

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

Présenté par :

CHERIF HOSNI HANANE

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité : Nano physique

Thème :

Synthèse et dépôt en couches minces des composés organiques à base de Benzylidene-Aniline

Soutenu le : 19 septembre 2019

Devant le jury :

R. Baghdad	Professeur	Président
N. Ould Hamadouche	MCA	Examineur
D. Senouci	MCB	Directeur de mémoire
H. Chadli	MCB	Co-Directeur de mémoire

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2018/2019

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe C2MO : conception et modélisation des matériaux pour l'optoélectronique au laboratoire de génie physique, ainsi qu'au laboratoire de chimie.

*J'exprime ma profonde reconnaissance au Docteur **Senouci Djamel Eddine**, pour m'avoir accueilli, et qui a accepté d'assurer la direction de ce mémoire. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée et la liberté de travail qu'il m'a laissée pendant, je ne saurais le remercier assez pour les connaissances tant scientifiques que culturelles qu'il m'a apportées depuis que j'ai entamé avec lui ce mémoire.*

*J'exprime aussi ma profonde reconnaissance au Docteur **Chadli Hadj**, qui m'a appris les procédés de synthèse des produits organiques, je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée et les informations qu'il m'a données dans ce contexte.*

*Je remercie vivement le Professeur **Baghdad Rachid**, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je tiens à le remercier pour les nombreuses explications de certaines notions de physique en relation avec le sujet.*

*Je remercie vivement le Docteur **Ould Hamadouche Nadir**, qui a accepté d'examiner mon travail.*

Je remercie tous les enseignants de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, en particulier les enseignants de département de physique.



Dédicace

Je dédie ce travail :

À la mémoire de ma très chère mère

À la mémoire de mon père

*Grâce à vous que je suis là, grâce à vous que je serais très loin,
vous restez toujours dans mon cœur*

À ma tante et ma deuxième mère

À la mémoire de mon mari


À mes frères

À mes sœurs

À toute ma famille

À tous ceux que j'aime

Table de matières



*Une des clés du succès est la
confiance en soi*

Table de matière

Chapitre I généralités sur les semi-conducteurs organiques

<i>I-1-Introduction</i>	3
<i>I-2-Structure électronique des semi-conducteurs organiques</i>	3
<i>I-2-1-Phénomène de conjugaison et structure électronique des matériaux conjugués</i>	3
<i>I-2-2- Origine des états localisés dans les SCO : pièges électroniques</i>	4
<i>I-2-2-1.Défauts structuraux</i>	7
<i>I-2-2-2. Impuretés chimiques</i>	8
<i>I-2-2-3. Le désordre</i>	8
<i>I-3- Différences fondamentales semi-conducteurs organiques et inorganiques</i>	9
<i>I-3-1. Forces d'interactions</i>	9
<i>I-3-2. Effet de polarisation dans les semi-conducteurs organiques</i>	10
<i>I-4-Injection de charges dans les semi-conducteurs organiques</i>	11
<i>I-5-Mécanisme de conduction – propriétés électroniques des matériaux conjugués</i>	11
<i>I-6-Les composants optoélectroniques utilisant des semi-conducteurs Organiques</i>	12
<i>I-6-1-Les transistors organiques à effet de champ (OFETs)</i>	12
<i>I-6-2-Les Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)</i>	14
<i>I-6-3-Cellules Solaires organiques</i>	16
<i>Références bibliographiques</i>	19

Chapitre II Techniques de dépôt et de caractérisation

<i>II-1- Techniques de dépôt des couches minces organiques</i>	21
<i>II-1-1- Dépôt par spin coating (tournette)</i>	21
<i>II-1-2- Dépôt par évaporation sous vide</i>	22
<i>II-1-3- Dépôt par impression</i>	25
<i>II-1-4- Dépôt par spray</i>	25

<i>II.2.1. La diffraction des rayons X(DRX)</i>	28
<i>a-Interaction des rayons X avec la matière et Production des rayons X pour la diffraction</i>	28
<i>b-Diffraction des rayons X et la loi de Bragg</i>	29
<i>c-La diffraction sur poudre</i>	30
<i>c-1- Diffractogrammes, identification de phases</i>	30
<i>II-2-2-La spectroscopie d'absorption Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	31
<i>a-Spectromètre a transformé de Fourier</i>	32
<i>a-1- L'interféromètre de Michelson</i>	32
<i>a-2- La transformation de Fourier</i>	33
<i>b- Spectres et mesures</i>	34
<i>b-1- Spectre d'absorption infrarouge</i>	34
<i>b-2- Mesures</i>	34
<i>II-2-3- Profilométrie</i>	35
<i>II-2-4-La spectroscopie de transmission UV-visible</i>	35
<i>a-Excitations électroniques dans la matière organique</i>	36
<i>b-Transition directe et indirecte au voisinage du bord d'absorption</i>	37
<i>Chapitre III Résultats et discussions</i>	
<i>III-1-Introduction</i>	40
<i>III-2-Synthèse des composés organiques</i>	40
<i>III-2-1- synthèse de Benzylidene-aniline (mode opératoire)</i>	40
<i>III-2-2- Caractérisation du Benzylidene-aniline (poudre)</i>	41
<i>Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR</i>	41
<i>b-Diffraction des rayons X</i>	41
<i>III-2-3-Dépôt et caractérisation de couches minces de Benzylidene-aniline</i>	44
<i>a-Choix et nettoyage des substrats</i>	44
<i>b-Nettoyage des substrats</i>	45
<i>c-Conditions de dépôt par spin coating</i>	45
<i>d-Caractérisation des couches de Benzylidene-aniline</i>	45
<i>d-1- Profilométrie</i>	45
<i>d-2- Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR</i>	45

<i>d-3- Spectroscopie de transmission UV-Visible</i>	47
<i>III-2-4- Synthèse de 4-{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzène-1-sulfonique acid (mode opératoire)</i>	48
<i>III-2-5- Caractérisation de 4-{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzène-1-sulfonique acid (poudre)</i>	49
<i>a-Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR</i>	49
<i>b-Diffraction des rayons X</i>	50
<i>III-2-6-Dépôt et caractérisation de couches minces de 4-{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzène-1-sulfonique acid</i>	50
<i>a-Le dépôt</i>	50
<i>b-Caractérisation par transmission UV-visible</i>	51
<i>III-3-Conclusion</i>	52
<i>Références bibliographiques</i>	54

Liste de figures

Figure	Titre	Page
Chapitre-I- Figure 1-1	a) schéma des orbitales et liaisons de l'éthylène. b) digramme énergétique de la liaison carbone-carbone dans le cas d'une hybridation sp^2 . c) schéma des orbitales du benzène.	-4-
Chapitre-I- Figure1-2	Digramme énergétique de la famille des polyacènes.	-5-
Chapitre-I- Figure1-3	Diagramme d'énergie d'un atome, d'un cristal inorganique, d'une molécule, d'un solide moléculaire.	-10-
Chapitre-I- Figure1-4	Les deux principaux types de structures d'OFETs	-13-
Chapitre-I- Figure1-5	Structure et fonctionnement d'un OFET. Les différents modes de transports sont présentés par des flèches de couleurs	-14-
Chapitre-I- Figure1-6	Structure et fonctionnement d'une OLED	-16-
Chapitre-I- Figure1-7	Structure et fonctionnement d'une CSO	-16-
Chapitre-I- Figure1-8	Caractéristiques $J=f(V)$ d'une CSO (en rouge dans l'obscurité et en noir sous éclairage)	-18-

Chapitre-I- Figure 1-9	Les deux principaux types de structures de CSOs	-19-
Chapitre-II- Figure 1-1	Procédé de dépôt par spin coating	-22-
Chapitre-II- Figure 1-2	Equipement de dépôt de couches minces par Spin Coating	-22-
Chapitre-II- Figure 1-3	Procédé de dépôt par évaporation	-23-
Chapitre-II- Figure 1-4	Schéma d'une platine d'un bâti à multi creusets	-24-
Chapitre-II- Figure 1-5	L'évaporateur sous vide Moorfield	-25-
Chapitre-II- Figure 1-6	Dispositif expérimental montrant une buse de pulvérisation pneumatique avec lequel polymère utilisé comme couche active dans un photo-détecteur et dans un transistor déposé par spray [11-12].	-27-
Chapitre-II- Figure 1-7	Dispositif expérimental de pulvérisation ultrasonique [15].	-27-
Chapitre-II- Figure 1-8	Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d	-29-
Chapitre-II- Figure 1-9	Zoom autour du détecteur d'un diffractomètre sur poudre	-30-
Chapitre-II- Figure 1-10	Diffractogrammes sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange	-31-
Chapitre-II-	Représentation schématique de	-33-

