

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université Ibn Khaldoun de Tiaret**  
**Faculté Science de la Matière**  
**Département de Physique**

**MEMOIRE**

**Présenté par :**

**Bounouara Afifa**

**Pour obtenir le diplôme de**

**MASTER**

**Filière : Physique**

**Spécialité : Physique des Matériaux**

**Thème :**

***Etude des propriétés physiques et chimiques des matériaux  
organiques ayant un caractère d'un semi-conducteur***

Soutenu Le : 27/07/ 2019

**Devant Le Jury :**

<b>Mr. R. Baghdad</b>	<b>Pr</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. S. Bassaid</b>	<b>MCA</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mlle. C.Benhaoua</b>	<b>MCB</b>	<b>Encadrant</b>
<b>Mr. Djakhdane</b>	<b>MCB</b>	<b>Co-encadrant</b>

**Année Université 2018-2019**

# *Remerciements*

# *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) et de l'équipe C2MO, 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<sup>me</sup> Benhaoua pour tous les conseils quelle 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-encadreur Mr Djakhdane pour son aide.*

*Je remercie sincèrement Mr Baghdad, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire ainsi pour son aide concernant l'élaboration des couches minces.*

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

*Tous mes remerciements vont à Mr. Belarbi, Mr Moumene, pour les mesures effectuées au niveau du laboratoire de synthèse et de catalyse.*

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

*Finalement, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé ainsi que les membres du laboratoire de physique et de chimie pour leurs soutiens.*

# *Dédicace*

# *Dédicaces*

*Je dédie mon modeste travail à **mon père** qui m'appris l'amour de la science et la persévérance dans la vie,*

*À tous les sacrifices qu'il a consentis à mon égard afin que je puisse devenir ce que je suis aujourd'hui,*

*A **ma très chère** mère qui a fourni au quotidien un soutien et une confiance sans faille et de ce fait, et pour sa tendresse et son encouragement pendant toute ma vie ...*

*Je ne saurais exprimer ma gratitude seulement par des mots.*

*A ma très chères **Amina** et **Rifk Nour el yakine***

*Merci à l'ensemble de mes frères et mes sœurs : **A. ssatar**,*

***A. Rahman**, **A. El nour**, **Aya** et **Meriem** pour leurs encouragements*

*A toutes **ma famille** et tous mes **amis(es)**.*

*Tous ceux qui me sont **chers**.*

# *Liste des figures*

# Liste des figures

## Introduction générale

<b>Figure 1 :</b>	<i>TTF-TNCQ</i> .....	17
<b>Figure 2:</b>	<i>DTDAF : le dithiadiazafulvalene</i> .....	18
<b>Figure 3:</b>	<i>Notre matériaux de choix</i> .....	18

## Chapitre I : Rappel bibliographique

<b>Figure I.1:</b>	<i>la configuration électronique du carbone</i> .....	21
<b>Figure I.2:</b>	<i>Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation</i> .....	22
<b>Figure I.3:</b>	<i>Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation</i> .....	22
<b>Figure I.4:</b>	<i>Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation <math>sp</math></i> .....	23
<b>Figure I.5:</b>	<i>schéma des bandes d'énergie</i> .....	25
<b>Figure I.6:</b>	<i>a -SC à gap direct ; b- SC à gap indirect</i> .....	27
<b>Figure I.7:</b>	<i>Cellule photovoltaïque à Silicium</i> .....	27
<b>Figure I.8:</b>	<i>Pérylène</i> .....	28
<b>Figure I.9:</b>	<i>le tétrathiafulvalène (TTF) et le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)</i> .....	29
<b>Figure I.10:</b>	<i>Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température</i> .....	29
<b>Figure I.11:</b>	<i>Modifications structurales du noyau TTF</i> .....	30
<b>Figure I.12:</b>	<i>La structure de l'isatine (1H-indole-2, 3-dione)</i> .....	30
<b>Figure I.13:</b>	<i>Molécule représentant une activité antivirale</i> .....	31
<b>Figure I.14:</b>	<i>Molécule a une activité anti-inflammatoire</i> .....	31

<b>Figure I.15:</b>	<i>Molécules ont une activité antibactérienne.....</i>	32
<b>Figure I.16:</b>	<i>Molécule a une activité anti-tuberculose.....</i>	32
<b>Figure I.17:</b>	<i>Réactivité de l'isatine.....</i>	33
<b>Figure I.18:</b>	<i>Notre matériau de choix.....</i>	34
<b>Figure I.19:</b>	<i>Réaction de formation d'une base de Schiff.....</i>	35
<b>Figure I.20:</b>	<i>Bases de Schiff monodentates .....</i>	35
<b>Figure I.21:</b>	<i>Base de Schiff bidentate .....</i>	36
<b>Figure I.22:</b>	<i>bases.de. Schiff. Tridentates .....</i>	36
<b>Figure I.23:</b>	<i>Base de Schiff à base d'anthracène.....</i>	36
<b>Figure I.24:</b>	<i>bases de Schiff contenant le groupement nitro.....</i>	37

## Chapitre II : Partie expérimentale

<b>Figure II.1:</b>	<i>Le schéma retro synthétique de nos molécules cibles.....</i>	39
<b>Figure II.2:</b>	<i>Le schéma retro synthétique des Mérocyanin.....</i>	40
<b>Figure II.3:</b>	<i>Le montage de reflux d'isatine -3-hydrazone.....</i>	40
<b>Figure II.4:</b>	<i>le montage de reflux d'isatine -thiosemicarbazide.....</i>	41
<b>Figure II.5:</b>	<i>La synthèse de l'aminothiazolique.....</i>	42
<b>Figure II.6:</b>	<i>Le mécanisme réactionnel de la réaction.....</i>	43
<b>Figure II.7-:</b>	<i>a-Le spectre d'absorption du isatine thiosemicarbazide/éthanol.....</i>	44
<b>Figure II.7 :</b>	<i>b- Le spectre d'absorption du isatine thiosemicarbazide/DMSO.....</i>	45
<b>Figure II.8:</b>	<i>a-Le spectre d'absorption de l'isatine-3-hydrazone/éthanol.....</i>	46
<b>Figure II.8 :</b>	<i>b- Le spectre d'absorption de l'isatine-3-hydrazone/DMSO.....</i>	46

<b>Figure II.9:</b>	<i>a-Gap optique des molécules synthétisés : -isatine -3- hydrazone.....</i>	48
<b>Figure II.9 :</b>	<i>b- Gap optique des molécules synthétisés : isatine thiosemicarbazone.....</i>	49
<b>Figure II.10:</b>	<i>Spectre IR de thiosemicarbazide.....</i>	50
<b>Figure II.11:</b>	<i>Spectre IR de isatine -3-hydrazone.....</i>	51
<b>FigureII.12 :</b>	<i>comportement métallique.....</i>	52
<b>Figure II.13:</b>	<i>comportement semi-conducteur.....</i>	52
<b>Figure II.14:</b>	<i>a-la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences (Isth), .....</i>	53
<b>Figure II.14:</b>	<i>b- la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences(Ish).....</i>	54
<b>Figure II.15:</b>	<i>a-la variation de la permittivité (<math>\epsilon_1</math>) en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences du isatine-3-hydrazone (Isth) .....</i>	55
<b>Figure II.15:</b>	<i>-b la variation de la permittivité (<math>\epsilon_2</math>) en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences du isth.....</i>	55
<b>Figure II.16:</b>	<i>a-la variation de la permittivité(<math>\epsilon_1</math>) en fonction de la température pour différentes fréquences du Isth .....</i>	56
<b>Figure II.16:</b>	<i>b- La variation de la permittivité (<math>\epsilon_2</math>) en fonction de la température pour différentes fréquences du Isatine hydrazone Ish.....</i>	56

### Chapitre III :Elaboration des films minces et techniques de caractérisation

<b>Figure III.1:</b>	<i>Schéma simplifié de desposition de couche minces par la techenique de spry Ultrasonique.....</i>	60
<b>Figure III.2(a):</b>	<i>Solution de isatine thiosemicarbazide avec le DMSO.....</i>	61
<b>Figure III.2(b):</b>	<i>Solution de isatine thiosemicarbazide avec le méthanol... ..</i>	62
<b>Figure III.3:</b>	<i>Apparence, une poudre jaune.....</i>	62

<b>Figure III.4:</b>	<i>Images de l'échantillon T1 à différentes échelles.....</i>	64
<b>Figure III.5:</b>	<i>Images de l'échantillon T2 à différentes échelles.....</i>	65
<b>Figure III.6:</b>	<i>Images de l'échantillon T3 à différentes échelles.....</i>	66
<b>Figure III.7:</b>	<i>a-Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de notre solution de départ pour les deux concentrations 0.5g/25 et 50 ml.....</i>	67
<b>Figure III.7 :</b>	<i>b- a-Spectre d'absorbance en fonction de l'énergie de notre solution de départ pour les deux concentrations 0.5g/25 et 50 ml.....</i>	68
<b>Figure III.8:</b>	<i>Spectres de transmittance des films T1, T2 et T3.....</i>	69
<b>Figure III.9:</b>	<i>Caractéristique courant-tension de nos films déposés sur un substrat de verre.....</i>	71
<b>Figure III.10:</b>	<i>Caractéristique courant-tension de nos films déposés sur un substrat de silicium légèrement dopé bore très résistif (6000 <math>\Omega</math>.cm).....</i>	72
<b>Figure III.11:</b>	<i>Caractéristique courant-tension du film T10 déposés sur un film mince de ZnO d'épaisseur de l'ordre de 350 nm, et la couche mince de ZnO.....</i>	73

# *Liste des tableaux*

# Liste des tableaux

## Chapitre II : Partie expérimentale

<b>Tableau II.1 :</b>	<i>Les produits obtenus .....</i>	42
<b>Tableau II.2 :</b>	<i>Les valeurs de coefficient d'extinction.....</i>	47
<b>Tableau II.3 :</b>	<i>Les valeurs de conductivité.....</i>	54

## Chapitre III : Elaboration des films minces et Techniques de caractérisation

<b>Tableau II.1 :</b>	<i>Résumé des conditions de dépôt de no films de l'Isth.....</i>	63
<b>Tableau II.2 :</b>	<i>Les valeurs de la conductivité calculée pour les films de ZnO, T4 et T10 déposés sur différents substrats.....</i>	74

## Liste des symboles

Isth → isatine thiosemicarbazone

Ish → isatine hydrazone

R<sub>dt</sub> → Rendment

T<sub>f</sub> → Température de fusion

UV → Ultra-Violet

IR → Infrarouge

Λ → longueur d'onde

σ → conductivité

ε<sub>1</sub> → permittivité réelle

ε<sub>2</sub> → permittivité imaginaire

# *Sommaire*

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

## Chapitre I : Rappel bibliographique

<b>I.1</b>	Introduction	20
<b>I.2</b>	.Définition.....	20
<b>I.3</b>	Le Carbone .....	20
<b>I.3.1.</b>	L'hybridation $sp^3$ du carbone.....	21
<b>I.3.1.</b>	L'hybridation $sp^2$ du carbone.....	22
<b>I.3.2</b>	L'hybridation $sp$ du carbone .....	23
<b>I.4.</b>	Définition d'un Semi-conducteur.....	24
<b>I.4.1.</b>	Gap direct - Gap indirect .....	26
<b>I.4.2.</b>	Exemples de quelques semi-conducteurs connus .....	27
<b>I.5</b>	Semi-conducteurs organique .....	28
<b>I.6.</b>	Notre matériau de choix est l'isatine	30
<b>I.6.1.</b>	Definition	30
<b>I.7.</b>	Activités des dérivés d'isatine	31
<b>I.7.1.</b>	Activité antivirale	31
<b>I.7.2.</b>	Activité anti-inflammatoire	31
<b>I.7.3</b>	.Activité.antibactérienne	32
<b>I.7.4.</b>	Activité.Anti-tuberculose	32
<b>I.7.5.</b>	Réactivités de l'isatine	33
<b>I.8.</b>	Les bases de Schiff	34
<b>I.8.1.</b>	La classification des imines ou bases de Schiff	35
<b>I.8.2.</b>	L'importance des bases de Schiff	36
<b>I.9.</b>	CONCLUSION	37

## Chapitre II : Partie expérimentale

<b>II.1.</b>	Introduction.....	39
<b>II.2.</b>	Stratégie de synthèse des divers Aminothiazoles .....	39
<b>II.3</b>	Synthèse des matériaux.....	40
<b>II.3.1</b>	.Isatine-3-hydrazone .....	40
<b>II.3.2</b>	Isatine hiosemicarbazone .....	41
<b>II.3.3.</b>	Le dérivé Mérocyanin .....	41
<b>II.3.4.</b>	Synthèse de l'aminothiazolique .....	42
<b>II.4.</b>	Mécanisme Réactionnel.....	43
<b>II.5.</b>	Les caractéristiques des matériaux.....	43
<b>II.5.1.</b>	Etude par UV-visible produits synthétisées .....	44

<b>II.5.2.</b>	Les mesures du gap optique .....	47
<b>II.5.3.</b>	Détermination du gap optique .....	48
<b>II.5.4.</b>	.Les analyses par IR .....	50
<b>II.5.5.</b>	Les mesures diélectriques de molécules synthétisées.....	51
<b>II.5.5.1.</b>	La variation de la conductivité .....	52
<b>II.5.5.2</b>	Mesure de la conductivité .....	53
<b>II.6 :</b>	Conclusion .....	57

## **Chapitre III : Elaboration des films minces et Techniques de caractérisation**

<b>III.1.</b>	Introduction.....	59
<b>III.2</b>	Généralité sur la technique utilisée .....	59
<b>III.3.</b>	Préparation de nos échantillons .....	60
<b>III.3.1.</b>	Préparation de la solution isth.....	61
<b>III.4.</b>	Etude morphologique et optoélectronique des films de l'Isatine Thiosemicarbazone (Isth) déposé par spray pyrolyse ultrasonique .....	63
<b>III.4.1.</b>	Conditions de dépôt .....	63
<b>III.4.2</b>	Morphologie/microstructure vue par microscopie optique .....	63
<b>III.4.2.</b>	a.Cas de l'échantillon T1.....	64
<b>III.4.2.</b>	b. Cas de l'échantillon T2 .....	65
<b>III.4.2</b>	c. Cas de l'échantillon T4.....	66
<b>III.4.2</b>	d.cas de l'échantillon T3 .....	66
<b>III.5.</b>	Etude par spectroscopie optique UV-Vis.....	67
<b>III.6.</b>	Etude par les mesures électriques .....	70
<b>III.7</b>	Conclusion .....	74

## **Conclusion générale**

Conclusion générale.....	76
Annex.....	79

# *Introduction générale*

# Introduction générale

## Introduction générale

Depuis plusieurs siècles, l'industrie de l'électronique ne cesse de développer et la science est une alliée de cette dernière car elle étudie la matière et ses transformations, permettant de développer de nouveaux matériaux qui seront utiles dans le développement, de l'optoélectronique comme par exemple :

- Les diodes électroluminescentes organiques (OLED, **O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iode),
- Les cellules solaires
- Les transistors
- Le papier électronique

Parmi ces matériaux nous citons les semi-conducteurs organiques qui offrent plusieurs avantages : telles que leur légèreté, flexibilité et facilité de fabrication.

Les semi-conducteurs organiques sont généralement faciles et économiques à fabriquer en laboratoire.

Le premier composé conducteur électrique a été découvert aux sens d'un complexe par transfert de charge, il s'agit du complexe TTF-TCNQ<sup>1</sup>Figure1.



**Figure1** : TTF-TCNQ

Depuis cette découverte plusieurs matériaux ont vu le jour.

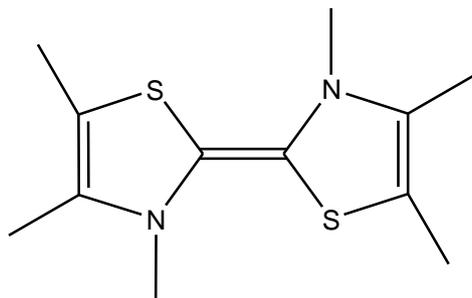
Toutefois des modifications sur le cœur TTF ont été apportés comme la substitution du soufre par autres hétéroatomes.

---

<sup>1</sup> J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.

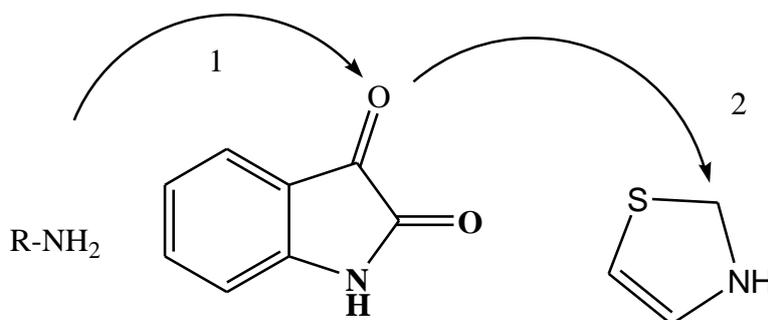
## Introduction générale

Nous citons parmi eux le DTDAF qui est un matériau organique comportant deux motifs thiazole (Figure2).



**Figure 2 :** DTDAF : le dithiadiazafulvalene

Pour notre cas envisageons de synthétiser un matériau organique comportant le motif isatine et d'autres fonctions : soit le motif thiazole ou autres. Étudier ainsi ses propriétés physiques et chimiques pour une éventuelle application dans le, domaine des semi-conducteurs.



**Figure 03 :** Notre matériaux de choix

Dans ce manuscrit, nous présentons dans le premier chapitre les travaux bibliographiques effectués sur les matériaux organiques, Et quelques rappels sur les semi-conducteurs ainsi que le motif de base de notre étude.

-Le second chapitre porte sur la synthèse de nos molécules cibles ainsi que l'études de leurs propriétés optiques et diélectriques.

-Le troisième chapitre porte sur l'élaboration de couches minces à base de la méthode « spray pyrolyse » ainsi que la discussion des résultats obtenus.

-Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale.

# *Chapitre I*

## *Rappel bibliographique*

# Chapitre I : Rappel bibliographique

## I.1. INTRODUCTION :

Ces dernières années, les intérêts des chercheurs se sont concentrés sur les systèmes hétérocycliques qui contiennent divers hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène, en raison de leur importance dans le domaine de l'industrie.

