyrrolo or imidazolomoieties*, **2004**.
34. H. Y. Hwang, S. W. Cheong, N. P. Ong, et B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett*, **1996**, 77, 2041
35. M. ALJERF, *Propriété Mécaniques des Verres Métalliques ; Mise en Forme et Applications*, Thèse de doctorat, Univ de Grenoble, **2011**.
36. A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de doctorat, Université blaise pascal, **2004**
37. A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, *Sensors and Actuators B*, **2001**.
38. J. H. Slayes R ecl, *Trav. chem*, **1960**, 79.109.
39. S. K Sridhakar, A. Ramesh, *Biol. Pharm. Bull.* **2001**. 24 (10) 1149-1152.
40. Aline Gratien, « *spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécule clé atmosphérique* » Université de Paris, 300, **2008**
41. S. Fouda, H. A. Mostafa, S. E. Ghazy, S. A. El-Farah, *International Journal of Electrochemical Science*, 2, **2007**, 182-194.
42. F. Yakuphanoglu, A. O. Gorgulu, and A. Cukurovali, *Phys B*, **2004**, 353, 223–229
43. C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147, 424-436, **1992**.

Résumé :

L'objectif de ce travail est de synthétiser l'isatine hydrazone et l'Hydrazine-1,2-diyldene diindolin-2-one.

En premier lieu nous avons préparé : l'Hydrazine-1,2-diyldene diindolin-2-one. Le produit est obtenu par une réaction de condensation entre l'isatine avec l'isatine-3-hydrazone.

La caractérisation est effectuée par spectroscopie infrarouge FTIR et spectroscopie UV-VIS, l'analyse donne une énergie de gap de 3.76 eV.

Les mesures diélectriques donnent une conductivité de $5.96 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à une température de 37°C. La structure par diffraction des rayons X, montre que le système est monoclinique.

En deuxième lieu : nous avons préparé des films par la méthode de dip Coating, l'analyse par UV-visible donne un gap optique de l'ordre de 3.70 eV.

Pour mieux comprendre le type de conduction, il faut pousser l'étude par d'autres mesures (effet Hall) afin de vérifier et mieux interpréter les résultats obtenus.

Abstract

The objective of this work is to synthesize isatin hydrazone and hydrazine-1,2-diyldene diindolin-2-one.

First we prepared: Hydrazine-1,2-diyldene diindolin-2-one. The product is obtained by a condensation reaction between isatin with isatin-3-hydrazone.

The characterization is carried out by infrared spectroscopy FTIR and UV-VIS spectroscopy, the analysis gives a gap energy of 3.76 eV.

Dielectric measurements give a conductivity of $5.96 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ at a temperature of 37 ° C. The structure by X-ray diffraction shows that the system is monoclinic.

Second: we prepared films by the dip coating method; UV-visible analysis gives an optical gap of around 3.70 eV.

To better understand the type of conduction, we must push the study through other measures (Hall Effect) in order to verify and better interpret the results obtained.