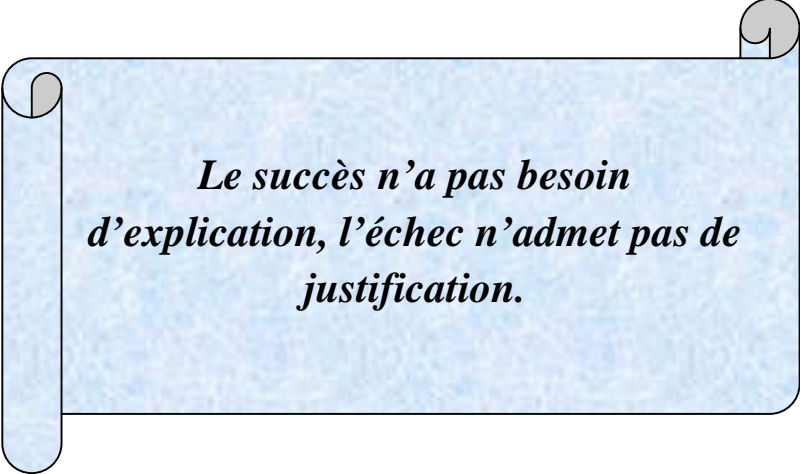
Figure 1-11	l'interféromètre de Michelson	
Chapitre-II- Figure 1-12	Profilomètre DEKTAK 8 de la société VEECO	-36-
Chapitre-II- Figure 1-13	Niveaux d'énergie et transitions électroniques	-37-
Chapitre-III- Figure 3-1	spectre d'absorption infrarouge du Benzylidene-aniline	-41-
Chapitre-III- Figure 3-2	a-La maille du cristal organique (BA) b- représentation 3D de la molécule (BA)	-42-
Chapitre-III- Figure 3-3	Diffractogramme d'une poudre de Benzylidene-aniline avec les orientations cristallographique correspondantes.	-44-
Chapitre-III- Figure 3-4	- Profil de surface de couche de Benzylidene aniline déposée à Température ambiante	-46-
Chapitre-III- Figure 3-5	Spectre d'absorption IR de la couche de Benzylidene aniline déposée à Température ambiante	-46-
Chapitre-III- Figure 3-6	Spectre d'absorption (a) de transmission UV-Visible (b) de la couche de Benzylidene aniline déposée à Température ambiante. Le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ au voisinage du bord d'absorption(c).	-47-

<p>Chapitre-III- Figure 3-7</p>	<p>- spectre d'absorption infrarouge de 4-{(E)-[(metoxyphenyl) methylidene] amino} benzene-1-sulfonic acid (poudre)</p>	<p>-49-</p>
<p>Chapitre-III- Figure 3-8</p>	<p>Diffractogramme d'une poudre de 4-{(E)-[(metoxyphenyl) methylidene] amino} benzene-1-sulfonic acid.</p>	<p>-50-</p>
<p>Chapitre-III- Figure 3-9</p>	<p>Spectre d'absorption (a) de transmission UV-Visible (b) de la couche de 4-{(E)-[(metoxyphenyl) methylidene] amino} benzene-1-sulfonic acid déposée à Température ambiante. Le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ au voisinage du bord d'absorption(c).</p>	<p>-51-</p>

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	page
Chapitre-III- Tableau III-1	Fonctions principales, leurs modes de vibration et leurs signatures dans la Benzylidene-aniline	
Chapitre-III- Tableau III-2	Angles de diffraction, indices hkl des plans réticulaires et taille des cristallites, obtenus à partir du diffractogramme de la figure III-3	
Chapitre-III- Tableau III-3	Fonctions principales, leurs modes de vibration et leurs signatures dans 4- {(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzène-1-sulfonique acid (poudre).	

INTRODUCTION GENERALE



*Le succès n'a pas besoin
d'explication, l'échec n'admet pas de
justification.*

Introduction générale

L'utilisation des semi-conducteurs inorganiques et plus particulièrement celle du silicium est très répandue dans l'électronique. Les excellentes propriétés de conduction électronique de ces semi-conducteurs liés à leur bonne organisation structurale sont surtout indispensables pour les composants de micro-électronique et de l'optoélectronique. Les domaines d'application de ces composants sont très variés allant de la télécommunication (réception satellite, téléphonie...) à l'automobile (radar...) en passant par l'informatique (processeur...). Cependant, les conditions de fonctionnement sont obtenues au prix de procédés de fabrication à hautes températures et donc coûteux. La volonté des industriels de réduire les coûts de production a été déterminante dans le développement rapide des semi-conducteurs organique (SCO). Du fait de leurs faibles mobilités intrinsèques, les SCO ne sont pas destinés à remplacer le silicium. Cependant, les faibles températures de fabrication ouvrent la voie à de toutes nouvelles applications bas coûts : les dispositifs ont en effet la possibilité d'être fabriqués sur tout type de substrat (flexible ou non) par des procédés en solution. Ainsi, depuis la découverte des polymères organiques conducteurs, d'intenses recherches menées en laboratoire et dans l'industrie ont abouti à la fabrication de transistors, de diodes électroluminescentes et de cellules solaires à base de semi-conducteurs organiques. La variété d'applications qui en découle rend l'électronique à base de semi-conducteur organique très attractive pour les industries comme pour les laboratoires.

La diversité des semiconducteurs organiques qui découle de possibilité de synthèse des matériaux organiques au choix ouvre ainsi une porte vers l'étalement et le développement de cette discipline.

Les matériaux organiques à base des molécules de faible poids appelés aussi cristaux moléculaires organiques ont trouvé leur place dans la fabrication de divers composants optoélectronique et en micro-électronique : les cellules solaires organiques, les diodes émettrices de la lumière, les transistors en couches minces...etc.

L'étude des couches minces organiques à base de Benzylidene-aniline a fait l'objet de ce travail. Cette molécule qui montre l'aspect conducteur au moins théoriquement, a été synthétisée puis déposée en couches minces par spin coating. L'ajout de nouveaux substituants à cette molécule est suivre l'évolution des propriétés optiques et électriques de ces nouveaux produits était est l'objectif principal de e travail.

Pour ce faire, le travail effectué consiste en deux parties : la première concerne une recherche bibliographique sur le sujet et l'autre concerne le travail expérimental proprement dit.

Dans le premier chapitre, nous avons exposé des généralités sur le semiconducteur organique : leur structure électronique de point de vue chimique, les états étendus et localisés dans cette classe des

matériaux et leur origine, tout ça a été fait en comparaison avec leurs homologues les semiconducteurs inorganiques. Quelques applications de cette catégorie de semiconducteurs a été brièvement décrites.

Le deuxième chapitre aborde les techniques de dépôt des couches minces organiques. L'accent a été mis sur l'évaporation thermique sous vide, le spin coating ainsi que le dépôt par spray. L'exposé des techniques de caractérisation utilisées dans l'analyse des produits élaborées constitue une bonne partie de ce chapitre.

Le troisième chapitre résume les procédés de synthèse et de dépôt des matériaux organique ainsi que les résultats de caractérisation des produits et des couches minces organiques élaborés.

CHAPITRE I

*Celui qui est absent à son excuse
avec lui*

I-1-Introduction

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. Le polymère est une macromolécule dont la structure et les motifs (monomères) se répètent régulièrement sur une très grande longueur de chaîne. En revanche, les petites molécules possèdent un poids moléculaire fini et ne sont constituées que d'un ou de quelques monomères.

Du fait de leur haut poids moléculaire, les polymères ne peuvent pas être mis en forme par évaporation sous vide. La plupart du temps, ils sont déposés par des procédés en solution tels que l'impression à jet d'encre et le spin coating. Dans le cas des petites molécules, elles ont la possibilité d'être déposées par évaporation sous vide ou en solution.

Le caractère semi-conducteur des composés organiques est dû à la présence d'un système pi (π) conjugué, présentant une alternance de simple et double liaison. Ce phénomène de conjugaison est explicité ultérieurement.

I-2-Structure électronique des semi-conducteurs organiques

I-2-1-Phénomène de conjugaison et structure électronique des matériaux conjugués

L'atome de carbone est l'élément de base des semi-conducteurs organiques. Il est donc important d'expliciter sa structure électronique, qui est à l'origine de la formation des systèmes conjugués. Cet élément, situé dans la colonne IVA du tableau périodique, possède une configuration électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ à l'état fondamental. Pour réaliser des liaisons interatomiques, les orbitales s et p vont se mélanger pour former de nouvelles orbitales hybrides sp, sp^2 et sp^3 . Dans le cas de l'éthylène (**Figure 1-1, a et b**), le carbone triplement lié adopte une configuration sp^2 , dans laquelle les orbitales p_x et p_y se combinent à l'orbitale 2s. Le recouvrement axial des orbitales hybrides sp^2 des atomes adjacents donne lieu à la formation des orbitales moléculaires σ liante et σ anti-liante, dites généralement liaisons σ . Cette liaison covalente très stable forme le squelette de la molécule (≈ 400 kJ/mol). Le recouvrement latéral des orbitales p_z des deux carbones voisins forme, quant à lui, des orbitales moléculaires π^- et π^+ , dites liaisons π ($\approx 150-250$ kJ/mol). Le doublet d'électrons partagé dans la double liaison (électrons π) est placé dans l'orbitale moléculaire liante car elle est la plus stable. En raison du fort recouvrement axial, l'écart énergétique entre les orbitales σ^- et σ^+ est plus important par rapport à celui des orbitales π^- et π^+ , pour lesquelles le recouvrement latéral est moins efficace. Lorsque les atomes voisins possèdent eux aussi une

orbitale non hybridée p_z , comme pour le benzène (**Figure 1-1, c**), chaque orbitale p_z se recouvre latéralement avec ses deux voisines et les électrons π correspondants ne peuvent pas être assignés à un atome en particulier. Un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne carbonée, c'est le phénomène de conjugaison.