Nous nous sommes alors consacrés à des hétérocycles soufrés azotés nommés matériaux organiques dérivés de systèmes conjugués et qui peuvent servir au développement de nouveaux semi-conducteurs organiques. Un matériau organique est une molécule contenant du carbone et d'autres éléments tel que l'hydrogène, oxygène ....

## I.2. Définition :

Une molécule organique comporte toujours du carbone et souvent de l'hydrogène. En raison de la possible présence de fonctions chimiques il est aussi possible d'y trouver les **éléments chimiques** suivants (par ordre décroissant de fréquence) :

- Oxygène, il est présent dans les alcools, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, ester, éthers, amide
- L'azote, on le trouve dans les amines (en particulier dans les acides aminés et les protéines) ainsi que dans les amides
- Les halogènes (fluor, chlore, brome, iode) dans les composés halogénés
- Le soufre dans les thiols

## I.3. Le carbone :

Actuellement les substances connues à base de carbone, naturelles ou synthétiques, se comptent par millions, ce qui justifie qu'elles occupent une place spéciale dans l'édifice de la chimie.

## Chapitre I : Rappel bibliographique

À l'état fondamental le carbone possède la configuration électronique suivante :

$C_6 = 1s^2 2s^2 2p^2$  , d'après cette configuration le carbone est bivalent,



**Figure I.1 :** La configuration électronique du carbone

Alors que dans la molécule de méthane  $CH_4$ , le C possède quatre liaisons identiques. Pour expliquer cette existence ; un autre état de valence existe :  $1s^2 2s^1 p_x^1 p_y^1 p_z^1$

Dans cette configuration, on remarque que les quatre électrons célibataires du carbone ne sont pas dans le même état énergétique, l'un est un électron "s" alors que les trois autres sont des électrons du type p. Le carbone devrait alors former trois liaisons orientées selon les trois axes orthogonaux  $o_x$ ,  $o_y$  et  $o_z$  avec ses trois orbitales p et une quatrième liaison sans orientation déterminée. Or l'expérience montre que dans la molécule  $CH_4$ , les 4 liaisons sont identiques et indiscernables. Elles sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par le noyau du carbone.

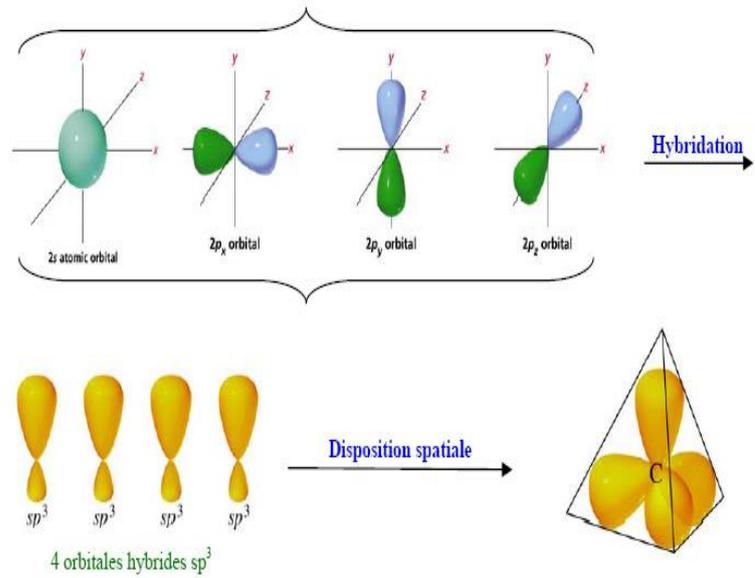
Comment expliquer cette existence ?

### I.3.1. L'hybridation $sp^3$ du carbone :

Pour mettre en accord la théorie et l'expérience, on admet que les orbitales s et p ne restent pas distinctes mais elles se réorganisent afin d'avoir 4 orbitales identiques appelées **orbitales hybrides  $sp^3$**  orientées selon 4 axes dirigés vers les sommets d'un tétraèdre régulier ayant un angle de  $109^\circ 28'$ .<sup>2</sup>

<sup>2</sup> A William Johnson ..c .by Jones and Bartillette publishers ,1999 MA,01776 Invitation à la chimie organique

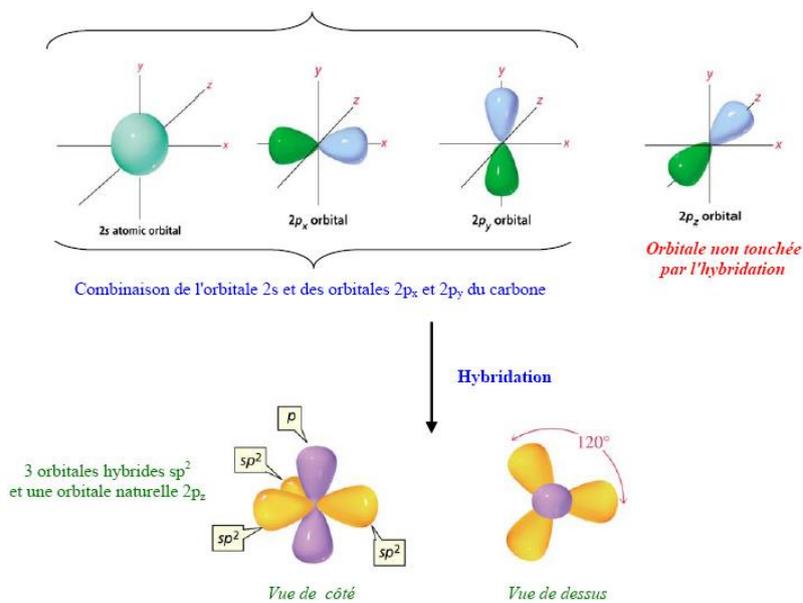
# Chapitre I : Rappel bibliographique



**Figure I.2 :** Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation  $sp^3$

## I.3.2. L'hybridation $sp^2$ du carbone :

Le carbone doublement lié est dans l'état d'hybridation  $sp^2$ . Il s'agit d'une combinaison de l'orbitale  $2s$  et des orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  conduisant à trois orbitales hybrides  $sp^2$ .<sup>2</sup>

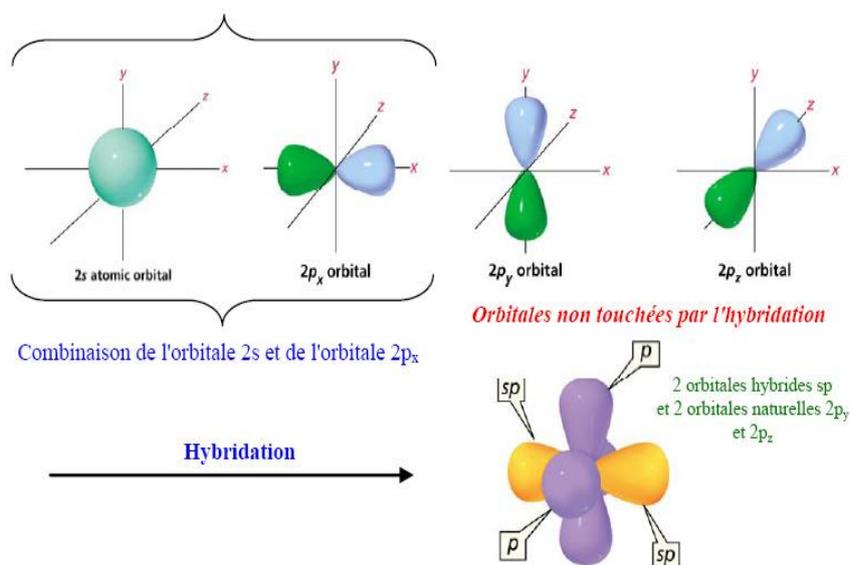


**Figure I.3 :** Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation  $sp^2$

## Chapitre I : Rappel bibliographique

### I.3.3. L'hybridation sp du carbone :

Le carbone triplement lié est dans l'état d'hybridation sp. La combinaison de l'orbitale s et de l'orbitale  $2p_x$  conduit à 2 orbitales hybrides sp. Les autres orbitales  $2p_y$  et  $2p_z$  subsistent avec leur orientation normale.<sup>2</sup>



**Figure I. 4 :** Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation sp

Parmi les molécules organiques qui nous intéressent et qui font l'objet de notre étude sont les matériaux organiques à caractère semi-conducteur.

# Chapitre I : Rappel bibliographique

## I.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.

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé, en physique quantique des solides, à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, 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, etc.

Le silicium est le matériau semi-conducteur inorganique le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle même s'il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium.

Le comportement des semi-conducteurs, est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut que 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**.

Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier :

- La dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence »
- La bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction »

## Chapitre I : Rappel bibliographique

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.

Dans les conducteurs (métaux), 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.

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « **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 un 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 solide.

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.

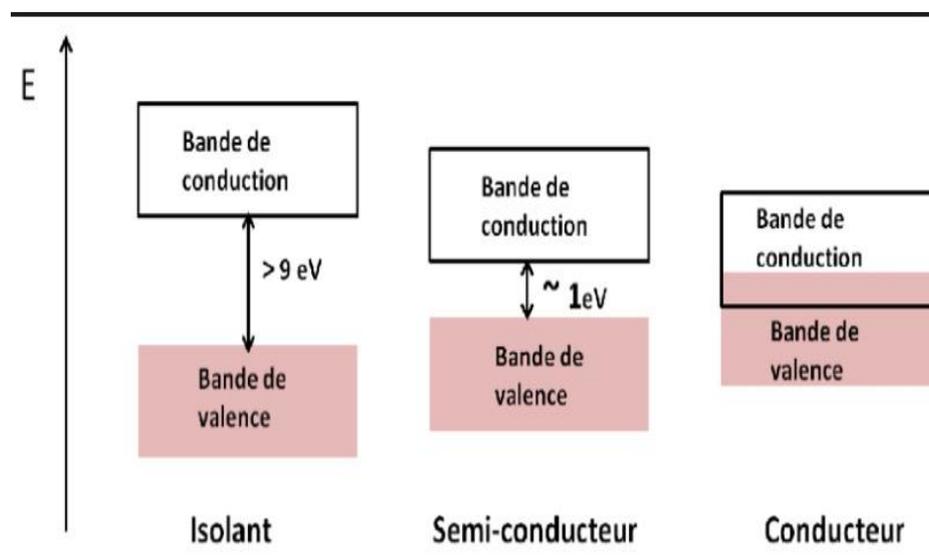


Figure I.5 : Schéma des bandes d'énergie

## Chapitre I : Rappel bibliographique

Dans un métal, certains électrons sont à la fois dans la bande de valence et la bande de conduction. Cela signifie qu'un métal peut conduire le courant sans autre forme de traitement Physico-chimique.

Dans un isolant, les deux bandes sont séparées par un espace appelé « **bande interdite** » : cela signifie que les électrons ne peuvent pas s'y trouver et les électrons externes se logent dans la bande de valence. Ces matériaux ne peuvent conduire l'électricité.

Enfin, dans le cas des semi-conducteurs, il existe une **bande interdite** très **fine**. Il suffit de la moindre perturbation, les électrons passe de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi rendre le semi-conducteur un matériau conducteur.

Parmi ces perturbations : le chauffage ou l'éclairage du matériau, soumission à une tension électrique bien définie. Par exemple, si on éclaire une plaque photovoltaïque, la plaque devient conductrice et on crée un courant électrique : c'est l'effet photoélectrique.

Dans le cas d'un processeur d'ordinateur, c'est une tension électrique minimale qui permet de rendre le semi-conducteur isolant en dessous et conducteur au-dessus.

### I.4.1. Gap direct - Gap indirect :

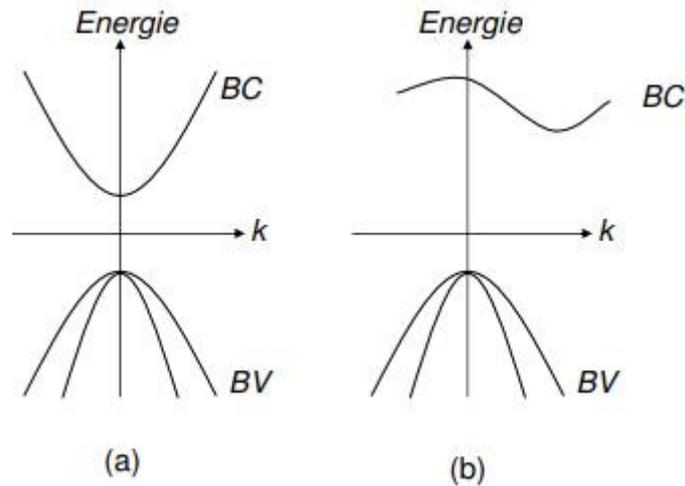
Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est la différence d'énergie entre les 2 bandes (valence-conduction).

– les semi-conducteurs « **à gap direct** » : le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face (correspondent au même vecteur d'onde  $\sim k$ ). C'est le cas du GaAs

-les semi-conducteurs « **à gap indirect** » : le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (ils correspondent à des vecteurs d'onde  $\sim k$  différents). C'est le cas du Silicium ou de Germanium.

## Chapitre I : Rappel bibliographique

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.



**Figure I.6 :** (a) -SC à gap direct ;( b)- SC à gap indirect

### I.4.2. Exemples de quelques semi-conducteurs connus :

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle. Le silicium est peu déformable et cristallise dans le système cubique (structure diamant), c'est un semi-conducteur, ayant une conductivité électrique est très inférieure à celle des métaux.

Les propriétés du silicium ont permis la préparer une nouvelle gamme de transistors (de la deuxième génération) et les circuits intégrés « les « puces ». Il est jusqu'aujourd'hui l'un des éléments essentiels pour l'électronique.

Comme il est l'élément principal pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques.



**Figure I.7 :** Cellule photovoltaïque à Silicium

## Chapitre I : Rappel bibliographique

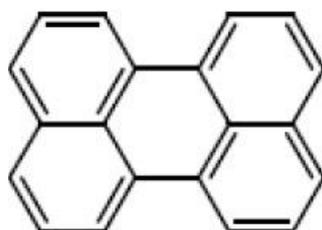
Le silicium se trouve dans certaines molécules organiques, comme les silanes méthylsilanetriols, diméthylsilanediol, les silatranes.

### I.5. Semi-conducteurs organiques :

Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux essentiellement constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. En général, ils peuvent être classés en deux catégories : les petites molécules et les polymères.

Les matériaux organiques tels que les matières plastiques jouent un rôle important dans l'industrie, par exemple, dans le domaine de l'emballage et de l'automobile...etc. Ces matériaux pendant de nombreuses années ne présenter aucun intérêt dans le domaine électrique. Cependant, les découvertes ont montré que des molécules organiques spécifiques présentent des propriétés électriques extraordinaires.

Jusqu'au début des années cinquante, les composés organiques étaient considérés comme des isolants. Ce n'est, en effet, qu'en 1954 que des chercheurs japonais mirent en évidence le caractère conducteur du bromure de Pérylène<sup>3,4,5</sup> ouvrant ainsi à la chimie organique un nouveau domaine d'investigation, c'est-à-dire, l'élaboration de matériaux conducteurs



**Figure I.8:** Pérylène

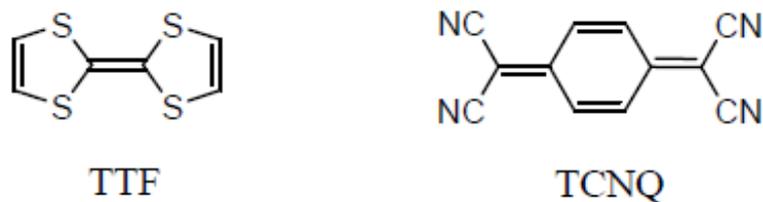
Le véritable essor de ce secteur de recherche se situe en 1973, lorsque Cowan et Coll<sup>1</sup>. associent le tétrathiafulvalène (TTF) et le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) pour conduire à la formation du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ qui présente des propriétés électriques extraordinaires qui font de lui le premier véritable métal organique.

<sup>3</sup> H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsugana, *Nature*, **1954**, 173, 168.

<sup>4</sup> H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsugana, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1956**, 29, 213.

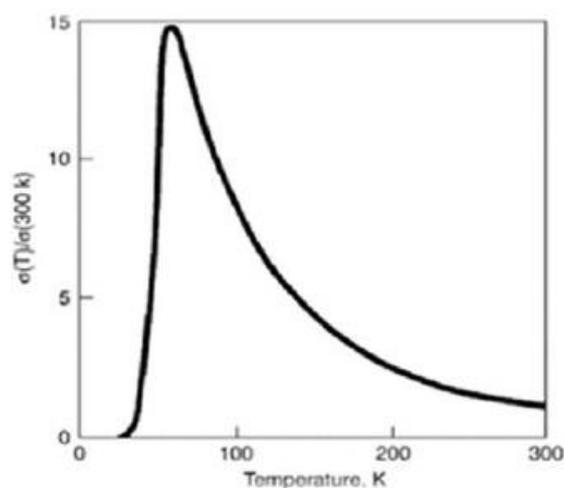
<sup>5</sup> H. Inokuchi, H. Akamatu, *Solid State Physics, Academi Press*, **1961**, 12, 93.

## Chapitre I : Rappel bibliographique



**Figure I.9 :** *Le tétrathiafulvalène (TTF) et le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)*

Ce matériau possède, à l'état monocristallin une conductivité de 500 S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante et présente un comportement métallique entre 300 et 58K. Au-dessous de 58K a lieu une transition métal-isolant qui entraîne une chute de la conductivité du complexe.



**Figure I.10 :** *Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température*

Dès lors la recherche, dans ce domaine, se concentre principalement sur la synthèse de nouveaux matériaux issus de dérivés du TTF. Malheureusement, les premiers résultats obtenus tempèrent l'enthousiasme soulevé par la découverte du TTF-TCNQ car les nouveaux Composés synthétisés présentent, en général, des performances moins spectaculaires que le modèle <sup>6,7</sup>.

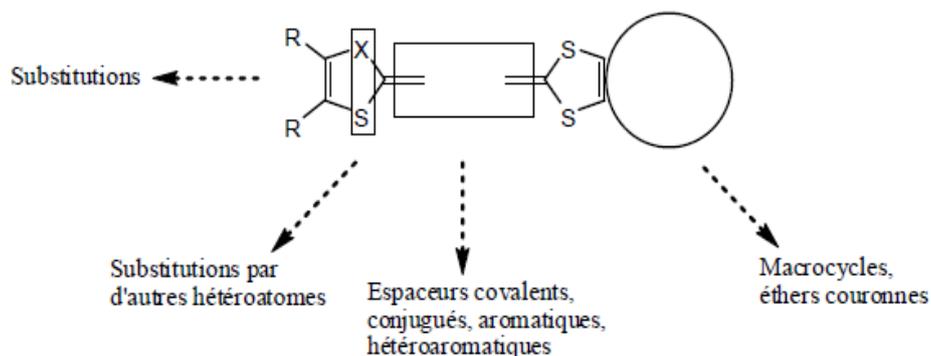
<sup>6</sup> D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1980**, t290, B-27.

<sup>7</sup> D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95.

## Chapitre I : Rappel bibliographique

Cependant, grâce à certaines modifications apportées à la molécule TTF de base, d'autres matériaux se sont montrés de bon conducteurs ou semi-conducteurs à base de TTF.

Ces modifications ont été apportées dans le but d'accéder à des TTFs hautement fonctionnalisés comme par exemple : introduction de macrocycle, espaceurs conjugués (Figure I.11) <sup>8,9,10,11,12,13,14</sup>.

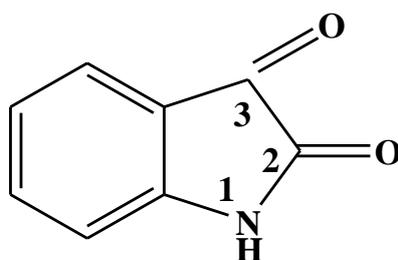


**Figure I.11 :** Modifications structurales du noyau TTF.

### I.6. Notre matériau de choix est l'isatine

#### I.6. 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), il a été découvert en 1840 par Erdmann et Laurent. <sup>15</sup>



**Figure I.12 :** La structure de l'isatine (1H-indole-2, 3-dione).

<sup>8</sup> M.R. Bryce, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 11

<sup>9</sup> J. Becher, J. Lau, P. Mork, *Electronic Materials: the oligomer approach*, K. Müllen, G. Wegner, Wiley VCH, **1998**, 198

<sup>10</sup> M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 589.

<sup>11</sup> M.B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 153

<sup>12</sup> J.L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1372.

<sup>13</sup> P. Batail, (Ed.), *Chem. Rev.*, **2004**, 104, issue 11,

<sup>14</sup> J. Yamada, T. Sugimoto, (Eds) *TTF Chemistry. Fundamentals and applications of tetrathiafulvalene*, Springer Verlag, **2004**

<sup>15</sup> P. Dematos, C. Bacani, W. Vilegas, E. Aparecida, Ilcemara de Sylloscólus. *Mutation Research*, 719; **2011**;47-50.

## Chapitre I : Rappel bibliographique

### I.7. Activités des dérivés d'isatine

Les dérivés de l'isatine présentent un large spectre d'activité en raison de leurs propriétés chimio-thérapeutiques, pharmacologiques et biologiques.<sup>16,17</sup> Ces derniers sont connus comme antiviraux, anti-inflammatoires, antibactérienne et anti-tuberculose.

#### I.7.1. Activité antivirale :

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

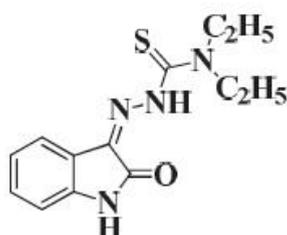


Figure I.13 : Molécule représentant une activité antivirale

#### I.7.2. Activité anti-inflammatoire :

Sharaf<sup>18</sup> a présenté l'activité anti-inflammatoire du composé présenté dans la figure suivante :

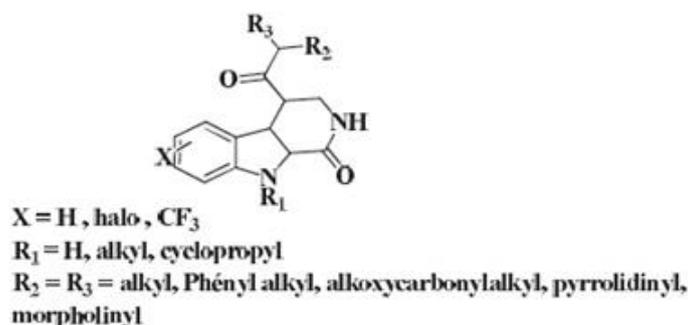


Figure I.14 : Molécule a une activité anti-inflammatoire

<sup>16</sup> P. Pakravan, S. Kashanian, M. M. Khodaei, *Pharmacological Reports*, 65, **2013**, 313–335.

<sup>17</sup> F.j. Harding. *Pharmacological Reports*, 65; **2013**; 313-335.

<sup>18</sup> S. K. Bhattacharya, A. Chakraborti, *Indian. J. Exp. Biol.*, 36; **1998**; 118.

## Chapitre I : Rappel bibliographique

### I.7.3. Activité antibactérienne :

Varma et Nobles <sup>19</sup> ont découvert que certains dérivés d'isatine présentent des propriétés antifongiques et antimicrobiennes, (figure I.15).

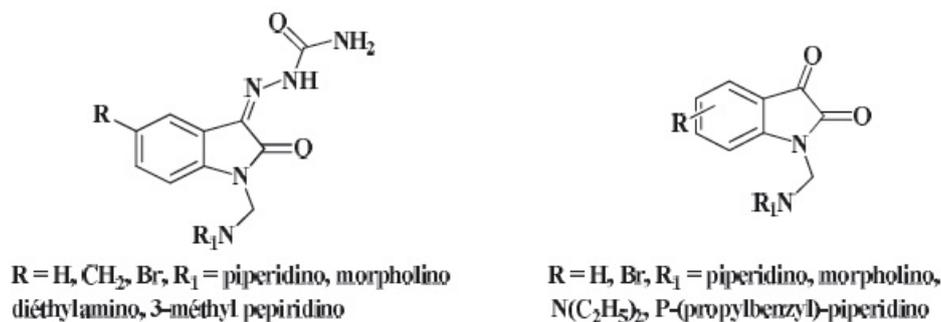


Figure I.15 : Molécules ont une activité antibactérienne

### I.7.4. Activité Anti-tuberculose :

Varma et Pendeya <sup>20</sup> ont synthétisé des dérivés d'isatine ayant une activité anti tuberculose remarquable. (Figure I.16)

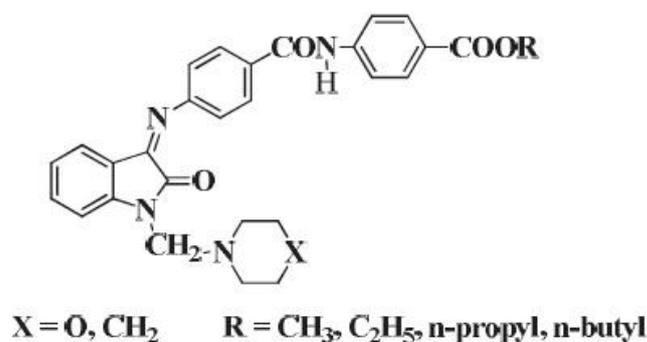


Figure I.16 : Molécule a une activité anti-tuberculose

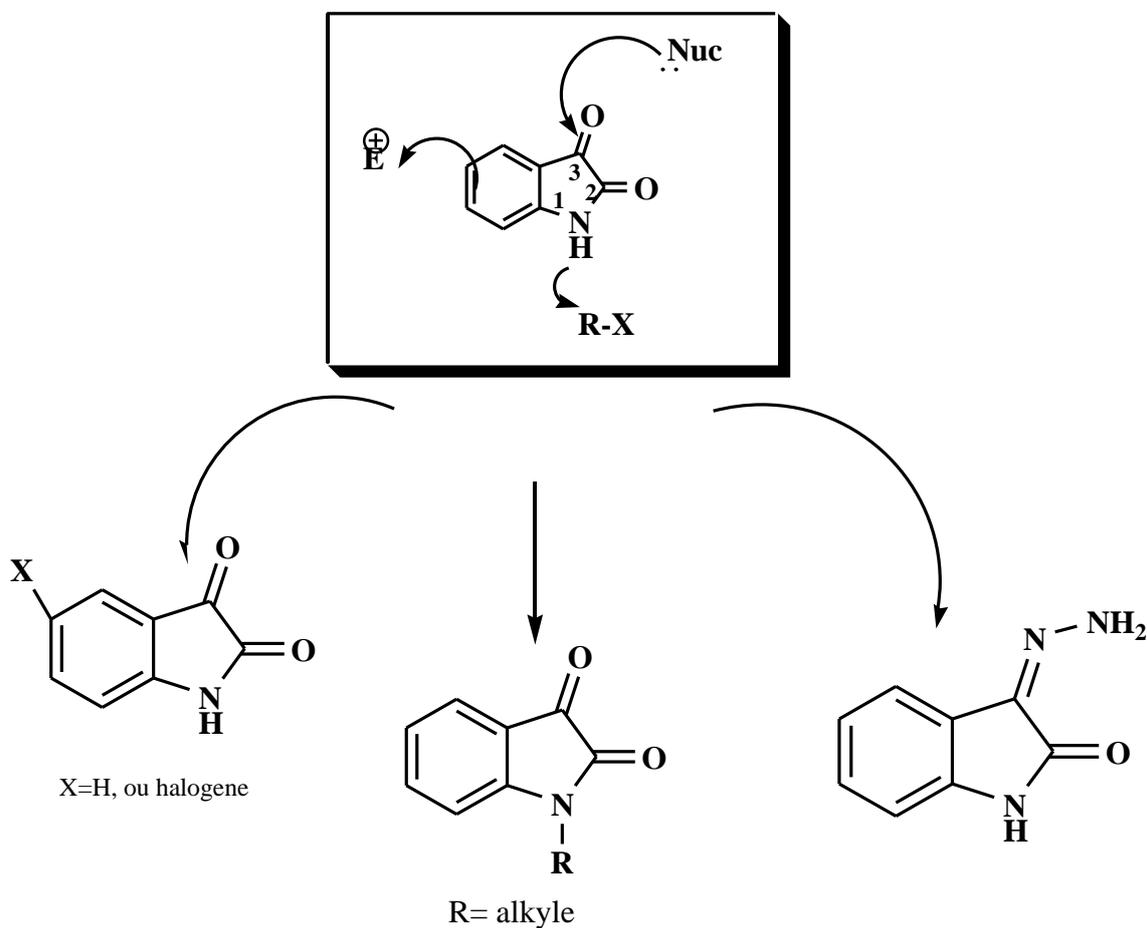
<sup>19</sup> O. A. Sharaf, Bull. Fac. Pharm., 35; 1997; 79.

<sup>20</sup> R. S. Varma, W.L. Nobles, J. Med. Chem., 10; 1967; 510

## Chapitre I : Rappel bibliographique

### I.7.5. Réactivités de l'isatine :

L'isatine possède trois sites d'attaque, il peut donc subir une N-alkylation, Nacylation, une substitution électrophile aromatique du cycle benzénique et une substitution nucléophile en C-3 (figure I.17) <sup>21</sup>

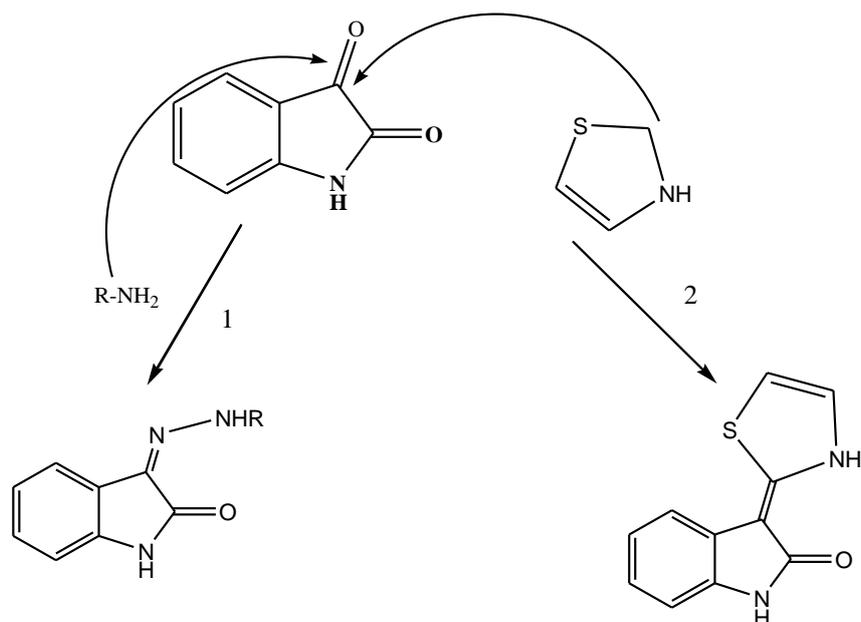


**Figure I.17 :** Réactivité de l'isatine

Vu l'intérêt que porte le motif isatine nous envisageons de synthétiser un matériau organique comportant ce dernier et d'autres fonctions : soit le motif thiazole ou autres. Étudier ainsi ses propriétés physiques et chimiques pour une éventuelle application dans le, domaine des semi-conducteurs. (Figure I.18).

<sup>21</sup> S. Rehn. Memoire de these de doctorat (Synthesis of indole and oxindole derivates incorporating pyrrolidino, pyrrolo or imidazolomoieties) **2004**.

## Chapitre I : Rappel bibliographique



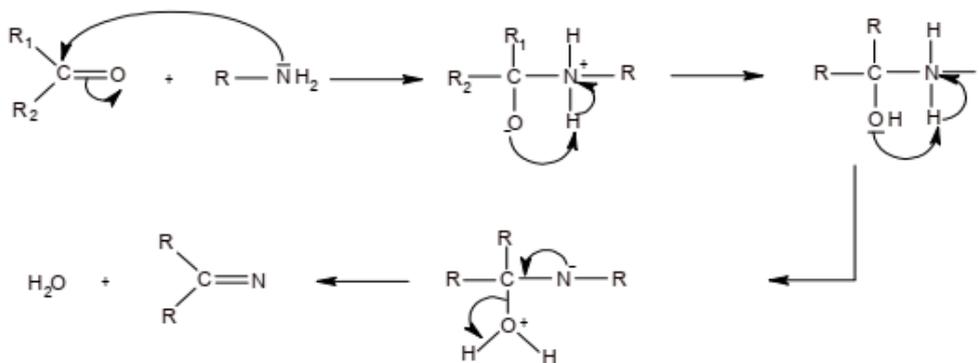
**Figure I.18 :** Notre objectif de synthèse

Comme le montre la figure I.18 : le chemin 1, le produit obtenu est une base de Schiff.

### I.8. Les bases de Schiff :

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff <sup>6</sup>. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff). Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous, renferme une fonction iminiques :

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous, renferme une fonction iminiques :



**Figure I.19 :** Réaction de formation d'une base de Schiff <sup>7</sup>

## Chapitre I : Rappel bibliographique

### I.8.1. La classification des imines ou bases de Schiff :

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures : mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentate comme suit :

#### a. Les Bases de Schiff monodentates :

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation :

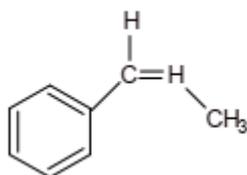


Figure I.20 : Bases de Schiff monodentates

#### b. Les Base de Schiff bidentate :

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentate peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants :

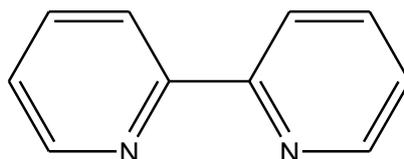
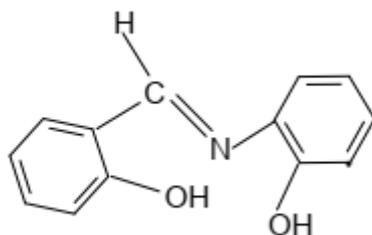


Figure I.21 : Base de Schiff bidentate.

#### c. Les bases de Schiff Tridentates :

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate <sup>15</sup>. i.e les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables.

## Chapitre I : Rappel bibliographique

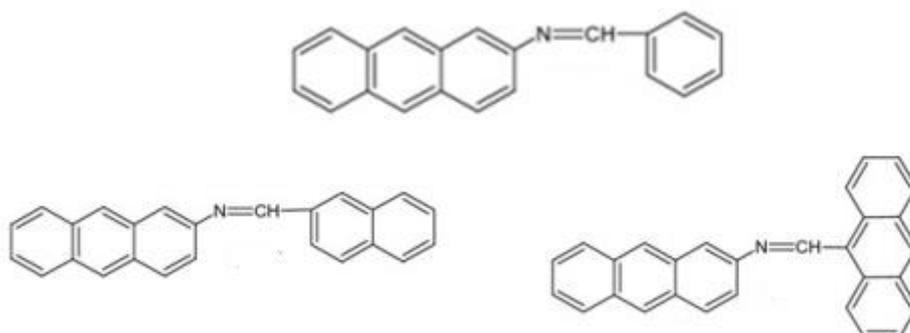


**Figure I.22 :** *bases.de. Schiff. Tridentates*

### I.8.2. L'importance des bases de Schiff :

Les bases de Schiff jouent un rôle essentiel spécialement dans la médecine, les systèmes biologiques et les industries. D'autres applications récentes se sont révélées prometteuses dans le domaine de la physique.