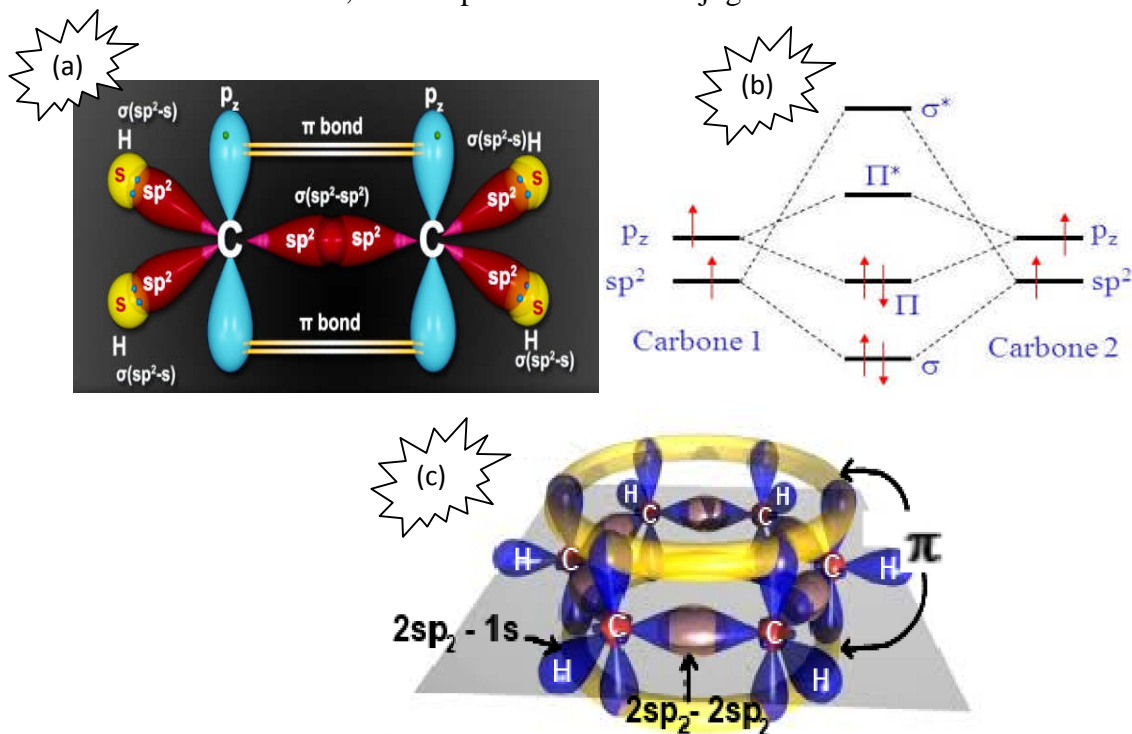


Figure 1-1 : a) schéma des orbitales et liaisons de l'éthylène - b) digramme énergétique de la liaison carbone-carbone dans le cas d'une hybridation sp^2 - c) schéma des orbitales du benzène –adaptés de [1].

Concernant les polymères, oligomères ou petite molécules conjuguées, la conjugaison s'étend sur un nombre plus important d'atomes ou d'unités monomères. Nous pouvons citer l'exemple des hydrocarbures polycycliques aromatiques (**Figure 1-2**). Lorsque l'on passe du benzène au pentacène, le nombre d'orbitales atomiques impliquées dans la formation des orbitaux moléculaires est de plus en plus grand et conduit à une diminution de l'écart énergétique (ΔE) entre le dernier niveau liant occupé (HOMO) et le premier niveau anti-liant inoccupé (LUMO). De manière similaire au problème de la boîte quantique 1D ($\Delta E \propto 1/LC$), une extension de la longueur de conjugaison (LC) implique une diminution de l'écart énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO. Cette différence est appelée « gap » du composé organique.

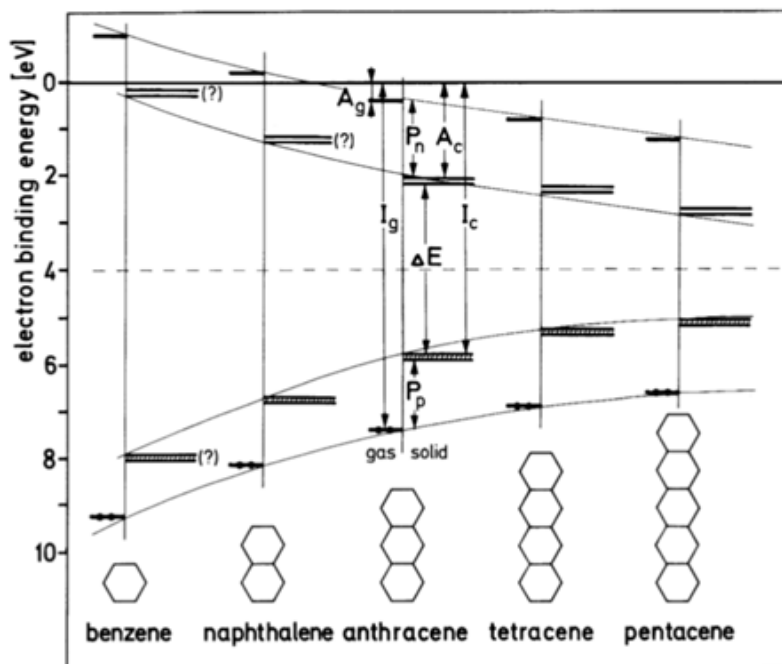


Figure 1-2 : Diagramme énergétique de la famille des polyacènes [2]

Ainsi, dans le cas idéal d'un polymère de conjugaison ininterrompu, le système d'électrons π sur toute la structure et le gap devrait tendre vers une valeur nulle. Le polymère présenterait ainsi un caractère métallique et un électron présent sur cette chaîne pourrait se déplacer librement dans une « super orbitale » π , assimilable à une bande d'énergie. En réalité, la longueur de conjugaison est finie et sature pour une longueur de conjugaison effective (LCE), qui dépasse rarement les 20 unités monomères. Ce phénomène peut être observé en regardant l'évolution du gap ou de la longueur d'onde maximum d'absorption (λ_{\max}) lorsque l'on augmente le nombre d'unité monomère (n) d'un oligomère (saturation de λ_{\max} ou du gap lorsque n croît) [3]. La raison la plus souvent avancée pour expliquer l'origine de la LCE est la présence de ruptures de conjugaisons liées aux changements de conformation des molécules/monomères ou à des défauts de structure. Cependant, dans le cas de molécules planes (cycles fusionnés), la saturation de λ_{\max} subsiste alors que l'effet de la conformation est négligeable [4]. Une question peut alors se poser : quelle est l'origine fondamentale de ce phénomène ? En réalité, pour un polymère 1D, cela provient du fait que toute excitation est localisée [5]. En effet, une excitation (électron, trou, exciton ...) induit la formation de segments polymères quinoïdes, moins stables en énergie que les segments aromatiques (polythiophène : différences de $\Delta E \approx 125$ kJ/mol par unité monomère, Figure 2, b et c). Ainsi, à mesure que l'excitation s'étend, la partie intermédiaire constituée de formes quinoïdes

grandie, et le système perd de plus en plus d'énergie (i.e. déstabilisation, LUMO augmente/HOMO diminue, et le gap diminue). En conséquence, le système conjugué va avoir tendance à confiner une telle excitation. L'état excité est donc localisé et c'est la raison principale pour laquelle si l'on regarde le spectre d'absorption, la longueur d'onde maximum d'absorption (ou le gap) sature lorsque n augmente. Ainsi, les gaps des SCO se situent généralement entre 1,5 et 3 eV [6] et peuvent parfois descendre jusqu'à 1.1 eV [7].

I-2-2- Origine des états localisés dans les SCO : pièges électroniques

Dans cette section, nous allons examiner l'origine des pièges électroniques dans les semi-conducteurs organiques. Connaître l'origine des pièges électroniques semble être important dans la mesure où ils vont dicter le fonctionnement de tout composant à la base des SCO. En effet, les pièges présents dans le semi-conducteur et aux interfaces engendrent des instabilités électriques et diminuent les performances du transistor en limitant l'injection et le transport de charge. De plus, il est très difficile d'appréhender le comportement électrique de ces pièges qui peuvent également provoquer une dispersion des paramètres électriques d'un transistor à l'autre. Ainsi, connaissant l'origine des pièges, il sera possible de mettre en place des stratégies pour améliorer les caractéristiques électriques du transistor.

Un piège électronique peut être défini comme un état localisé situé dans le gap du composé organique qui va conduire au piégeage d'une charge électrique. Les pièges électroniques présents dans le semi-conducteur sont d'une grande variété. Nous pouvons, en première approche, les catégoriser en fonction de leur caractère intrinsèque ou extrinsèque. Dans la première catégorie, les défauts de structure peuvent provoquer la création de sites de piégeage de charges. Plus généralement, les pièges intrinsèques induisent du désordre, conduisant à la localisation des états étendus. Les impuretés chimiques sont quant à elles considérées comme la source principale de pièges extrinsèques. En outre, il est aussi possible de les caractériser en termes d'énergie: les pièges sont considérés comme superficiels si l'agitation thermique est suffisante au dépiégeage du porteur. Dans le cas contraire, on parlera de pièges profonds. Enfin, les pièges peuvent être distingués par rapport à leur localisation, c'est-à-dire s'ils se trouvent à l'interface ou dans le volume.