D. Sek et ces collaborateurs <sup>22</sup> ont synthétisés des bases de Schiff contenant des motifs d'anthracène. Des tests photovoltaïques sur ces produits ont donnés résultats prometteurs pour une application en optoélectronique figure I.23



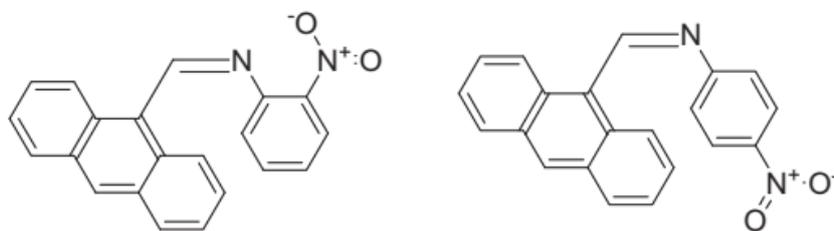
**Figure I.23 :** *Base de Schiff à base d'anthracène*

Une équipe indienne a synthétisés des bases de Schiff contenant le groupement nitro. Ces composés se sont révélés prometteurs pour une application dans le domaine de l'optique non linéaire.<sup>23</sup>

<sup>22</sup> D. Sek, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 175 (2017) 24–35.

<sup>23</sup> S. Vijayalakshmi, S. Kalyanaraman, *Optical Materials*, 35 (2013) 440–443.

## Chapitre I : Rappel bibliographique



**Figure I.24 :** Bases de Schiff contenant le groupement nitro.

### I.9.CONCLUSION :

Ce rappel bibliographique illustre bien l'importance de la chimie organique dans l'élaboration de matériaux ayant des propriétés différentes comme celle de la conduction... et puisque l'isatine et ses dérivés sont des produits connus par leurs propriétés biologiques importantes, nous avons pensé à étudier ses propriétés physiques et chimiques en incorporant d'autres fonctions, pour une éventuelle application dans le domaine des semi-conducteurs.

# *Chapitre II*

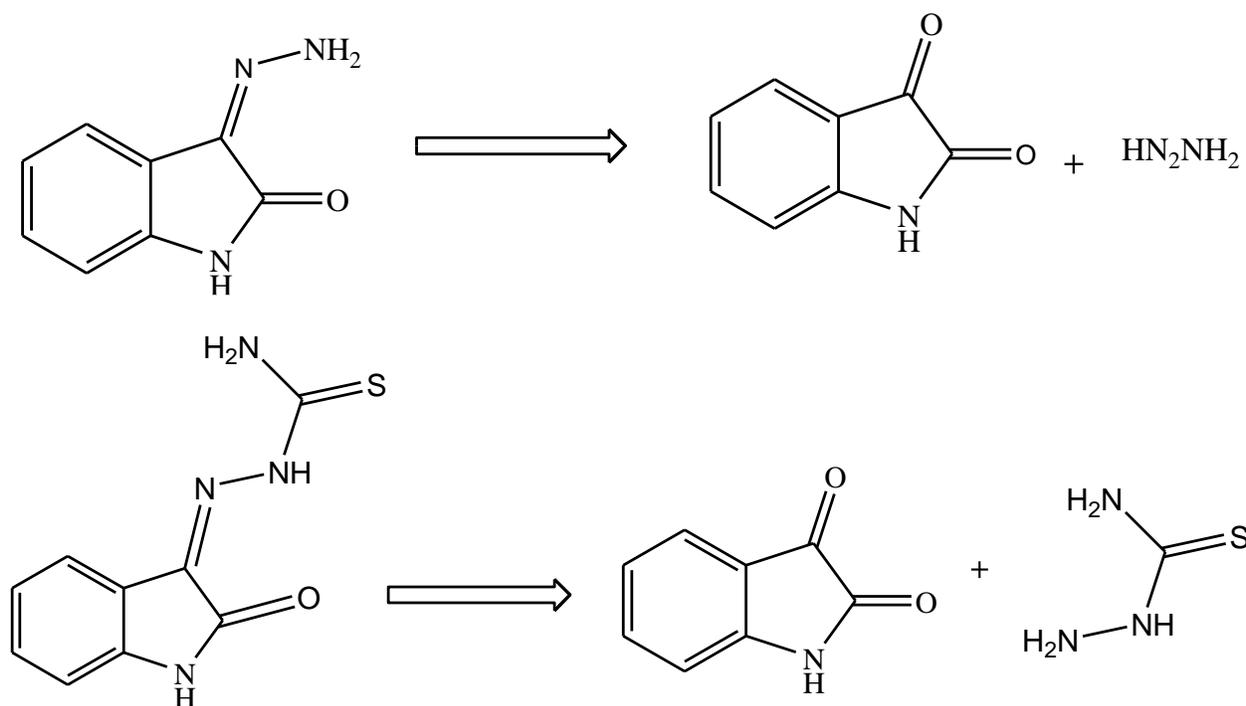
## *Partie Expérimentale*

### II.1. Introduction :

L'isatine et ses dérivés sont des produits doués d'un grand potentiel thérapeutique, pour cela nous nous sommes intéressés au dérivé : **isatine-3- hydrazone isatine thiosemicarbazone** afin d'étudier leurs propriétés physique et chimiques et faire une étude comparative.

### II.2. Stratégie de synthèse des divers Aminothiazoles :

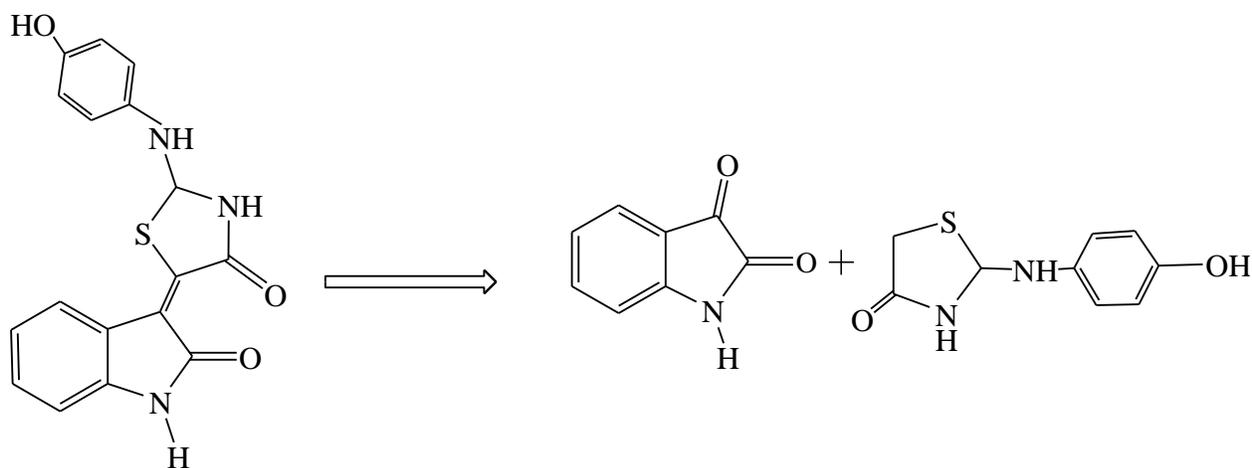
Pour aboutir à nos molécules, nous avons utilisé une réaction de condensation de l'isatine avec la réactive hydrazine (1) et le thiosemicarbazide (2). (Figure II.1)



**Figure II.1** : Le schéma retro synthétique de nos molécules cibles.

Comme nous avons tenté de synthétiser des dérivés thiazolidinone à partir de la condensation de l'isatine avec un dérivé aminothiazolique selon le schéma retro synthétique suivant :

## Chapitre II : partie expérimentale



**Figure II.2 :** *Le schéma retro synthétique du dérivé thiazolidinone-isoatine*

### II.3. Synthèse des matériaux :

#### II.3.1. Isatine-3-hydrazone :

A une solution de 1 g d'isatine dans 30 ml méthanol, on ajoute 2 ml de l'hydrazine. L'ensemble est porté à reflux pendant 3 heures. Après filtration et recristallisation dans le méthanol, la poudre jaune est obtenue avec un rendement de 85%<sup>24</sup>. Figure II- 3.



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

<sup>24</sup> S. K SRIDHAR, A. RAMESH, *Biol. Pharm. Bull.* **2001**, 24 (10) 1149—1152

## Chapitre II : partie expérimentale

### II.3.2. Isatine thiosemicarbazone :

A un mélange de méthanol et eau et on ajoute 0.233mg thiosemicarbazide après solubilité, on ajoute progressivement 0.250 mg d'isatine au mélange, et on laisse le reflux pendant 4 heures. Après filtration et recristallisation dans le méthanol, la poudre jaune est obtenue avec un rendement 71%. (Figure II- 4).



**Figure II.4 :** *Le montage de reflux d'isatine -thiosemicarbazide*

### II.3.3. Le dérivé thiazolidinone- isatine :

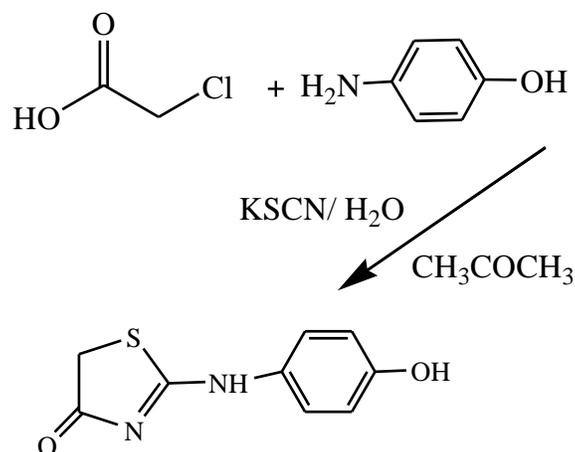
0.2g d'isatine sont dissoutes dans le minimum de MeOH, 0.27g de dérivé aminothiazolique sont ajoutées à cette solution. Le mélange est porté à reflux pendant 12 heures après l'ajout de 2 ml de triéthyle amine. Après filtration, le produit obtenu est une poudre rouge brique obtenue avec un rendement de 10%.

Nous nous sommes contentés des deux essais puisque le rendement est faible.

### II.3.4. Synthèse de l'aminothiazolique :

L'isocyanate de potassium (13.48 mmol) est dissout dans un mélange d'eau et d'acétone, (9.2 mmol) d'acide chlorocétiqque sont ajoutés au mélange qui est laissé sous agitation pendant 1 heure. Ensuite (9.16 mmole) de p-aminophénol sont ajoutés par petites fraction puis le mélange est porté sous reflux. Après filtration et recristallisation dans un mélange d'éthanol/méthanol, le produit est une poudre blanche obtenue avec un rendement de 64% ayant  $T_f=170^{\circ}\text{C}$ . (Figure II.5).

## Chapitre II : partie expérimentale



**Figure II. 5 :** La synthèse de l'aminothiazolique

Les produits obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

N	Composés Obtenus	Réactifs	Solvant utilisé	R <sub>dt</sub> %	T <sub>f</sub>	Aspect
1	Isatine-3-hydrazone	Hydrazine	Méthanol	85	255°C	Poudre jaune
2	Isatine thiosemicarbazone	Thiosemicarbazide	Méthanol+Eau	71	268°C	Poudre jaune
3	dérivé Isatine thiazolidinone	dérivé aminothiazolique	Méthanol	10	170°C	Poudre blanche

**Tableau II. 1 :** Les produits obtenus

L'étude des propriétés s'effectue sur le dérivé Isatine (Ish) et dérivé Isatine thiosemicarbazone(isth) car ils sont obtenus avec un bon rendement

### II.4. Mécanisme Réactionnel :

Dans un premier temps, l'amine primaire, en raison de son caractère nucléophile, s'additionne sur la double liaison C=O pour donner un  $\alpha$ -amino-alcool (**I.1**). Celui-ci se déshydrate spontanément et il se forme une imine que l'on appelle « base de Schiff ». (Figure II.6).

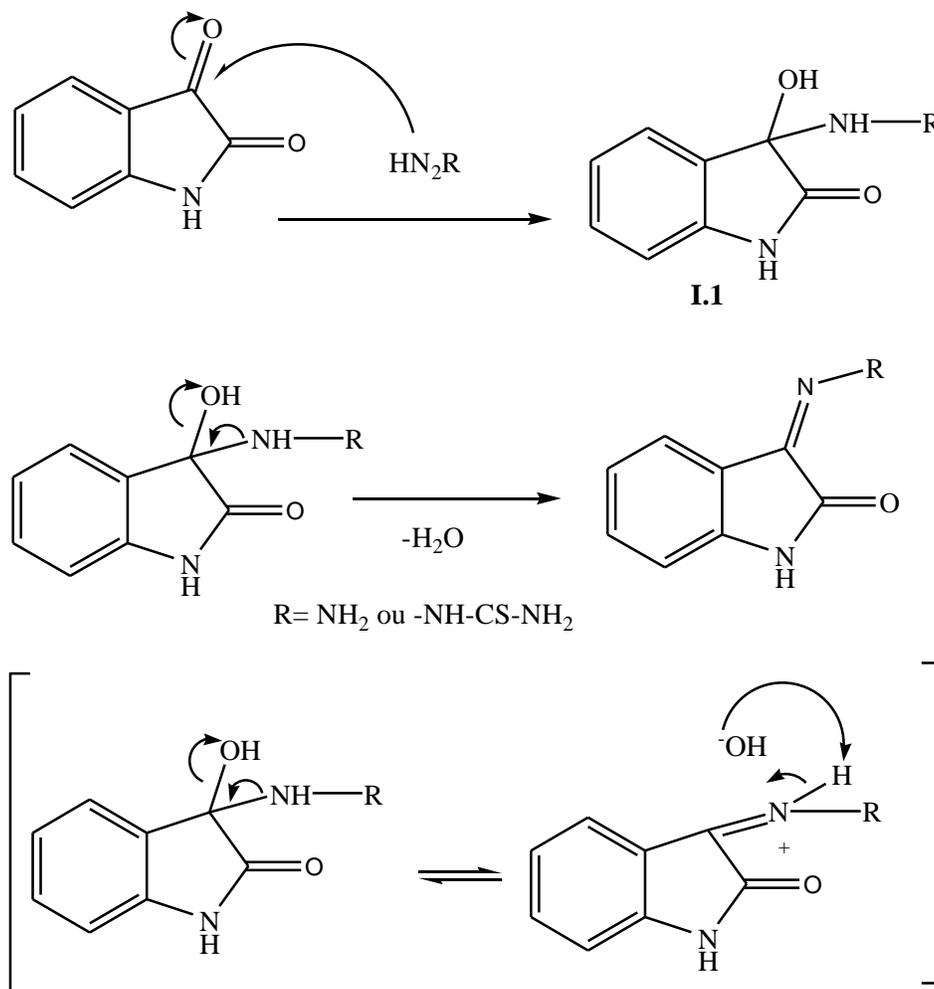


Figure II.6 : Le mécanisme réactionnel de la réaction

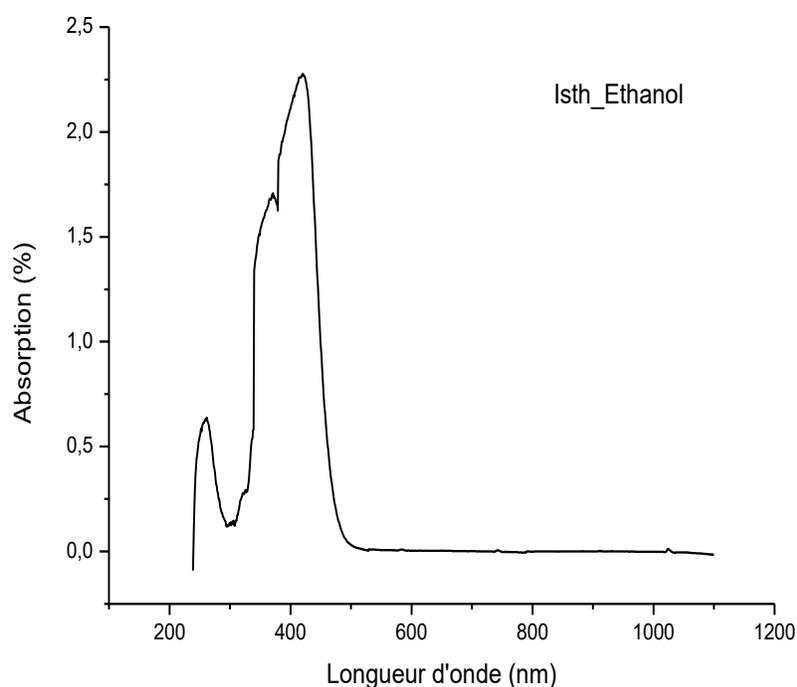
### II.5. Les caractéristiques des matériaux :

Les produits synthétisés sont envoyés au laboratoire de synthèse appliquée pour analyse RMN, vu le solvant déterré non disponible ( $\text{DMSO-d}_6$ ), nous nous sommes contentés des analyses IR et UV.

### II.5.1. Etude par UV-visible des produits Synthétisés :

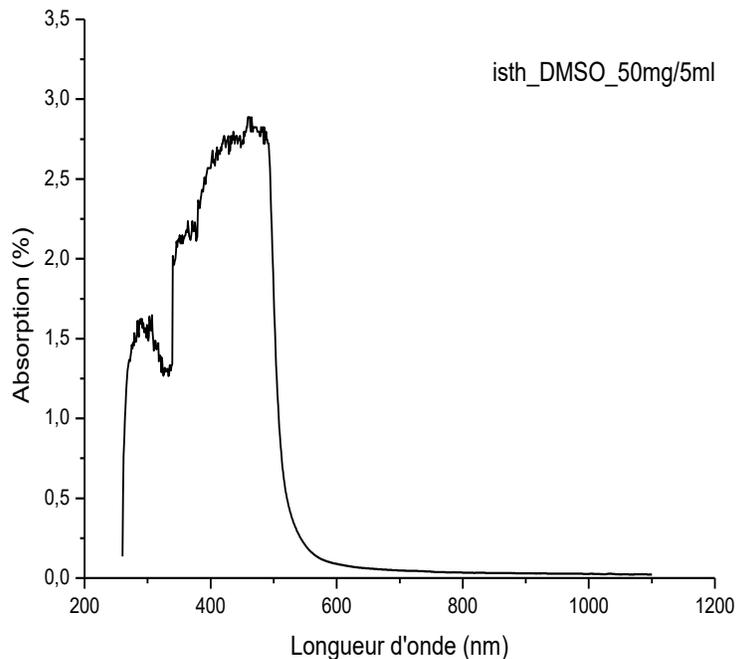
D'après cette figure (II.7), on remarque les caractéristiques des bandes d'absorption dans l'éthanol à 261.63 nm, 371.33 nm, 418.34 nm et les caractéristiques 292.97 nm, 355.66 nm et 468.07 nm des bandes d'absorption dans le DMSO à 261.63 nm, 371.33 nm, 418.34 nm.

Ces bandes correspondent à l'excitation des électrons  $\pi$  (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) dans les cycles aromatiques. Ces résultats sont conformes avec la littérature, les dérivés isatine ne possèdent pas les transitions  $n - \pi^*$ <sup>25</sup>



**Figure II.7 -a- :** Le spectre d'absorption du isatine thiosemicarbazone / éthanol

<sup>25</sup> . S. Fouda, H. A. Mostafa, S. E. Ghazy, S. A. El-Farah, *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 182-194

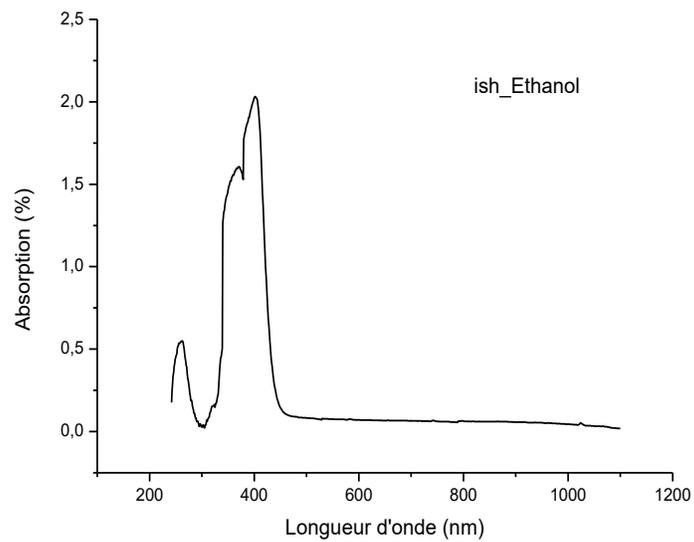


**Figure II.7 -b- :** *Le spectre d'absorption de l'isatine thiosemicarbazone / DMSO*

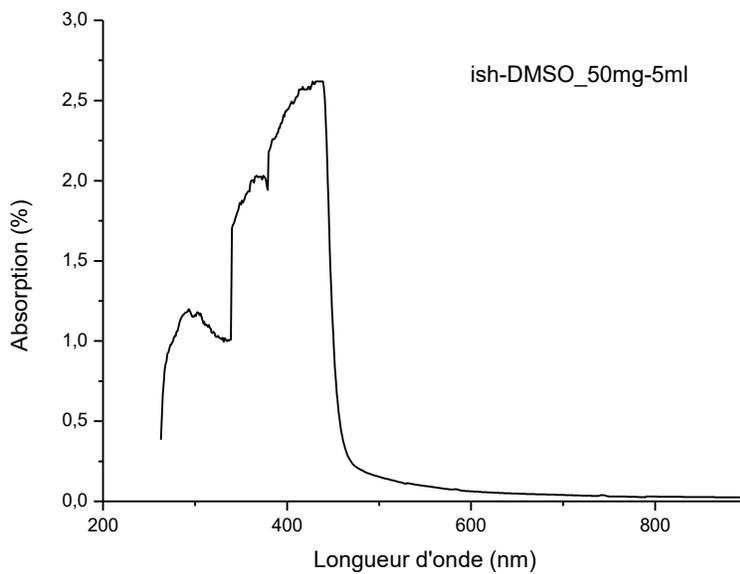
D'après la figure II.8 on remarque les caractéristiques des bandes d'absorption dans l'éthanol à 256.41 nm, 366.10 nm, 397.45 nm et les caractéristiques 295.48 nm, 368.82 nm et 431.50 nm des bandes d'absorption dans le DMSO.

Ces bandes correspondent à l'excitation des électrons  $\pi$  (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) dans les cycles aromatiques. Les transitions  $n - \pi^*$  n'existent pas.

## Chapitre II : partie expérimentale



**Figure II.8 -a-:** *Le spectre d'absorption de l'isatine hydrazone/ethanol*



**Figure II.8-b- :** *Le spectre d'absorption de l'isatine hydrazone/DMSO.*

## Chapitre II : partie expérimentale

Connaissant la concentration de la solution mère qui est  $10^{-4}$  mol / L, nous avons calculé les coefficients d'extinction  $\epsilon$ , le tableau suivant résume les valeurs des  $\lambda$  max et  $\epsilon$  de nos matériaux synthétisés.

Solution /éthanol	Concentration Mol/l	$\lambda$ max (nm)	A max	Coefficients d'extinction $\epsilon$ (mol L <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Isatine thiosemicarbazone	$10^{-4}$	418.34	0.2254	225.4
Isatine-3-Hydrazone	$10^{-4}$	397.45	0.02017	201.7

**Tableau II.2 :** Les valeurs de coefficient d'extinction.

### II.5.2. Les mesures 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 de ce spectre d'absorbance permet la déduction du 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 ( $\lambda$ ) par l'expression :  $E=h\nu$  avec  $\nu= c/\lambda$  Sachant que :

h : constante de Planck

$\nu$ : la fréquence et  $\lambda$  : longueur d'onde

En utilisant les constantes universelles, l'expression de l'énergie devient

$$E \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)}.$$

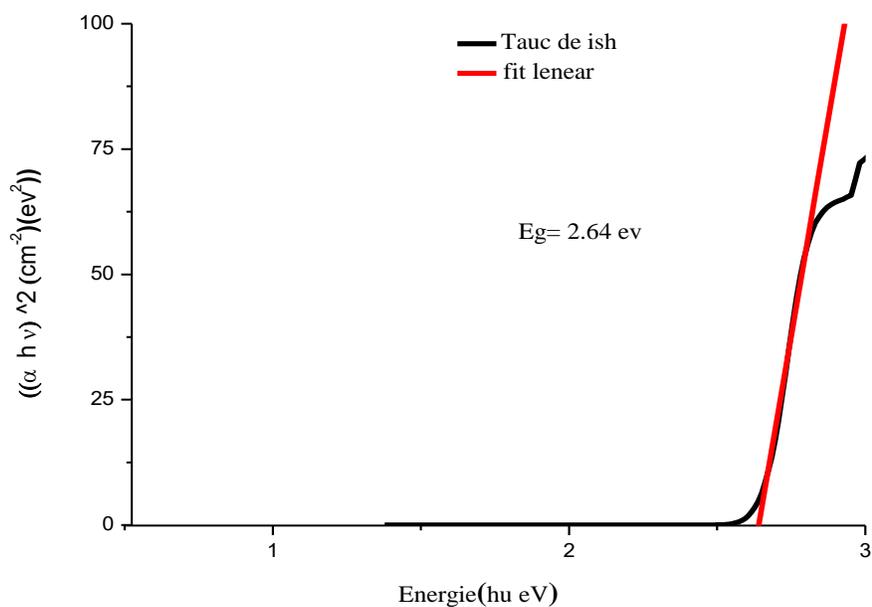
## Chapitre II : partie expérimentale

### II.5.3. Détermination du gap optique :

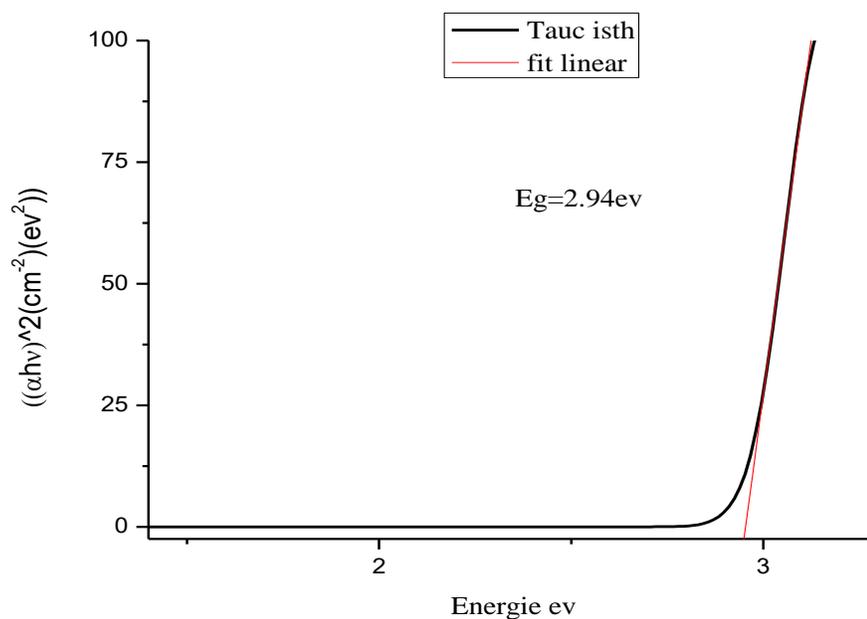
A partir des courbes précédentes reportant l'absorbance en fonction de l'énergie (Figure II.7) et (figure II.8), les valeurs du gap optique des échantillons ont été calculées et tracés par la méthode de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \text{ Avec } A : \text{ est une constante ou } \alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

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 la (Figure II.9).



**Figure II.9-a-** Gap optique des molécules synthétisés : isatin-3-hydrazone



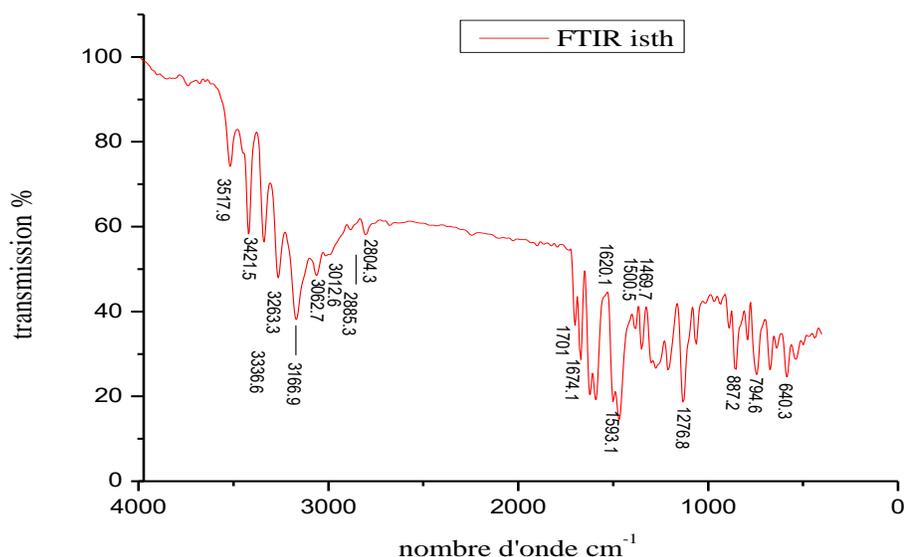
**Figure II.9-b-:** Gap optique des molécules synthétisés : isatine thiosemicarbazone

D'après les (figure II-9) Le gap est estimé de 2.64 eV pour l'isatine hydrazone et 2.94eV pour l'isatine thiosemicarbazone, selon la littérature le gap de certains matériaux organiques bases de Schiff est aux alentours 2.5–2.7 eV <sup>26</sup>

<sup>26</sup> D. Sek, M. Grucela-Zajac, M. Krompiec, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 175 (2017) 24–35

### II.5.4. Les analyses par IR :

Les caractéristiques IR du produit isatine thiosemicarbazone sont présentés sur (la figure II.10)

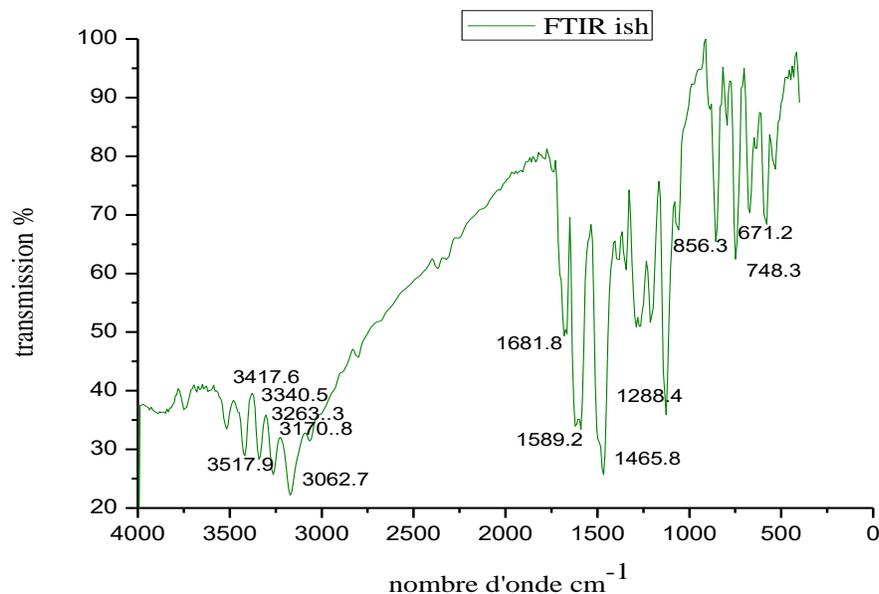


**Figure II.10 :** Spectre IR d'isatine thiosemicarbazone.

- Les bandes vers  $3517.9\text{-}3421.5\text{cm}^{-1}$ , confirme la présence de la liaison  $\text{NH}_2$
- Les bandes vers  $3336.6\text{-}3263\text{cm}^{-1}$ , confirme la présence de la liaison  $\text{NH}$
- La bande d'élongation à  $3167\text{cm}^{-1}$  caractéristique de groupement  $\text{CH}$  aromatique.
- La bande d'élongation à  $3062.7\text{cm}^{-1}$  caractéristique de groupement  $\text{CH}_2$ .
- La présence de la bande vers  $1701\text{cm}^{-1}$  caractérise de la bande  $\text{C=O}$ .
- La présence de la bande vers  $1620\text{cm}^{-1}$  caractérise de la bande  $\text{C=N}$ .
- Des bandes moyennes dans la région de  $1593.1, 1500.5, 1469.7\text{cm}^{-1}$ , indiquent la présence de la liaison  $\text{C=C}$  aromatique.
- La présence de la bande vers  $1276.8\text{cm}^{-1}$  caractérise de la bande ( $\text{C=S}$ ).

## Chapitre II : partie expérimentale

Les caractéristiques IR du produit isatine- hydrazone sont présenté sur (la figure II.11)



**Figure II.11:** *spectre IR de isatine -3-hydrazone*

- Les bandes vers 3517.9, 3417.6 cm<sup>-1</sup>, confirme la présence de la liaison NH<sub>2</sub>
- Les bandes vers 3440.5-3263.3 cm<sup>-1</sup>, confirme la présence de la liaison NH
- La bande d'élongation à 3170.8 cm<sup>-1</sup> caractéristique de groupement CH aromatique.
- La bande d'élongation à 3062.7 cm<sup>-1</sup> caractéristique de groupement CH<sub>2</sub>.
- La présence de la bande vers 1701 cm<sup>-1</sup> caractérise de la bande C=O.
- La présence de la bande vers 1681.8 cm<sup>-1</sup> caractérise de la bande C=N.
- Des bandes moyennes dans la région de 1593.1, 1500.5, 1469.7 cm<sup>-1</sup>, indiquent la présence de la liaison C=C aromatique.

### II.5.5. Les mesures diélectriques de molécules synthétisées :

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.

## Chapitre II : partie expérimentale

### II.5.5.1. La variation de la conductivité :

De manière générale, 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 température. De façon générale, deux cas sont observés :

#### a-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.12)

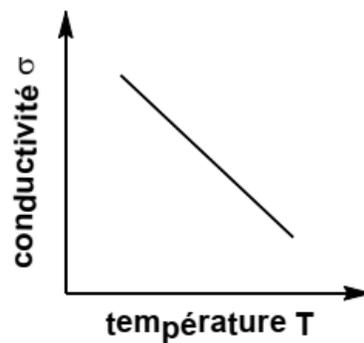


Figure II.12 : comportement métallique

#### b. le comportement semi-conducteur :

La conductivité décroît avec la température, le matériau présente alors un caractère **semiconducteur** (Figure II.13)

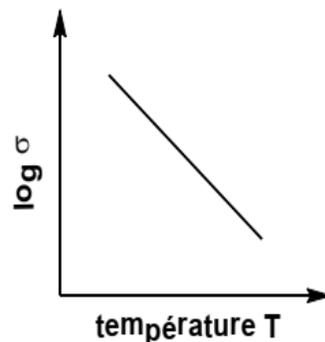
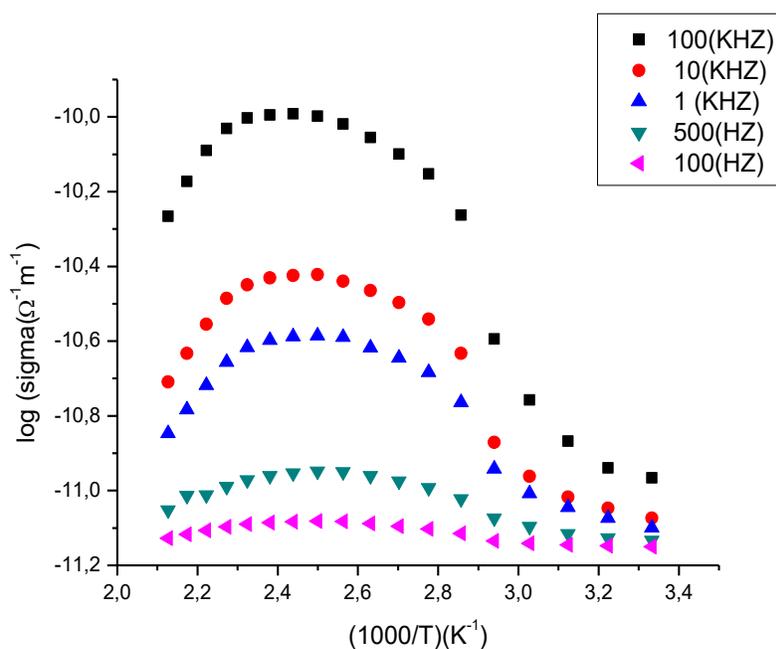


Figure II.13 : comportement semi-conducteur.