Les pièges peuvent donc résulter de la présence de défauts structuraux, de désordre énergétique et géométrique ou encore d'impuretés chimiques dans le semi-conducteur. Mis à part le semi-conducteur, les pièges électroniques présents dans le transistor peuvent être dus à l'isolant de grille. En effet le canal se forme dans les premières couches moléculaires à l'interface semi-conducteur/diélectrique [8],[9]. Ainsi les groupements chimiques en surface du diélectrique vont participer au phénomène de piégeage des porteurs de charges.

I-2-2-1. Défauts structuraux

Dans les semi-conducteurs organiques, les pièges sont généralement situés dans les régions présentant des irrégularités dans la structure. Ces irrégularités peuvent avoir différentes origines : une liaison pendante, une molécule supplémentaire (interstitielle) ou en défaut (lacune), un désalignement de molécules, une dislocation ou encore un joint de grain. Ces défauts de structure modifient les niveaux énergétiques des molécules environnantes et conduisent souvent à des états situés dans le gap, c'est-à-dire à des états pièges. Dans le cas de monocristaux de naphthalène ou d'anthracène [10], la densité typique de pièges est de l'ordre de 10^{14} - 10^{15} /cm³. Cependant la source principale de défauts est souvent attribuée aux défauts étendus (dislocation,..) dont la densité peut atteindre 10^{19} /cm³. Les monocristaux ultras purs peuvent quant à eux attendre des densités de pièges très faibles comme pour le pentacène dont la densité de défauts est de l'ordre 10^{11} /cm³ [11]. Les films minces, souvent poly- cristallins, vont, de leur côté, montrer une densité de défauts plus importante que les monocristaux organiques. En général, la majorité des défauts se situent au niveau des joints de grains. Dans ce qui suit nous donnons l'exemple des films minces déposés par évaporation thermique et à l'influence des conditions de dépôt sur la morphologie de la couche. La morphologie du film évaporé va essentiellement dépendre de la cinétique de croissance du film et des propriétés de surface du substrat. Concernant la cinétique de croissance, deux paramètres vont influencer la structure du film : la température du substrat et la vitesse de dépôt. Dans le cas d'une nucléation homogène, l'augmentation de la température du substrat et la diminution du taux d'évaporation, vont tous les deux, mener à une taille de grain plus importante et donc à une réduction de la densité de pièges [12]. D'autre part, la qualité cristalline du film déposé par évaporation est fortement influencée par les propriétés de surface du substrat. La structure du film mince va essentiellement dépendre de l'énergie de surface et de la rugosité du substrat. En ce qui concerne la rugosité, une augmentation de celle-ci peut mener à une densité de nucléation plus importante comme dans le cas du pentacène, ou une diminution de la taille des grains ont été observée [13]. Quant à l'énergie de surface, le dépôt d'un semi-conducteur organique sur une surface de haute énergie mène généralement à des films désorganisés alors qu'une surface de faible énergie conduit à des tailles de grains plus importantes.

Les défauts de structure sont souvent thermodynamiquement instables et il est donc possible de les traiter par recuit thermique. Pour des films de pentacène, l'effet du recuit a été largement étudié [10]. Il a été démontré qu'un recuit à température modérée (50°C) aboutit à une amélioration de la cristallinité du film et donc à une réduction de la densité de défauts.

I-2-2-2. Impuretés chimiques

Lors de la synthèse organique des matériaux conjugués, la présence d'impuretés liées aux solvants et aux catalyseurs est inévitable. Pour les polymères, une concentration résiduelle en impureté inférieure à 1% reste un challenge. Quant aux petites molécules, elles bénéficient de meilleures techniques de purification leur permettant d'atteindre des concentrations en impureté aux alentours de 1 ppm (0,0001%). Dans ces matériaux, le type d'impureté et leurs effets sur les propriétés de conduction sont très différents comparés aux semi-conducteurs inorganiques. Les impuretés de substitution introduites lors du dopage des matériaux inorganiques induisent des variations de conductivité de plusieurs ordres de grandeur. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, les liaisons entre les impuretés et le matériau hôte ne sont pas covalentes et ne mettent donc pas en jeu un partage d'électrons. En conséquence, les impuretés ne sont pas nécessairement électriquement actives et constituent généralement des pièges ou des centres de recombinaison. Dans le cas où les niveaux HOMO/LUMO des impuretés se situent dans le gap du matériau, ils forment directement des états pièges. Dans le cas contraire, la différence de taille des molécules peut conduire, pour des cristaux moléculaires, à une déformation du réseau menant à la formation d'états localisés.

I-2-2-3. Le désordre

Il existe deux types de désordre : le désordre statique et le désordre dynamique. Le désordre statique apparaît surtout dans les semi-conducteurs amorphes et poly-cristallins. Il peut résulter de défauts structuraux, d'impuretés chimiques, de joints de grains, de polymorphisme cristallin, d'une flexibilité de conformation et d'effet électrostatique. Une conséquence directe du désordre est une localisation des états électroniques étendus [14]. Lorsque le désordre est faible, les états localisés se trouvent en queue de bande. Une augmentation du désordre va se traduire par une localisation plus importante des états étendus jusqu'à la localisation complète des états pour des matériaux très désorganisés. Le désordre statique possède une contribution énergétique et spatiale. Le désordre énergétique reflète la fluctuation des niveaux d'énergie dans le matériau. Dans le cas des matériaux conjugués organiques, il peut tout d'abord provenir de la liberté de conformation qui provoque une distribution des angles de torsion dans la molécule ou dans le polymère. Les rotations engendrent un défaut de planarité du

système conjugué entraînant une rupture de conjugaison par un mauvais recouvrement des orbitales π . Ici, le désordre énergétique est lié à la formation de segments de molécules ou polymériques de niveaux HOMO-LUMO différents. Le désordre énergétique peut aussi être induit par des effets électrostatiques ou de polarisation des molécules environnantes. Cet effet varie en fonction de l'empilement local des molécules et va être exacerbé lorsque celles-ci possèdent un moment dipolaire. En « théorie », ce désordre est simulé par une forme gaussienne de la densité d'états disponibles (DOS). Le désordre géométrique provient quant à lui de la distribution relative des séparations entre molécules voisines impliquées dans le transfert de charge. Ce désordre de position est donc caractérisé par une fluctuation de l'intégrale de transfert, qui est liée au recouvrement des orbitales π entre molécules ou segment de polymère conjugué. Pour sa part, le désordre dynamique vient du couplage entre les électrons et les vibrations intra/intermoléculaires (phonons). Lorsqu'une charge se trouve sur une molécule, les interactions électron-vibration modulent les niveaux d'énergie et l'intégrale de transfert. Ainsi, de manière équivalente au cas du désordre statique, le désordre dynamique particulièrement utile pour décrire le transport de charges dans les cristaux organiques (absence de désordre statique).

I-3- Différences fondamentales semi-conducteurs organiques et inorganiques

I-3-1. Forces d'interactions

Une des principales différences entre les semi-conducteurs inorganiques et organiques réside dans la structure atomique des matériaux. Dans un cristal inorganique, les atomes constituent un réseau géométrique régulier dont le motif élémentaire se répète de façon périodique à grande échelle. Ainsi, les atomes sont liés par des liaisons covalentes fortes (318 kJ/mol pour le silicium) permettant la délocalisation des électrons sur l'ensemble du cristal. Les cristaux ou films minces de semi-conducteurs organiques sont, quant à eux, composés d'un assemblage de molécules, elles-mêmes constituées d'atomes. Alors que les liaisons intramoléculaires sont fortes, les liaisons intermoléculaires sont de type de Van der Waals et présentent des énergies inférieures à 40 kJ/mol. [Référence thèse de doctorat Robin Malo page 21 en 2017]

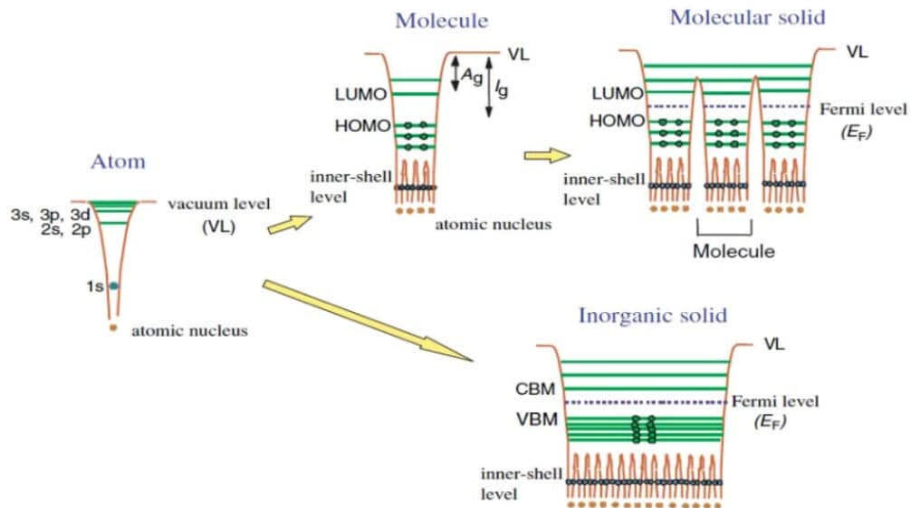


Figure1-3 : Diagramme d'énergie d'un atome, d'un cristal inorganique, d'une molécule, d'un solide moléculaire –Extrait de[15].

Cette différence de forces d'interactions à une implication au niveau de la largeur des bandes d'énergie qui correspond à la densité d'états électroniques disponibles (DOS). La Figure 3 résume l'origine de la formation des bandes électroniques dans les cristaux inorganiques et organiques. Pour le cristal inorganique, le fort couplage entre atomes conduit à des largeurs W de bandes de valence (BV) et de conduction (BC) comprises entre 5 et 10 eV. Dans l'hypothèse d'une absence de désordre, les états sont délocalisés sur l'ensemble du cristal. Dans le cas des cristaux organiques, les faibles couplages des orbitales des molécules adjacentes se traduit par des largeurs de HOMO et LUMO étroites allant de 0,1 à 0,5 eV. La largeur des bandes va donc dépendre de l'efficacité du recouvrement orbitaire qui est lui-même tributaire de la distance intermoléculaire. La différence de force d'interaction va avoir une autre conséquence : le phénomène de polarisation qui va être détaillé dans le paragraphe suivant.

1-3-2. Effet de polarisation dans les semi-conducteurs organiques [16]

L'ajout d'une charge dans un solide va entraîner une polarisation de l'environnement. Cette polarisation peut s'étendre à diverses échelles dans le matériau. On peut essentiellement distinguer trois types de polarisation :

- ✓ La polarisation électronique correspond à la déformation du nuage électronique avec la création d'un dipôle électrique. Pour les semi-conducteurs organiques, le champ électrique créé par la charge induit un déplacement des électrons pi voisins.
- ✓ La polarisation moléculaire découle de la polarisation électronique et est associée aux déplacements des noyaux atomiques de la molécule (vibrations de la molécule).

- ✓ La polarisation du réseau correspondant au réarrangement géométrique des molécules environnantes.

I-4-Injection de charges dans les semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques, actuellement utilisés dans les transistors, sont considérés comme intrinsèques avec une densité de porteurs intrinsèques la plupart du temps inférieure à $10^{14}/\text{cm}^3$ [17]. Dans ce cas, l'injection aux électrodes est le mécanisme majoritaire pour générer les porteurs de charge. Dans les transistors organiques, le courant du drain peut être limité par l'injection aux électrodes ou par le transport dans le canal. Une mauvaise injection à l'interface métal/semi-conducteur organique (M-SCO) peut ainsi être le facteur principal limitant les performances du transistor. L'efficacité de l'injection va essentiellement dépendre de la qualité du contact M-SCO et donc de la barrière énergétique qui en résulte. La barrière de potentiel vue par les charges dans le métal va être dictée par les niveaux d'énergies du métal et du semi-conducteur mais surtout par la formation de dipôles à l'interface M-SCO. [Thèse de doctorat de Robin Malo page 24 en 2017].

I-5-Mécanisme de conduction – propriétés électroniques des matériaux conjugués

Il s'agit de comprendre comment est générée une charge au sein de ce matériau et comment s'effectue la conduction.

Le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas en une réaction acide /base .le dopage redox peut alors être de type n ou p selon qu'on introduit des charge négatives ou positives. Le dopage de type n(ou p) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou retrait) d'électrons transformant les chaînes en poly-anions (ou poly-cations).dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate .ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réduction(ou oxydant) adapté accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre –ions nécessaires à la conservation de l'électro-neutralité du système.

Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage redox est réversible.de plus , conducteurs inorganiques, en ce que l'ajout de charges (minoritaires)dans les composés inorganique se faisant par dopage par substitution, entraine une déformation du

réseau cristallin qui est légère et localisée alors que lorsqu'une déformation du réseau cristallin qui est légère et localisée alors que lorsqu'une charge est introduite sur une chaîne polymère, elle engendre une déformation de la chaîne. Dans le premier cas, la structure de bande est conservée et le dopage de type n (ou p) revient à introduire un électron (ou un trou) délocalisé dans la BC (ou la BV), alors que dans le second le changement de conformation de la chaîne modifie le recouvrement orbitaire et donc la structure électronique de l'ensemble : l'ajout de charges se marque par l'apparition d'états localisés dans le gap accompagné d'un remaniement des bandes de valence et de conduction. Lorsque le taux de dopage augmente, ces états discrets créés dans le gap peuvent alors également former des bandes, caractéristique de la délocalisation des charges.

L'interaction entre les charges introduites (électrons ou trous) et les chaînes π -conjuguées provoque une déformation de ces dernières qui modifie le transport des charges : c'est le couplage électron-phonon. Ainsi lorsqu'une charge se déplace sur une chaîne polymère, elle en modifie la structure énergétique qui influe alors sur la distribution des charges et ainsi de suite, ce qui rend la modélisation des phénomènes de transport électronique plus ardue que dans le cas des métaux.

La liaison σ doit être forte afin de maintenir la molécule intacte même en cas de présence d'un électron ou d'un trou dans la liaison π (état excité). En effet, un état excité affaiblit le lien π et la molécule se scinderait sans la présence de la liaison σ . De plus, les orbitales σ des molécules voisines doivent se chevaucher afin de permettre le déplacement des électrons et des trous entre les molécules. L'écart énergétique entre la forme initiale et la forme chargée plus énergétique correspond au gain d'énergie du système électronique π -délocalisé [18]. [Thèse de doctorat d'état Es-Sciences physique page 23 en 2011].

I-6. Les composants optoélectroniques utilisant des semi-conducteurs Organiques

1-6-1- Les transistors organiques à effet de champ (OFETs)

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les recherches sur les transistors organiques (OFETs) utilisant des SCO se sont intensifiées. A l'inverse de leurs analogues en silicium, les SCO peuvent être déposés sous forme de films minces sur des supports flexibles par sublimation, ou par des procédés d'impressions de types jet d'encre ou Offset à partir des

produits Solution. [19] Bien que plus lents que les semi-conducteurs minéraux, les OFETs offrent des performances suffisantes pour la réalisation de circuits intégrés, de dispositifs pour l'affichage (écrans plats) ou encore en micro-électronique.

Les transistors sont des composants électroniques fondamentaux dans les circuits électroniques modernes. Ils sont utilisés comme amplificateurs ou comme interrupteurs. Le changement de conductivité d'un SCO lorsqu'on lui applique un champ électrique est appelé effet de champ. Le champ électrique est appliqué au dispositif via la grille. Le transistor est constitué de trois électrodes, en plus de la grille les deux autres souvent en or sont appelées drain et source.

Les transistors à effet de champ peuvent être construits en deux modes dits « Top-Contact » ou « Bottom-Contact » (**Figure 1-4**). La fabrication d'un OFET nécessite trois étapes.

D'abord, le dépôt d'un isolant sur un substrat conducteur ou bien la croissance thermique d'une couche de SiO_2 sur un substrat de silicium dopé, servira de contact de grille. Puis, en mode Top-Contact, le film organique est formé par sublimation ou par spin-coating et les électrodes d'or sont déposées par évaporation sous vide. En mode Bottom-Contact, les électrodes sont d'abord évaporées puis le film organique est déposé le plus souvent par drop casting ou spin-coating.

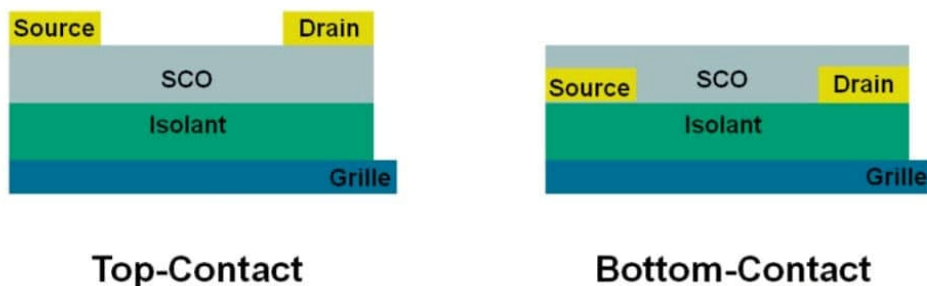


Figure1-4: Les deux principaux types de structures d'OFETs

L'application d'une tension de grille V_G entre la source et la grille crée une accumulation de charges à l'interface SC/isolant. Cette couche dite « dopée » est appelé canal conducteur et va permettre le passage d'un courant I_D à travers ce canal après l'application d'une tension V_D entre les deux électrodes. Le dispositif obtenu permet de moduler le courant I_D en fonction du nombre de porteurs de charge créée par la tension V_D . Si aucun potentiel n'est appliqué à la grille, le matériau reste isolant. Sinon, on distingue deux régimes de fonctionnement :

- ✓ Le régime linéaire où le courant drain/source varie linéairement avec la tension drain/source.
- ✓ Le régime de saturation est atteint lorsque la tension drain/source ne permet plus l'accumulation de charges.

Selon la nature des porteurs de charges majoritaires, le matériau semi-conducteur peut être de type p ou de type n. La caractérisation d'un OFET donne accès à deux propriétés importantes:

- ✓ La mobilité de porteurs de charges (μ) qui renseigne sur la vitesse de « switching » du transistor
- ✓ Le rapport I_{on}/I_{off} qui détermine ses performances potentielles.