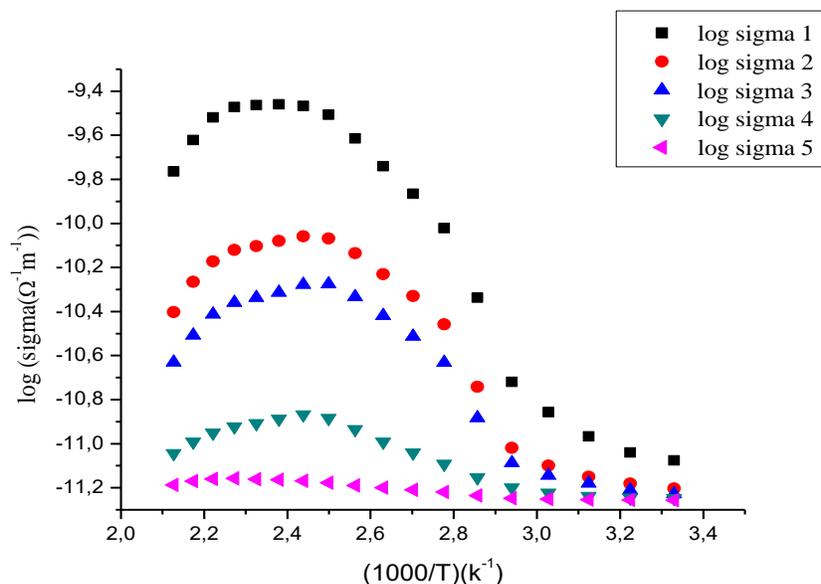
## Chapitre II : partie expérimentale

### II.5.5.2. 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 II.14: a-**La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences d'isatine thiosemicarbazone, (Isth).



**Figure II.14-b-:** La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences d'isatine -3-hydrazone (Ish).

La figure II.14 représente respectivement la variation de conductivité  $\log(\sigma(\Omega^{-1} m^{-1}))$  en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 HZ ,1 KHZ et 100 KHZ pour Isatine thiosemicarbazone (a) et l'Isatine hydrazone (b). On remarque deux comportements de la conductivité en fonction de la température. Une augmentation puis une diminution à partir d'une température critique. Cette dernière est déterminée à la fréquence de 100 HZ qui est respectivement de 137.84 °C pour isth et 147.09°C pour ish,

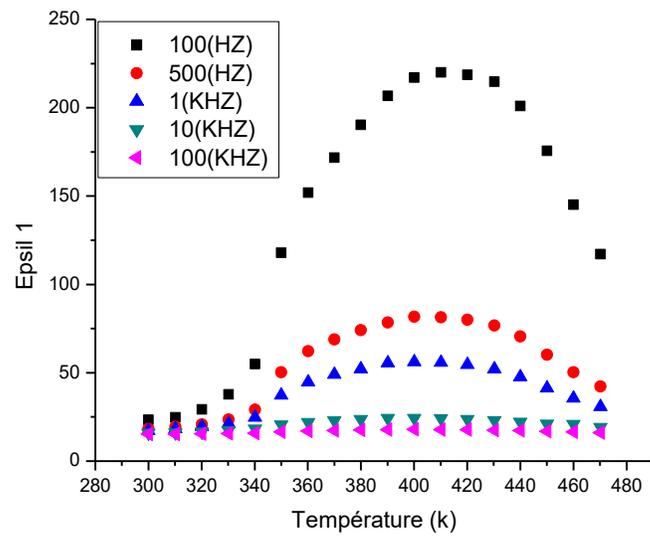
Nous constatons que ces températures sont proches celles des fusions.

Nous avons calculé la conductivité de nos produits à partir des deux graphes de la figures II.14, en fonction de la température, les résultats sont répertoriés dans le tableau II.3

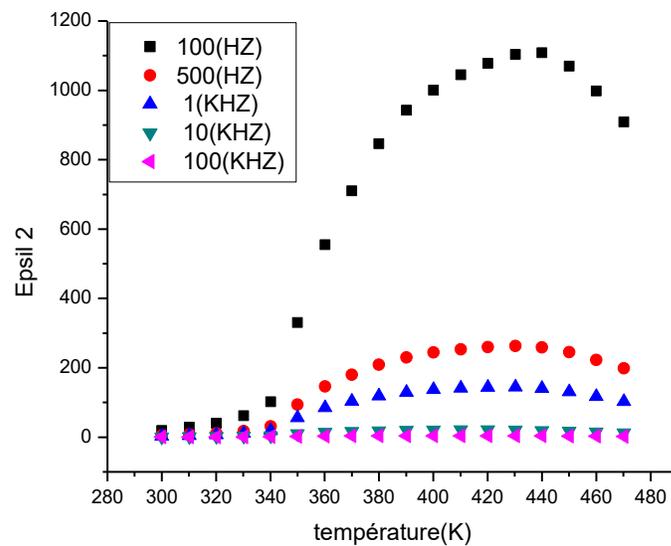
T(K)	Fréquences	Isatine-thiosemicarbazone	Isatine-3-hydrazone
		$\sigma(\Omega^{-1}m^{-1})$	$\sigma(\Omega^{-1}m^{-1})$
303	100 KHZ	$15.72 \cdot 10^{-6}$	$17.01 \cdot 10^{-6}$
303	100 HZ	$14.37 \cdot 10^{-6}$	$13.00 \cdot 10^{-6}$

**Tableau II.3 :** Les valeur de conductivité

## Chapitre II : partie expérimentale



**Figure II.15-a- :** la variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences du isth.



**Figure II.15-b- :** la variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences du isth.

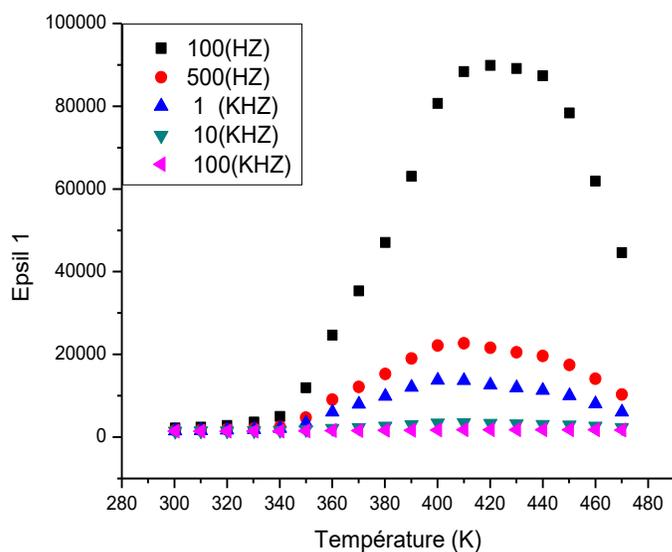


Figure II.16 -a-: La variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences du Isatine hydrazone Ish

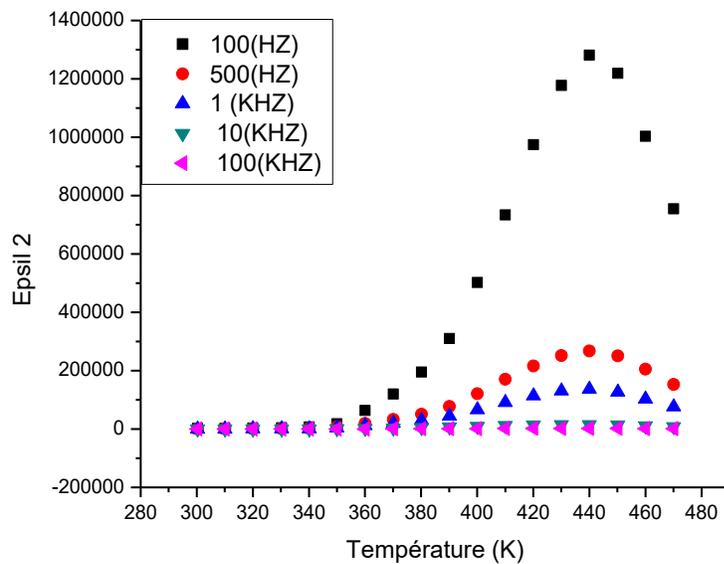


Figure II.16-b- : La variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences du Isatine hydrazone Ish.

## Chapitre II : partie expérimentale

A partir des deux figures (II.15) et (II.16) respectivement pour les deux produits Isatine thiosemicarbazone, et isatine hydrazone, nous remarquons une augmentation moins importante de la permittivité réelle ( $\epsilon_1$ ), et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) pour les fréquences 100HZ,500HZ, 1KHZ, et presque nulle pour les fréquences 10KHZ,100KHZ avant la température de fusion. Cette augmentation est associée à l'apparition d'un phénomène de conduction dans le matériau.

### II.6. Conclusion

D'après cette étude nous constatons l'importance de ces matériaux dans le domaine des semi-conducteurs, Les résultats de l'élaboration des couches minces à partir de ces matériaux font objet d'une discussion dans le chapitre III.

## ***Chapitre III***

*Elaboration des films minces et  
Techniques de caractérisation*

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

### III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de l'élaboration des couches minces préparées à partir de nos matériaux. Il faut noter que le matériau de choix est l'isatine-thiosemicarbazide et la technique utilisée pour nos dépôts est le **spray pyrolyse ultrasonique**.

### III.2. Généralité sur la technique utilisée :

Le spray est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces. Elle présente un avantage important qui est le faible cout et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique consiste en la pulvérisation d'une solution du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes ou elles se décomposent pour former une couche.

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La figure III.1, présente le schéma de principe de cette technique.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

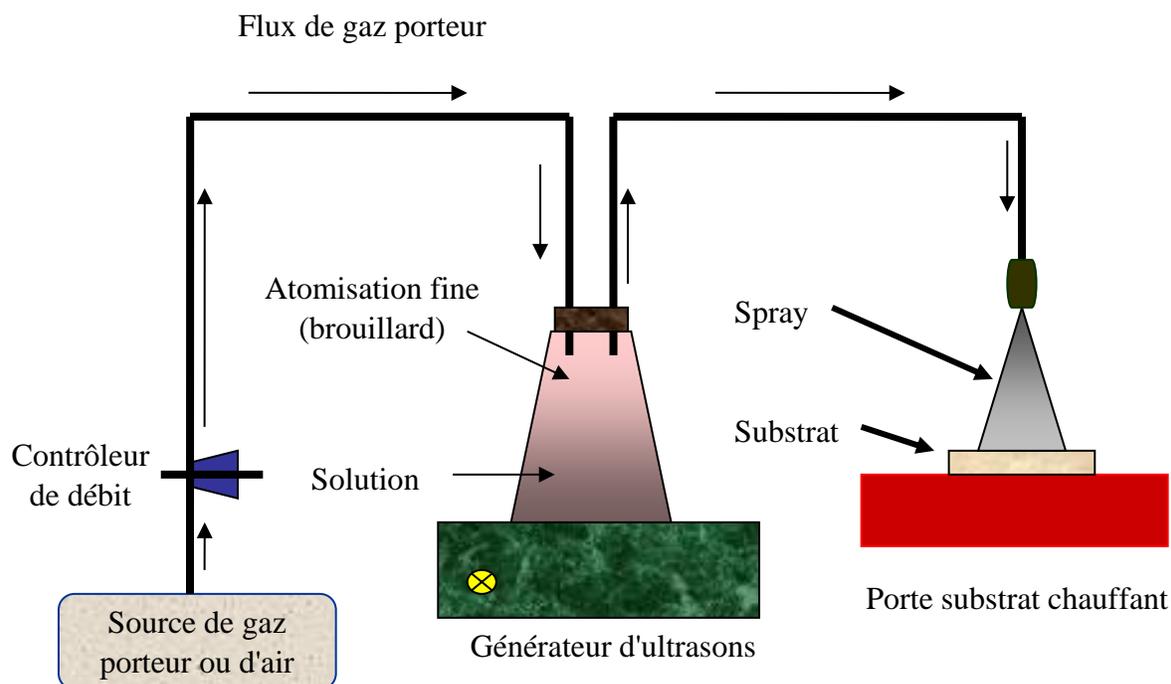
- Jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air<sup>27</sup>
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine<sup>28</sup>
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé<sup>29</sup>

---

<sup>27</sup> A.R. Belkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, et al, *Philips Journal of Research*, 50 (3-4) (1996) 365.

<sup>28</sup> S.P.S. Arya and H.E. Hitermman *Thin solid film* 193(1-2) (1990) 841.,

<sup>29</sup> C.H. Chen, E.M. Kleder et al, *J. Mater. Chem*, 6(5) (1996) 765.



**Figure III.1 :** Schéma simplifié de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

### III.3. Préparation de nos échantillons :

Dans ce travail, nous avons essayé d'optimiser les conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique d'échantillons **P'Isatine Thiosemicarbazone(isth)** :

Nos échantillons ont été déposés sur deux sortes de substrats différents, le verre et le silicium dopé de Bore de type p avec une résistivité égale à 6000  $\Omega$ .cm.

Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations par microscopie optique, par la transmission optique, la technique de la pointe chaude et les mesures électriques (courant-tension).

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propriété du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de poussière et de graisse et s'assurer que la surface du substrat ne comporte pas de défauts (planéité, rayures). Ces conditions sont indispensables pour avoir une bonne adhérence et uniformité du dépôt sur le substrat.

Les substrats sont nettoyés par bains d'ultrason, selon les étapes suivantes :

- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène (rinçage à l'eau distillé 5minutes).
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone (rinçage à l'eau distillé 5minutes).
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol (rinçage à l'eau distillé 5minutes).
- Séchage avec de l'air chaud.

### III.3.1. Préparation de la solution isth :

Nous avons préparé deux solutions isatine thiosemicarbazone dans le DMSO ayant la concentration (0.5g/25ml) et celle de (0.5g/50ml).



**Figure III.2. (a) :** *Solution de isatine thiosemicarbazide dans le DMSO*

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

Comme nous avons préparé une autre solution dans le méthanol (0.18g/25ml).



**Figure III.2. (b) :** *Solution de isatine thiosemicarbazide dans le méthanol*

L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée par l'équipe C2MO : Conception et Modélisation de Matériaux pour l'Optoélectronique au laboratoire de Génie Physique, université Ibn Khaldoun, Tiaret.

### Isatine thiosemicarbazone :

#### 2,3-INDOLEDIONE 3-THIOSEMICARBAZONE

La formule moléculaire :



État physique : solide

Masse molaire : 220.041885

Point de fusion= 268°C



**Figure III.3 :** *Apparence, une poudre jaune*

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

### III.4. Etude morphologique et optoélectronique des films de l'Isatine Thiosemicarbazone (Isth) déposé par spray pyrolyse ultrasonique :

#### III.4.1. Conditions de dépôt :

Afin de comprendre les mécanismes de formation des films minces de notre matériau organique l'Isatine Thiosemicarbazone (Isth). Nous avons plusieurs dépôts en faisant varier la température du substrat ; la concentration de notre solution de départ ainsi que le flux d'air porteur, le temps de dépôt et enfin la nature du solvant. Ces paramètres sont résumés sur le tableau suivant :

Echantillons/ Concentration	Solvant	Ts (°C)	Flux d'air l/min	Temps de dépôt (minutes)	Observations
T1 : 0.5g/25ml	DMSO	95	2.6	5	Dépôt sec
T2 : 0.5g/25ml	DMSO	95	2.6	5	Dépôt sec(dt <sub>2</sub> <dt <sub>1</sub> )
T3 : 0.5g/25ml	DMSO	100	2.6	10	Dépôt sec
T4 : 0.18g/25ml	Méthanol	95	2.6	7	Dépôt pauvre en matière

**Tableau III.1 :** Résumé des conditions de dépôt de nos films de l'Isth.

Les meilleurs dépôts sont présentés.

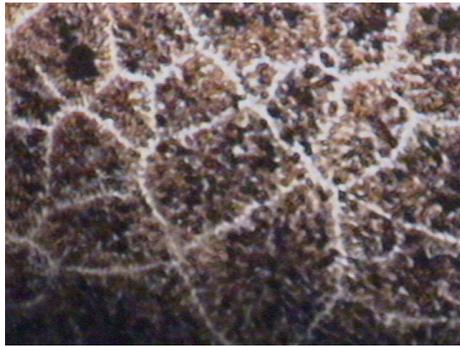
#### III.4.2 Morphologie/microstructure vue par microscopie optique :

L'étude de la morphologie des couches minces de l'Isth est étudiée par microscopie optique (métallographique (HUND 600)).

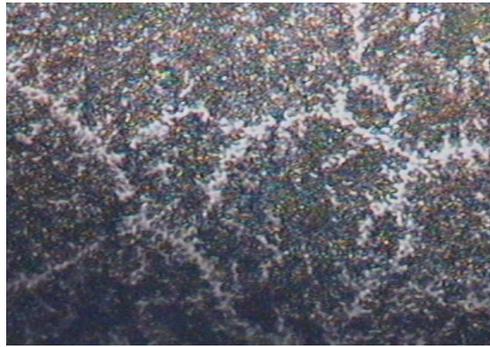
Les images suivantes représentent les meilleurs agrandissements :

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

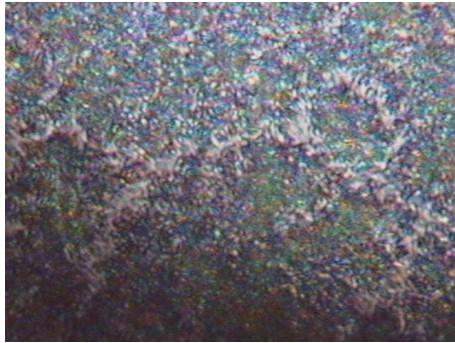
### III.4.2.a. Cas de l'échantillon T1 : Dépôt sec.