Dans un film à base de molécules conjuguées, trois types de transports influencent la mobilité des porteurs de charge (**Figure 1-5**) : le transport intramoléculaire (flèche blanche), le transport intermoléculaire (flèche noire) et le transport entre domaines (flèche orange). Comme le transport de charge s'effectue parallèlement au support, l'organisation des molécules sur le substrat et l'intensité des interactions intermoléculaires sont déterminantes

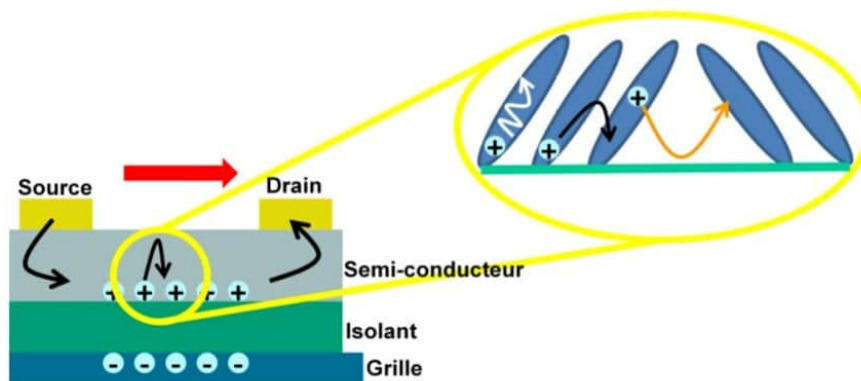


Figure 1-5: Structure et fonctionnement d'un OFET. Les différents modes de transports sont présentés par des flèches de couleurs

1-6-2-Les Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

Les composants électroniques organiques les plus développés sont sans conteste les OLEDs. Le premier brevet est déposé en 1987 par la société Kodak et la première application commerciale est apparue vers 1997.

La technologie OLED est utilisée pour l'affichage dans le domaine des écrans plats et son utilisation comme panneau d'éclairage est actuellement en vogue. En raison des propriétés, par rapport à la technologie dominante des afficheurs à cristaux liquides (LCD). En effet les propriétés électroluminescentes des OLEDs ne nécessitent pas de rétro-éclairage. De plus ces écrans économes en énergie, présentent d'excellents contrastes et luminosité pour une

épaisseur moindre. La flexibilité de ces matériaux offre aussi la possibilité de réaliser des écrans souples et ainsi de les intégrer sur des supports très variés comme les plastiques ou certains tissus.

Une diode électroluminescente organique est un composant qui permet de produire de la Lumière. La structure de base d'une OLED consiste en la superposition de plusieurs couches de matériaux organiques entre une cathode constituée d'un matériau électro-donneur tel que le calcium ou l'aluminium et une anode qui doit être transparente, le plus souvent formée d'oxyde d'indium-étain (ITO) recouvert d'une couche de PEDOT-PSS

En appliquant une tension électrique appropriée aux bornes des électrodes, les électrons sont injectés par la cathode et les trous par l'anode dans la couche organique. Ces derniers vont migrer dans le matériau pour se recombiner de manière radiative et engendrer l'émission d'un photon à travers l'électrode transparente.

Le but de la recherche sur les OLEDs est d'optimiser cette recombinaison. Pour cela, il faut en théorie que la couche émettrice reçoive un nombre de trous égal au nombre d'électrons. Cet équilibre est cependant difficile à atteindre dans un matériau organique puisque la mobilité des électrons et des trous sont très différentes.

Notons que la longueur d'onde de la lumière émise lors de la dernière étape dépend de la différence HOMO-LUMO des fluorophores organiques. L'existence de la fluorescence est liée à la nature des interactions π - π intermoléculaires. Les recouvrements orbitaux π trop importants sont souvent à l'origine d'une extinction de la fluorescence mais un minimum d'interactions intermoléculaires est quand même indispensable au processus de transport de charge qui se caractérise par la mobilité des porteurs de charges.

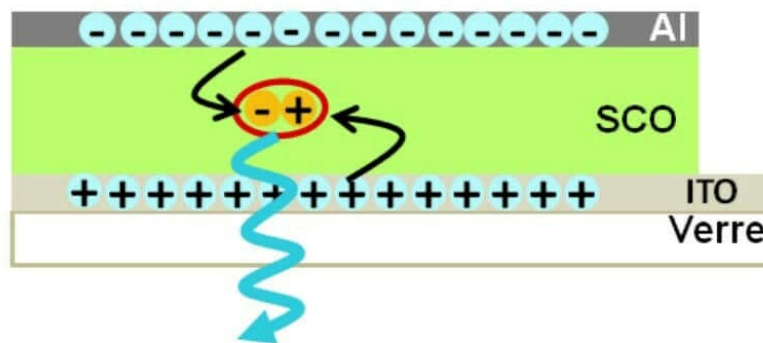


Figure 1-6: Structure et fonctionnement d'une OLED

1-6-3-Cellules Solaires organiques

Une cellule solaire photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière, produit de l'électricité. Le phénomène de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est appelé effet photovoltaïque. Les CSOs les plus performantes sont basées sur des hétéro-jonctions entre des molécules ou des polymères donneurs et accepteurs d'électrons. Le fonctionnement d'une CSO peut être vu à l'inverse de celui d'une OLED [20]

L'absorption d'un photon à travers une électrode conduit à la formation d'un exciton qui sous l'effet d'un champ électrique va se dissocier pour produire un électron et un trou. Le principe

De la conversion photovoltaïque dans les CSOs est illustré (Figure1-7)

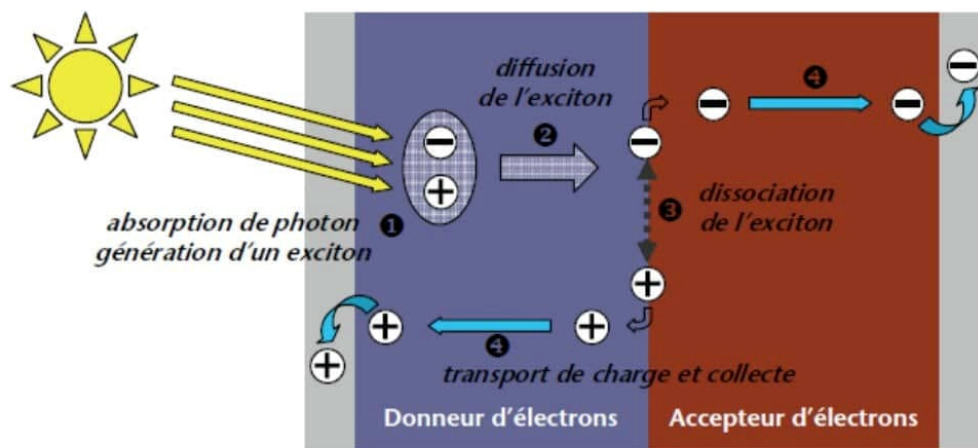


Figure 1-7: Structure et fonctionnement d'une CSO [21]

Il fait intervenir plusieurs étapes :

- ✓ D'abord l'absorption de photon et la génération d'excitons (1) : Les photons incidents sont absorbés par le matériau de la couche active ce qui provoque le passage d'un électron de l'état fondamental à l'état excité. Le photon absorbé permet la création d'un exciton qu'on peut considérer comme une paire électron-trou.
- ✓ Puis il y a diffusion de l'exciton (2) dans le matériau jusqu'à l'interface entre le matériau donneur et accepteur. Notons que la durée de vie d'un exciton est variable d'un matériau à l'autre et que beaucoup se recombinent.
- ✓ La dissociation de l'exciton (3) en charges libres nécessite un champ électrique qui peut être obtenu soit en appliquant une tension électrique soit grâce à la

différence de potentiel à l'interface des matériaux donneur et accepteur. Donc si l'exciton atteint cette interface, il se dissocie.

- ✓ Les charges alors libérées migrent à travers le matériau actif (4). Une fois qu'elles ont atteint les électrodes, elles sont collectées et génèrent ainsi un courant électrique.

La mobilité des porteurs de charges est encore une fois un paramètre important pour avoir une bonne efficacité du dispositif.

Pour chaque dispositif photovoltaïque, la caractéristique densité de courant-tension $J=f(V)$ est enregistrée dans l'obscurité et sous éclairage grâce à un simulateur solaire. Dans l'obscurité la cellule se comporte comme une diode c'est-à-dire qu'il n'y a pas de courant mais si on applique une certaine tension, celui-ci augmente légèrement. Sous éclairage, des photons sont absorbés dans le matériau actif et le processus de conversion a lieu. Les courbes de densité de courant en fonction de la tension $J=f(V)$ permettent de déterminer les paramètres suivant :

- V_{oc} : tension en circuit ouvert à courant nul
- J_{sc} : densité de courant de court-circuit à tension nulle
- V_{max} et J_{max} : la tension et le courant correspondant à la puissance maximum susceptible d'être fournie par la cellule : $P_{max}=J_{max} \times V_{max}$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{P_i} \times FF \quad (I-1)$$

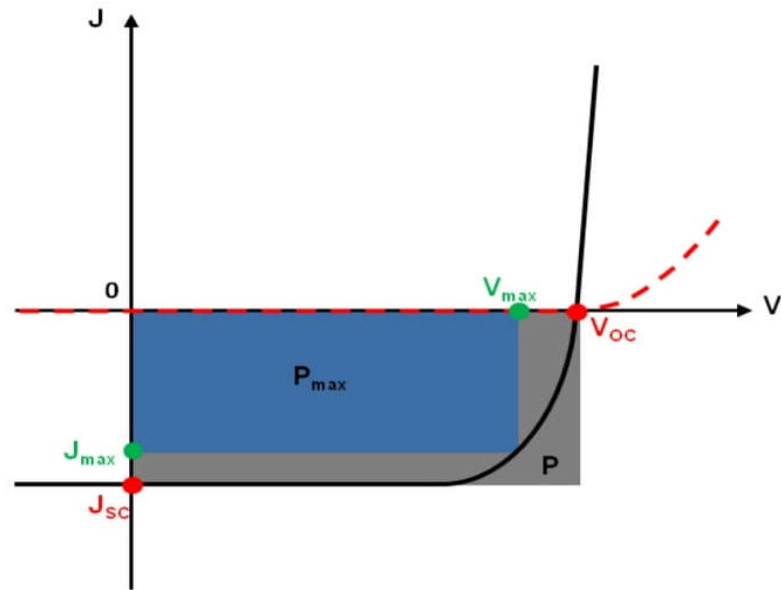


Figure1- 8: Caractéristiques $J=f(V)$ d'une CSO (en rouge dans l'obscurité et en noir sous éclairage)

Il existe trois structures de cellules de type hétérojonction : les cellules à colorants aussi appelées cellules de Grätzel, [22], [23] les cellules bicouches et les cellules de type réseaux interpénétrés.[24] Les deux dernières sont présentées (**Figure 1-9**).

Dans les cellules bicouches, le matériau donneur et le matériau accepteur d'électrons sont déposés en deux couches distinctes. Ce système possède une surface de contact limitée entre le donneur et l'accepteur. Ceci limite le nombre d'électrons dissociés et donc la densité de courant maximum du dispositif.

Une cellule de type réseaux interpénétrés possède une couche de SCO contenant à la fois le donneur et l'accepteur. La surface de contact entre les deux matériaux est alors plus étendue. De ce fait, la quasi-totalité des excitons peut potentiellement se dissocier. Ce type de SCO permet d'augmenter les rendements de conversions des dispositifs [Thèse de Doctorat Spécialité : Chimie organique, en 2010].

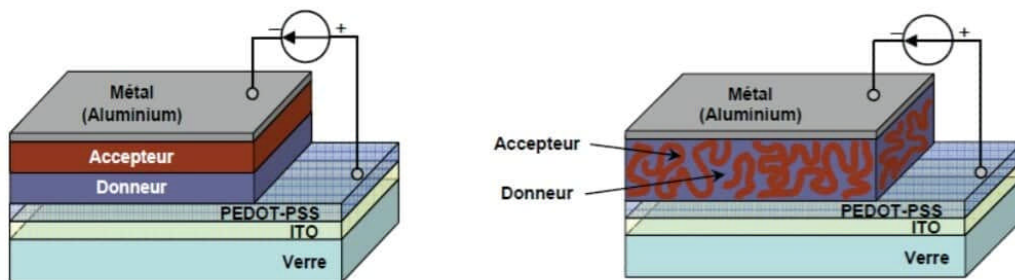


Figure1- 9: Les deux principaux types de structures de CSOs

Références bibliographiques

- [1]. Orgworld <http://www.orgworld.de/> (accessed Mar 3, 2019).
- [2]. Karl, N. Organic Semiconductors. In *Festkörperprobleme 14*; Advances in Solid State Physics; Springer, Berlin, Heidelberg, 1974; pp 261–290.
- [3]. Zhang, L.; Colella, N. S.; Cherniawski, B. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Briseno, A. L. Oligothiophene Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications for Organic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (8), 5327–5343.
- [4]. Aragón, J.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Malavé Osuna, R.; Vercelli, B.; Zotti, G.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Henssler, J. T.; Matzger, A. J.; Suzuki, Y.; Yamaguchi, S. Neutral and Oxidized Triisopropylsilyl End-Capped Oligothienoacenes: A Combined Electrochemical, Spectroscopic, and Theoretical Study. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (18), 5481–5491.
- [5]. Prof. Vanderzande, D. Tutorial : Organic Semiconductors, Winterschool, Universitert Hasselt, Belgium, 2015.
- [6]. Brütting, W. Introduction to the Physics of Organic Semiconductors. In *Physics of Organic Semiconductors*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006; pp 1–14.
- [7]. Hu, X.; Dong, Y.; Huang, F.; Gong, X.; Cao, Y. Solution-Processed High-Detectivity Near-Infrared Polymer Photodetectors Fabricated by a Novel Low-Bandgap Semiconducting Polymer <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4001237> (accessed Mar 2, 2017).
- [8]. Shehu, A.; Quiroga, S. D.; D'Angelo, P.; Albonetti, C.; Borgatti, F.; Murgia, M.; Scorzoni, A.; Stoliar, P.; Biscarini, F. Layered Distribution of Charge Carriers in Organic Thin Film Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104* (24).
- [9]. Dinelli, F.; Murgia, M.; Levy, P.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; de Leeuw, D. M. Spatially Correlated Charge Transport in Organic Thin Film Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (11), 116802.
- [10]. Kalb, W. L. Trap States in Organic Field-Effect Transistors: Quantification, Identification and Elimination, RWTH Aachen, 2009.
- [11]. Effect of Impurities on the Mobility of Single Crystal Pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (16), 3061–3063.
- [12]. Venables, J. A.; Spiller, G. D. T. Nucleation and Growth of Thin Films. **1983**, 341–404.
- [13]. Fritz, S. E.; Kelley, T. W.; Frisbie, C. D. Effect of Dielectric Roughness on Performance of Pentacene TFTs and Restoration of Performance with a Polymeric Smoothing Layer. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (21), 10574–10577.
- [14]. Hinderhofer, A.; Gerlach, A.; Broch, K.; Hosokai, T.; Yonezawa, K.; Kato, K.; Kera, S.; Ueno, N.; Schreiber, F. Geometric and Electronic Structure of Templated C 60 on Diindenoperylene Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (2), 1053–1058.

- [15]. Burke, S. A.; Toppo, J. M.; Grütter, P. Molecular Dewetting on Insulators. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (42), 423101.
- [16]. Schweicher, G.; Olivier, Y.; Lemaire, V.; Geerts, Y. H. What Currently Limits Charge Carrier Mobility in Crystals of Molecular Semiconductors? *Isr. J. Chem.* **2014**, *54* (5-6), 595–620.
- [17]. Inokuchi, H. The Discovery of Organic Semiconductors. Its Light and Shadow. *Org. Electron.* **2006**, *7* (2), 62–76.
- [18]. Horowitz, G. *Electronique Organique*; Université Paris Diderot, 2012.
- [19]. Polarization Effects in the Channel of an Organic Field-Effect Transistor. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (2), 023702.
- [20]. Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3.
- [21]. Armonstrong, N. R.; Wang, W.; Alloway, D. M.; Placencia, D.; Ratcliff, E.; Brumbach, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 717.
- [22]. Bricaud, Q. Thèse de Doctorat, Angers, 2008.
- [23]. Yum, J. H.; Chen, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699.
- [24]. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 10.1021/cr900356p.

CHAPITRE II



*La justice est le fondement du
pouvoir*

Nous exposons dans ce chapitre les fameuses techniques de dépôt des couches minces organiques ainsi que les techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour l'analyse des produits et des couches minces organiques élaborés.

II-1- Techniques de dépôt des couches minces organiques

Les méthodes utilisées pour déposer les matériaux organiques dépendent de la nature de ceux-ci. La mise en phase vapeur des polymères est délicate (nécessité de travailler à haute température) et risque de briser les chaînes de polymères : aussi, ces derniers sont plutôt étalés à la tournette, alors que les petites molécules sont essentiellement déposées par évaporation (en fait sublimation) sous vide.

II-1-1- Dépôt par spin coating (tournette)

Cette méthode qui porte souvent son nom anglo-saxon, *spin coating*, consiste à déposer une faible quantité (quelques gouttes) du matériau à l'état liquide sur la surface à recouvrir. L'échantillon est ainsi grossièrement étalé au centre d'un substrat qui repose sur la tournette (petit tour dont on programme l'accélération, la vitesse de rotation et la durée de fonctionnement pour conduire à l'épaisseur désirée) : avec la force centrifuge, le matériau se répartit de manière uniforme sur le substrat (même si des effets de bord peuvent malgré tout se produire) (figure II-1). Chaque matériau a en fait une technologie propre pour conduire à des films homogènes ; en effet, ces matériaux sont souvent en solution et, après étalement, des périodes de recuit thermique typiques du mélange solvant/polymères (composé organique) sont parfois nécessaires pour l'élimination des solvants, l'obtention des « bonnes » propriétés optiques du polymère (composé organique). Pour les polymères on évite d'obtenir un matériau sous forme polycristalline pour crainte d'abaissement du rendement des recombinaisons dans les LEDs [présence des joints de grain limitant le transport électronique].