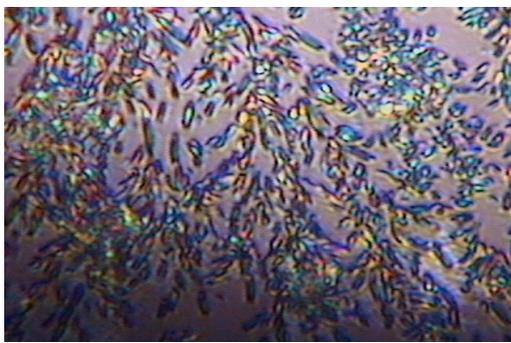
4/0.13



10/0.30



20/0.50



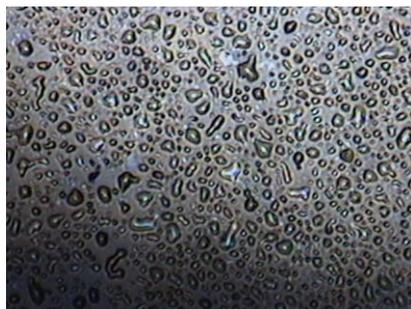
40/0.6

**Figure III.4 :** *Images de l'échantillon T1 à différentes échelles.*

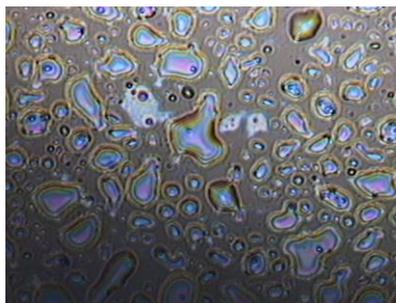
Les images présentées sur la figure III.4, montre clairement que nous avons de la matière formant la couche mince déposée. Nous avons des structures en îlots avec différentes distributions de tailles ou surfaces, mais avec le même type de configuration. Nous observant clairement des microstructures en forme de chaînes émergeant d'un grand îlot et ces chaînes sont constituées par des mailles en forme de nanograins ressemblants à des graines de riz.

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

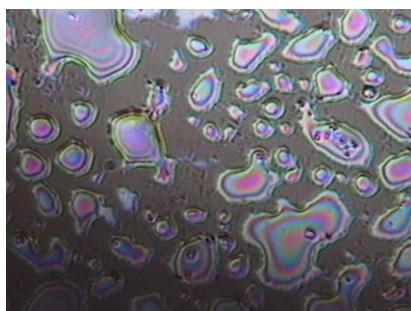
### III.4.2.b. Cas de l'échantillon T2 : Dépôt sec.



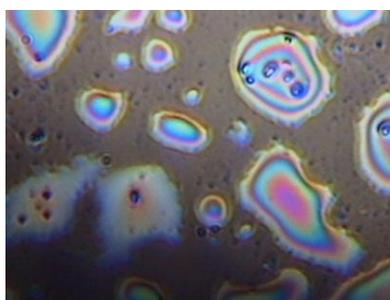
4/0.13



10/0.30



20/0.50



40/0.65

**Figure III.5 :** Images de l'échantillon T2 à différentes échelles.

La légère différence entre le film mince T2 avec celui de T1 est la distance entre le bec de spray et les substrats ( $d_{T2} < d_{T1}$ ). Nous observant clairement que le dépôt est sous forme de gouttelette du matériaux solidifiés connectées entre elle par un continuum formé par la même matière. Ce même comportement a été observé par d'autres groupes de recherche<sup>30</sup>.

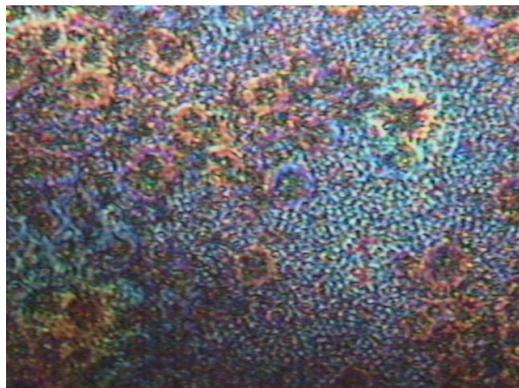
<sup>30</sup> A. Abdellah, B. Fabel, Paolo Lugli, Giuseppe Scarpa. *Organic Electronics* 11 (2010) 1031–1038.

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

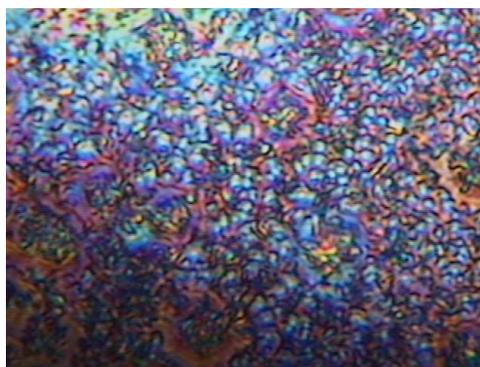
### III.4.2.c Cas de l'échantillon T4 :

La solution préparée dans le méthanol nous donne un précipité et pratiquement aucun dépôt n'a pu être obtenu.

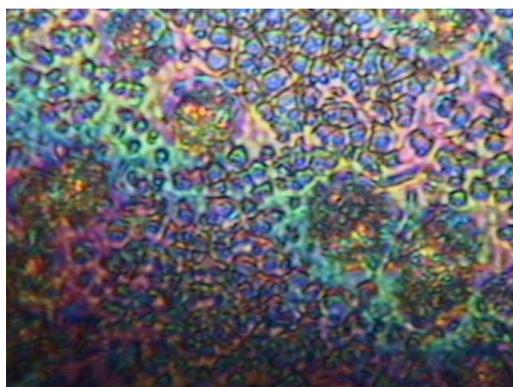
### III.4.2.c Cas de l'échantillon T3 : Dépôt sec.



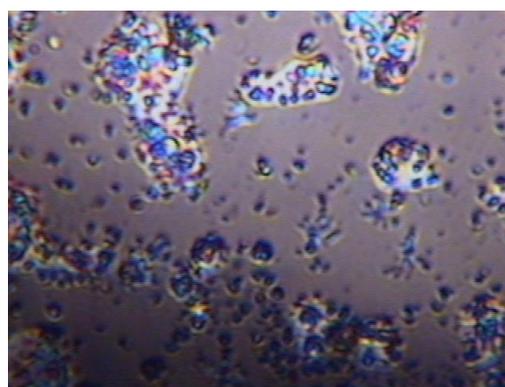
10/0.30



20/0.50



40/0.65



40/0.65

**Figure III.6 :** Images de l'échantillon T3 à différentes échelles.

Pour le dernier dépôt nous avons augmenté le temps de dépôt (10 minutes). Le dépôt est plus dense et homogène par rapport aux autres. Nous pouvons observer la fusion des îlots des films T1 et T2 ainsi que la densification des chaînes (déjà observés dans les autres films).

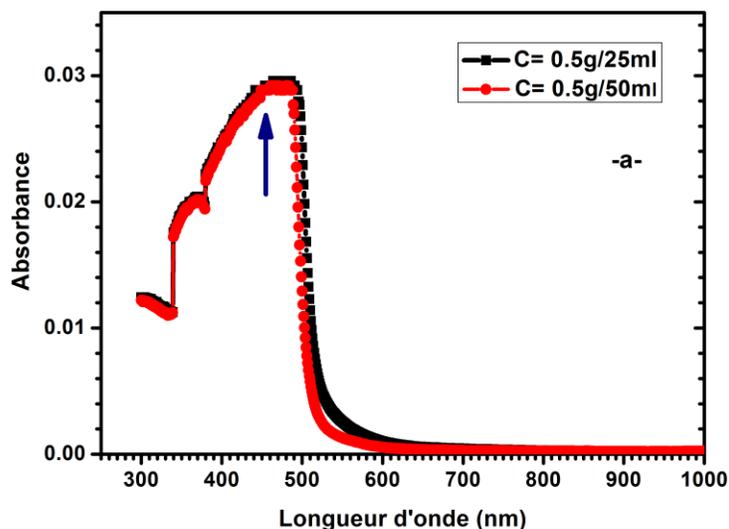
En résumé ; nous pouvons dire que les films obtenus sont formés par des gouttelettes individuelles et une couche sans trous constituée par l'empilement successif de ces gouttelettes.

### Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

La propagation et la déformation des gouttelettes lors de l'impact sur le substrat ont également pu être observées dans les images de microscopie optique. Les gouttelettes, qui sont supposées être sphériques à l'origine, sont déformées en structures plus semblables à des disques de diamètre accru et de limites plus élevées. Cette déformation est typique des dépôts de pulvérisation et devrait dépendre de la vitesse des gouttelettes et les propriétés des chocs ainsi qu'aux propriétés des solvants, comme la tension superficielle. Nous pouvons aussi supposer que ces effets pourraient être liés aussi à l'inhomogénéité du flux pulvérisé, contenant des gouttelettes de différentes tailles variant de quelques nanomètres de diamètre jusqu'à 40 nm.<sup>31,32</sup>

#### III.5. Etude par spectroscopie optique UV-Vis :

Les figures suivantes représentent les spectres UV visibles de notre échantillon en solution à 0.5g/ 25 et 50 ml.

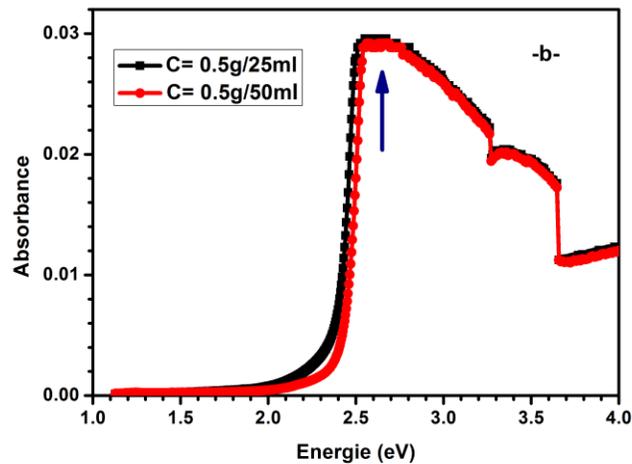


**Figure III.7-a-:** Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de notre solution de départ pour les deux concentrations 0.5g/25 et 50 ml.

<sup>31</sup> C.N. Hoth, R. Steim, P. Schilinsky, S.A. Choulis, S.F. Tedde, O. Hayden, C.J. Brabec, , *Org. Electron.* 10 (2009) 587–593.

<sup>32</sup> A. Abdellah, D. Baierl, B. Fabel, P. Lugli, G., Scarpa, ; *IEEE-NANO-2009*, (2009) 831–934

### Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

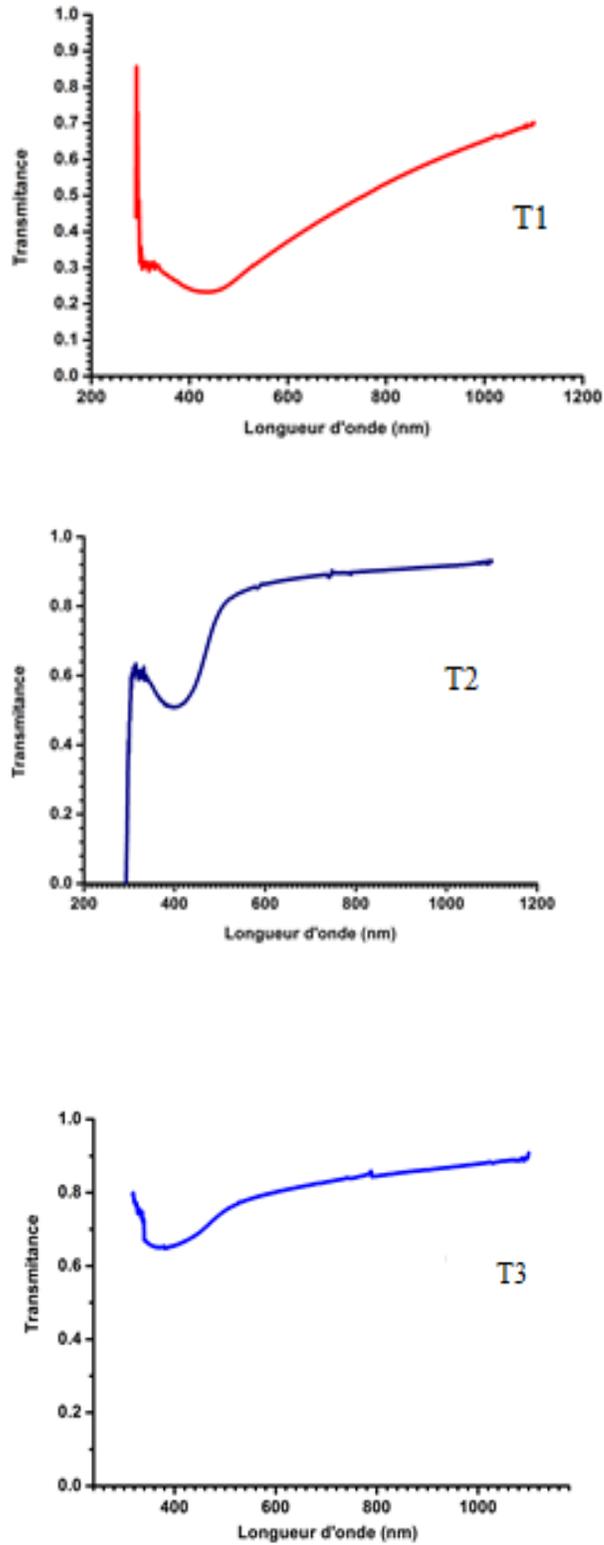


**Figure III.7-b-:** *Spectre d'absorbance en fonction de l'énergie de notre solution de départ pour les deux concentrations 0.5g/25 et 50 ml.*

Nous remarquons une très faible absorption de notre solution dans le visible et une légère absorption dans les ultraviolets ; suggérant que notre substance absorbe dans les UV d'où nous supposons que nous aurons un gap optique qui sera entre 2.5 eV à 3.5 eV pour le matériau déposé en couches minces.

Nous avons estimé les épaisseurs :  $d_{T1} \approx 400$  nm ;  $d_{T2} \approx 200$  nm ;  $d_{T3} \approx 150$  nm.

### Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces



**Figure III.8 :** Spectres de transmittance des films T1, T2 et T3.

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

Nous observons sur les trois spectres une transmission importante relativement à leurs épaisseurs respectives ; cela confirme le spectre d'absorbance de la solution de départ. Par ailleurs ; les couches minces ont été déposés sur des substrats en verre ordinaire (verre pour microscope) et le problème qui se pose c'est la transmission chute dans la gamme des UV d'où nous ne pouvons voir la suite de l'absorption de nos films. Nous observons une sorte de frange d'interférences et un redressement puis une chute de la transmission.

### III.6. Etude par les mesures électriques :

Nous avons essayé de vérifier la nature de la conduction de nos films, en utilisant la technique dite de la pointe chaude (Hot probe methode).

Nous avons fait des mesures courant-tension sur nos films. Nous avons appliqué une tension entre deux points sur la surface de nos films en la faisant varier entre -2 à +2 Volts et nous avons recueillis un courant.

Nous avons présenté sur les figures III. 9, 10 et 11, les caractéristiques courant tension de nos films et *nous avons été surpris par l'allure de nos courbes*. En effet, nous avons remarqué que l'allure change avec le type de substrat utilisé, qui est dans notre cas le verre et le silicium ainsi qu'une couche mince d'oxyde de zinc ZnO déposée sur un substrat de verre.

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

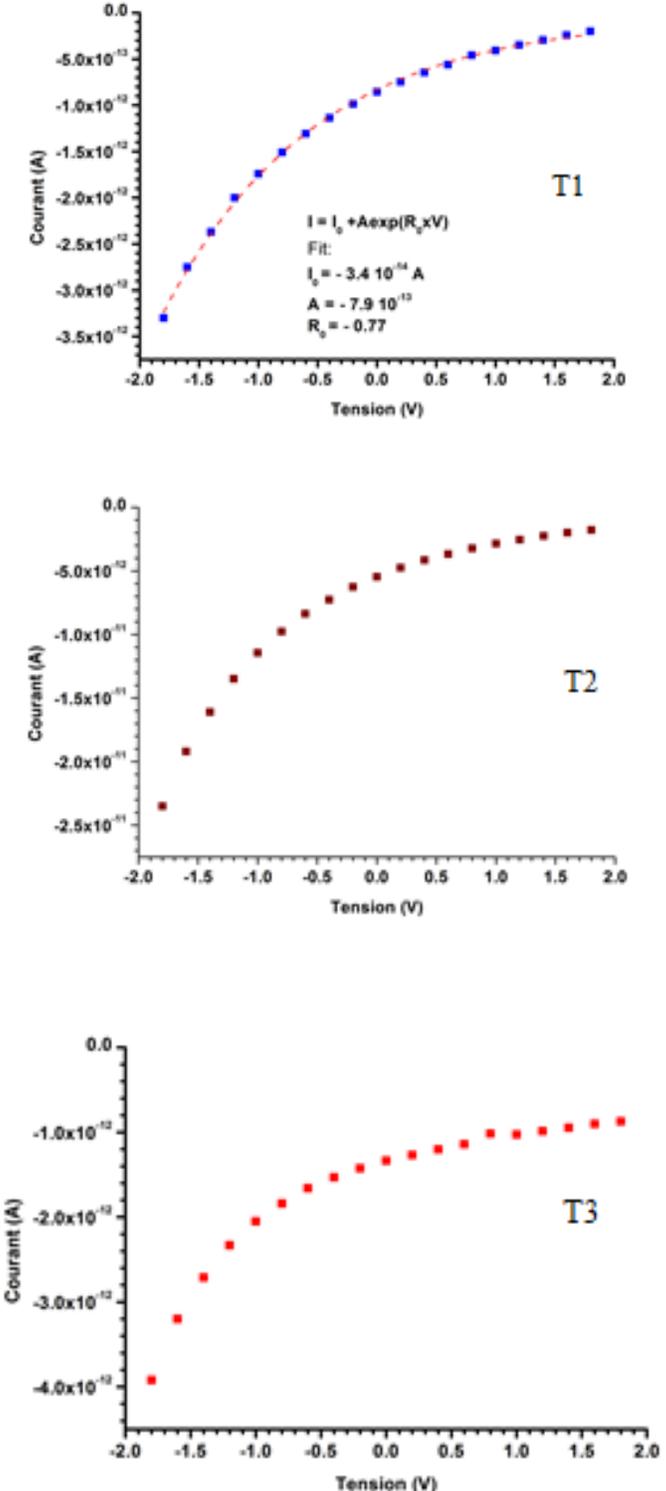


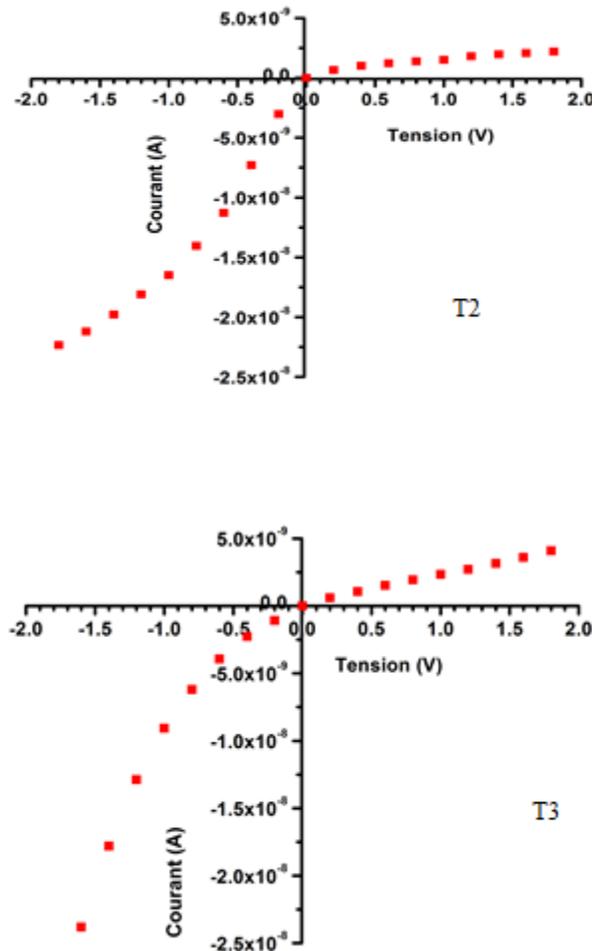
Figure III.9 : Caractéristique courant-tension de nos films déposés sur un substrat de verre.

### Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

Nous observons sur les figures III.9 que le courant est négatif en fonction de la tension. Par ailleurs, même à la tension 0 Volts nous avons un courant négatif. Nous remarquons aussi que le caractère de la conduction n'est pas ohmique vu l'allure de la courbe I-V, que nous avons fitter en une fonction exponentielle (Figure III.9, T1), en ayant la forme de l'expression suivante :

$$I = I_0 + Ae^{(R_0V)}$$

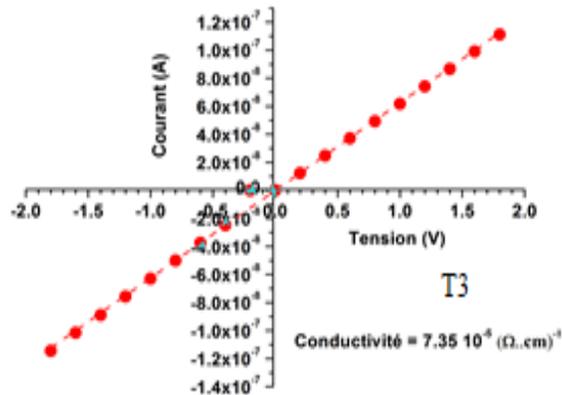
Ce comportement est dicté par la nature des porteurs de charges majoritaires qui sont les trous. D'où nous pouvons suggérer que les matériaux déposés en couches minces (Isth) est de type p.



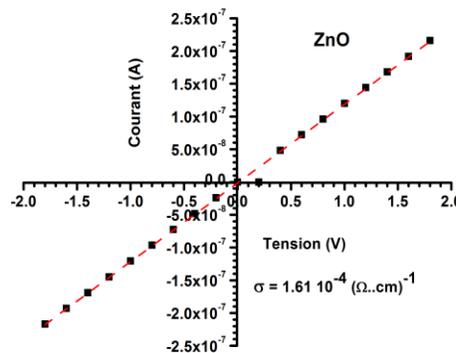
**Figure III.10 :** Caractéristique courant-tension de nos films déposés sur un substrat de silicium légèrement dopé bore très résistif ( $6000 \Omega.cm$ ).

### Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

En effet, ce comportement a été confirmé par les mesures courant-tension sur les mêmes échantillons déposés sur du silicium légèrement dopé au Bore avec une résistivité de l'ordre de  $6000 \Omega \cdot \text{cm}$ . Cette même allure a été déjà observée par d'autres groupes de recherche suggérant que le matériau est de type p<sup>33 34</sup>



-a-



-b-

**Figure III.11 :** Caractéristique courant-tension du film T3 déposés sur un film mince de ZnO d'épaisseur de l'ordre de 350 nm, et la couche mince de ZnO.

<sup>33</sup> M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, R. Baghdad, K. Chebbah, B. Kharroubi and B. Bouhafis. *Acta Physica Polonica A*, 129 N°6 (2016) 1155-1158

<sup>34</sup> Physics of Semiconductor Devices. S.M. Sze and Kwok K. Ng. John Wiley & Sons, Inc. ISBN:9780471143239; DOI:10.1002/0470068329. (2007).

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films minces

Nous avons aussi de calculer la conductivité de ce matériau sur les différents types de substrats utilisés (voir figure III.14), et nous les avons résumés sur le tableau II.2.

Echantillons	Type de substrat	Conductivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
Film de ZnO	Verre	$1.61 \cdot 10^{-4}$
T2	Si (Bore)	$2.22 \cdot 10^{-6}$
T3	Si (Bore)	$5.03 \cdot 10^{-6}$
T3	Film de ZnO	$7.35 \cdot 10^{-5}$

**Tableau III.2 :** Valeurs de la conductivité calculée pour les films de ZnO, T2 et T3 déposés sur différents substrats

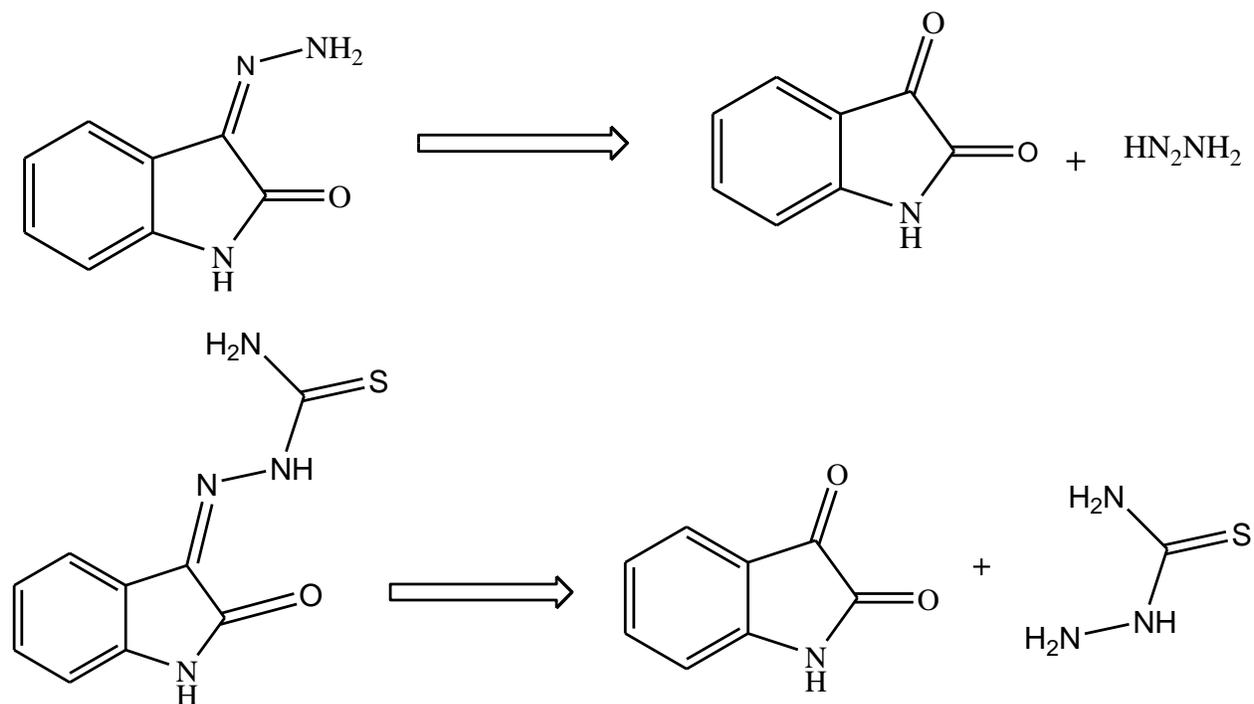
### III.7. Conclusion

Nous pouvons conclure que les couches minces de l'Isatine Thiosemicarbazone (Isth) déposées par spray pyrolyse ultrasonique, sont transparentes avec un gap optique de l'ordre de 3 à 3.5 eV absorbant dans la gamme spectrale des ultras violets ; que le caractère de la conduction est de type p. Nous pouvons pousser l'étude par microscopie électronique à balayage afin de voir la microstructure en détails et comprendre la formation des chaînes observée par microscopie optique et effectuant d'autres mesures (effet Hall) afin de vérifier et confirmer les résultats déjà obtenus.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale :

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des dérivés de l'isatine à partir de la condensation de ce dernier avec l'hydrazine et le thiosemicarbazide selon le schéma retro synthétique suivant :



**Figure 01 :** *Le schéma retro synthétique des dérivés -isatine.*

Les matériaux préparés ont été caractérisés en utilisant la spectroscopie UV-VIS et la spectroscopie infrarouge FTIR.

Les mesures diélectriques effectuées sur nos produits ont révélé un caractère semi-conducteur avec une énergie de gap environ de 2.64 eV pour l'isatine-3-hydrazone et de 2.94 eV pour l'isatine thiosemicarbazone.

Ces mêmes mesures ont données des valeurs de la conductivité de  $15.72 \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$  pour l'isatine thiosemicarbazone et  $17.01 \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$  Pour l'isatine-3-hydrazone.

L'élaboration de couches minces déposées par spray pyrolyse ultrasonique, effectuées sur notre produit de choix isatine thiosemicarbazone ont donné des couches transparentes avec un gap optique de l'ordre de 3 à 3.5 eV absorbant dans l'UV; nous constatons que le caractère de la conduction est de type p.

Nous pouvons pousser l'étude par microscopie électronique à balayage afin de voir la microstructure en détails et comprendre la formation des chaînes observée par microscopie optique en effectuant d'autres mesures (par effet Hall) afin de vérifier et confirmer les résultats obtenus.

# *Annexe*

# Annexe

## Techniques de caractérisations utilisées pour les couches minces :

### I- Microscopie Optique :

Nous avons utilisé un microscope optique métallographique pour les mesures optiques : Hund 6000 AM.



Figure 1 : Microscope optique

### I- Spectrophotometrie UV-Vis:

#### I.1. Transmission et constantes optiques:

L'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$  optique ainsi que l'épaisseur  $d$  d'une couche mince peuvent être déterminés à partir des mesures de transmission optique de la couche déposée sur un substrat transparent .

### 1.1.a. Principe de la méthode :

Les couches destinées aux mesures de transmission optique sont déposées sur un substrat de quartz. Les spectres de transmission sont enregistrés avec un spectrophotomètre Jenway Model 6800 à double faisceau permettant de parcourir une gamme spectrale allant de 190 nm à 1100 nm. L'appareil fonctionne en mode double faisceau : un faisceau de référence dans lequel sont disposés un substrat de quartz nu et un faisceau échantillon. Le pourcentage de transmission de la couche est alors égal au rapport de la transmission mesurée en s'affranchissant de l'ensemble couche+substrat et de celle du substrat nu. Ainsi les spectres obtenus seront corrigés de l'absorption dans le substrat.

### 1.1.b. Détermination du coefficient d'absorption optique $\alpha$ :

La transmission dans la zone de plus forte absorption est de la forme  $Ke^{-\alpha d}$  où K dépend des indices de réfraction de la couche et du substrat. L'épaisseur de la couche et la dispersion de l'indice ont été déterminées lors de l'analyse de la zone de transparence. L'utilisation de l'extrapolation de l'indice dans la zone de plus forte absorption s'avère justifiée par le fait que la détermination du coefficient d'absorption est peu sensible à la valeur exacte de l'indice de réfraction. On calcule alors K et on détermine  $\alpha$  à partir de l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{K}{T_{film}} \right)$$

Nous avons utilisé le long de ce travail l'expression qui fait intervenir la transmission et la réflexion:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

Tauc et al, ont montré que dans la région de forte absorption, le coefficient d'absorption peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha(\hbar\omega) = C_{te} |M|^2 \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega}$$

Où  $|M|^2$  est le carré des éléments de matrice des transitions supposés constants.

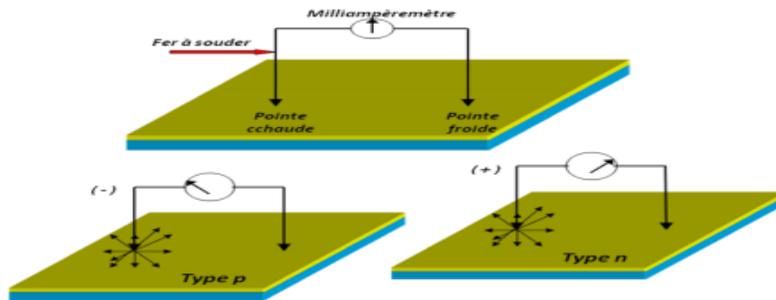
La détermination du coefficient d'absorption optique nous permet de déduire le gap optique suivant deux définitions. La première consiste à déterminer la valeur de l'énergie  $E_{04}$  pour laquelle le coefficient d'absorption vaut  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . La deuxième définition consiste à déterminer le gap de Tauc en faisant l'extrapolation de la partie linéaire de  $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{\frac{1}{2}}$  en fonction de  $\hbar\omega$  jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies

## II. Mesures électriques

### II.1 Méthode de pointe chaude (type des porteurs)

Détermination du type du semi-conducteur par la technique de la pointe chaude Cette technique (voir la figure III-15), consiste à déterminer le type du semi-conducteur. Elle est rapide fiable et efficace pour déterminer le type de sa conductivité. il suffit simplement d'appliquer une source de chaleur (fer à souder dans notre cas) et de relier le semiconducteurs à un milliampèremètre. Le fer à souder va jouer le rôle d'une source de chaleur pour l'une des électrodes du milliampèremètre qui va indiquer une valeur positive ou négative ; ce qui permet d'en déduire le type des porteurs majoritaires (sens positif (type n), sens négatif (type p)). L'application de la pointe chaude donne de l'énergie aux électrons du semi-conducteur ; ce qui va créer des paires électrons-trous localement et la concentration des porteurs minoritaires augmente. Ces derniers diffusent sous l'effet du gradient de leur concentration, qui est due à l'application d'un gradient de température allant de la pointe chauffée vers l'autre pointe qui donne naissance à un courant électrique, ce dernier est bouclé à travers le milliampèremètre. Le courant dû à la diffusion des porteurs minoritaires est négligé devant celui dû aux porteurs majoritaires.

Lorsque les trous diffusent loin de la pointe chaude ils suivent le sens du courant dans le semi-conducteur, donc c'est la pointe froide qui fournit les charges positives au milliampèremètre. Contrairement si les électrons diffusent loin de la pointe chaude ils remontent le sens du courant dans le semi-conducteur, c'est la pointe froide qui fournit les charges négatives. Ceci explique le sens de la déviation du milliampèremètre et le signe négatif dans l'équation de la diffusion des trous .



**Figure2 :** *Le principe de la technique dite « la pointe chaude »*

## Résumé :

Au cours de ce travail nous avons synthétisé l'isatine -3- hydrazone et l'isatine thiosemicarbazone à partir de la condensation de l'isatine avec l'hydrazine et le thiosemicarbazide afin de les utiliser comme des matériaux organiques et étudier leur propriétés physiques et chimiques.

La caractérisation est effectuée par spectroscopie infrarouge FTIR et spectroscopie UV-VIS, cette analyse donne un gap de 2.64 eV (l'isatine-3-hydrazone) et  $E_g = 2.94$  eV (l'isatine thiosemicarbazone).

Les mesures diélectriques donnent une conductivité  $\sigma = 15.72 \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1} m^{-1})$  (Isth) et  $\sigma = 17.01 \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1} m^{-1})$  Ish.

L'élaboration de couches minces sur le matériau (ISTH) déposées par spray pyrolyse ultrasonique, donne un gap optique de l'ordre de 3 à 3.5 eV absorbant dans l'UV.

Nous constatons que le caractère de la conduction est de type p.

Nous pouvons pousser l'étude par microscopie électronique à balayage afin de voir la microstructure en détails et comprendre la morphologie réelle en effectuant d'autres mesures (effet Hall) afin de vérifier et confirmer nos résultats obtenus.

## خلاصة:

خلال هذا العمل ، قمنا بتصنيع isatin-3-hydrazone و isatin thiosemicarbazone من تكاثف isatin مع hydrazine و thiosemicarbazide من أجل استخدامها كمواد عضوية ودراسة خواصهم الفيزيائية و الكيميائية.

يتم إجراء التوصيف بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR و مطيافية UV-VIS ، يعطي هذا التحليل فجوة تبلغ 2.65 eV (isatin-3-hydrazone) و 2.94 eV (isatin thiosemicarbazone) .

تعطي القياسات العازلة الموصلية  $\sigma = 15.72 \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1} m^{-1})$  ل isatin thiosemicarbazone و

$\sigma = 17.01 \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1} m^{-1})$  ل isatin-3-hydrazone

تطور الطبقات الرقيقة على المادة (ISTH) المودعة بواسطة رذاذ الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية ، يعطي فجوة بصرية من 3 إلى 3.5 إلكترون فولت في امتصاص الأشعة فوق البنفسجية.

نجد أن شخصية التوصيل من النوع p.

يمكننا دفع الدراسة عن طريق مسح المجهر الإلكتروني لرؤية البنية الدقيقة بالتفصيل وفهم التشكل الفعلي من خلال إجراء قياسات أخرى (تأثير القاعة) للتحقق من نتائجنا وتأكيدنا.