En général les paramètres affectant un dépôt par spin coating peuvent être résumés en : La vitesse de rotation, la viscosité du fluide (solution), la volatilité du solvant choisi, le poids moléculaire du matériau et la concentration de la solution [1]. En effet, L'accélération de la tournette et la concentration de la solution sont les deux principaux paramètres qui permettent de faire varier l'épaisseur du film organique. Dans le cas des matériaux organiques de faible poids moléculaire ont une solubilité et une masse moléculaire faibles, ce qui se traduit par une viscosité relativement faible, de sorte qu'il est délicat de les utiliser pour fabriquer des films minces par procédé de spin coating [2-3].

Le dépôt de couches minces de Benzylidene-aniline a été réalisé grâce à un dispositif de Spin Coating programmable de marque HOLMARC (Spin-Coater Modèle : HO-TH-05) permettant la réalisation du dépôt en plusieurs étapes selon divers programmes (Fig.II-2). Dans cette étude, nous utilisons l'étape 1 du programme 3, de sorte que la vitesse, la durée et l'accélération soient contrôlées avec précision.

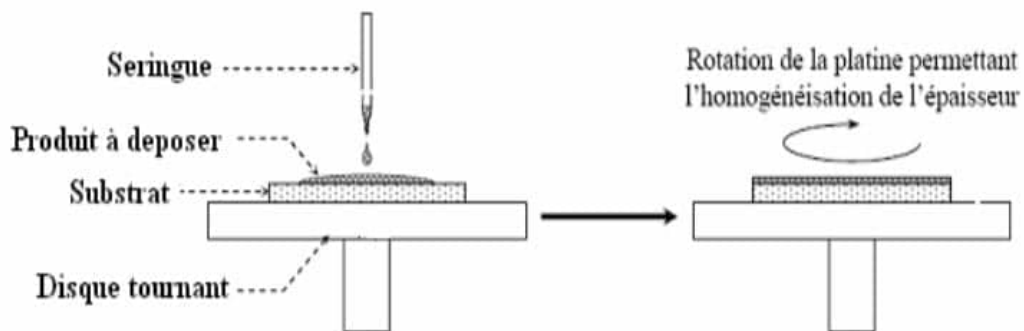


Figure II-1. Procédé de dépôt par spin coating

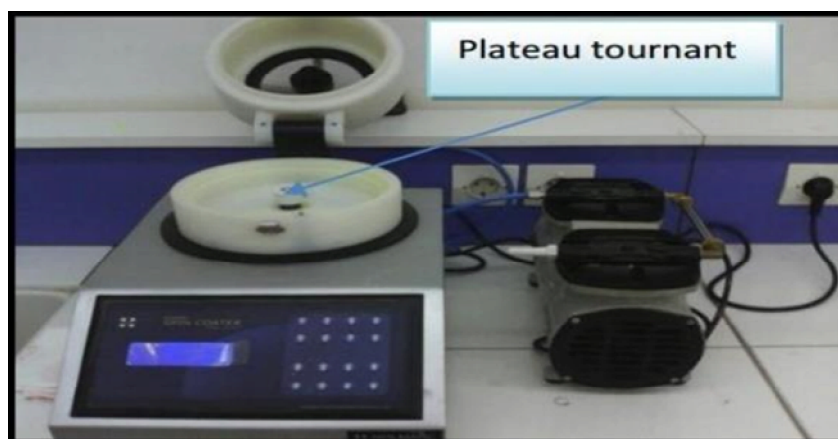


Figure II-2. Equipement de dépôt de couches minces par Spin Coating.

le dépôt consiste à verser la solution (matériau organique + solvant) sur le centre du substrat, ce dernier étant au centre d'une platine de rotation par une force d'aspiration assuré par une pompe à vide. Nous déposons manuellement à la micropipette un volume de la solution (composé organique. + CH_2Cl_2) pour être dans des conditions les plus reproductibles possibles. Par la suite le substrat est soumis à une vitesse de rotation suivant une accélération bien déterminée fixé à 6000 tr/min et 200tr/min/s respectivement on maintient la vitesse de rotation constante (6000 tr/min) pendant une durée que nous avons fixée à 40 secondes.

II-1-2- Dépôt par évaporation sous vide

Cette technique est largement utilisée dans le dépôt des couches minces organiques à base de petites molécules et en particulier dans la fabrication des diodes organiques émettrices de la lumière (OLED pour Organic Light Emitting Diode) [4-6]. Elle consiste à placer le matériau dans une nacelle métallique (figure II-3). La mise sous tension avec un fort ampérage de la nacelle permet

l'échauffement de celle-ci et la mise en phase vapeur du matériau : les molécules vont ensuite se condenser sur un substrat placé en regard du cône d'évaporation ; la température du porte-substrat peut être ajustée en fonction du matériau et des propriétés recherchées. Les petites molécules, comme Alq3, sont déposées grâce à cette méthode.

Le dépôt est réalisé sous un vide secondaire généré par une pompe turbo-moléculaire ou à diffusion (pression dans la chambre de dépôt comprise entre 10^{-6} et 2.10^{-6} mbar). La température de travail est contrôlée grâce à un thermocouple placé dans la nacelle. Les épaisseurs de matériaux organiques déposés sont mesurées à l'aide d'une balance à quartz. Le fonctionnement de celle-ci est basé sur la mesure de la fréquence de vibration d'un quartz. Lorsque le matériau se dépose, la variation de masse entraîne une variation de la fréquence de vibration du quartz. La connaissance de la variation de fréquence Δf permet alors de déterminer, à partir de la courbe d'étalonnage, l'épaisseur du dépôt. L'étalonnage de l'appareil se fait pour chaque matériau que l'on désire étudier : la forme de la courbe obtenue est généralement une droite. Très souvent, l'étalonnage a été fait en mesurant avec un profilomètre (Dektak par exemple) les épaisseurs de films déposés avec différents Δf sur différents substrats [7].

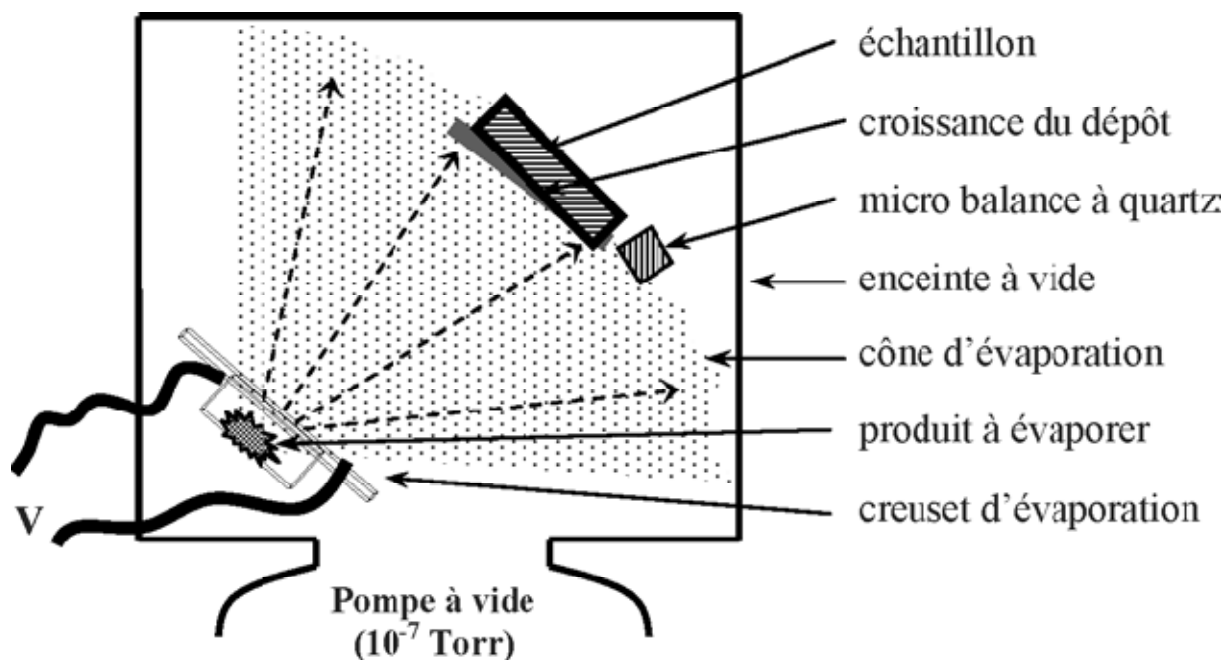


Fig.II-3. Procédé de dépôt par évaporation.

En réalité, de façon pratique, on utilise souvent un bâti à multicreusets (figure II-4), afin d'effectuer, sans remise à l'air, les dépôts successifs des matériaux organiques qui conduisent aux structures multicouches organiques largement réalisées dans les différents composants organiques.

De façon plus perfectionnée, on doit aussi éviter la remise à l'air de ces structures organiques multicouches avant le dépôt de la cathode métallique ; cela implique que le banc de métallisation

utilisé pour le dépôt de cette cathode soit aussi inclus dans le bâti multicreuset précédent. Pour réaliser cette configuration, une nacelle de type bateau en tungstène (Umicore : $32 \times 7 \times 0,1 \text{ mm}^3$) peut être insérée dans un tube en acier inoxydable pour ne pas polluer le système d'évaporation de la couche active (et, inversement, limiter l'infiltration des molécules organiques à l'intérieur du système de métallisation).

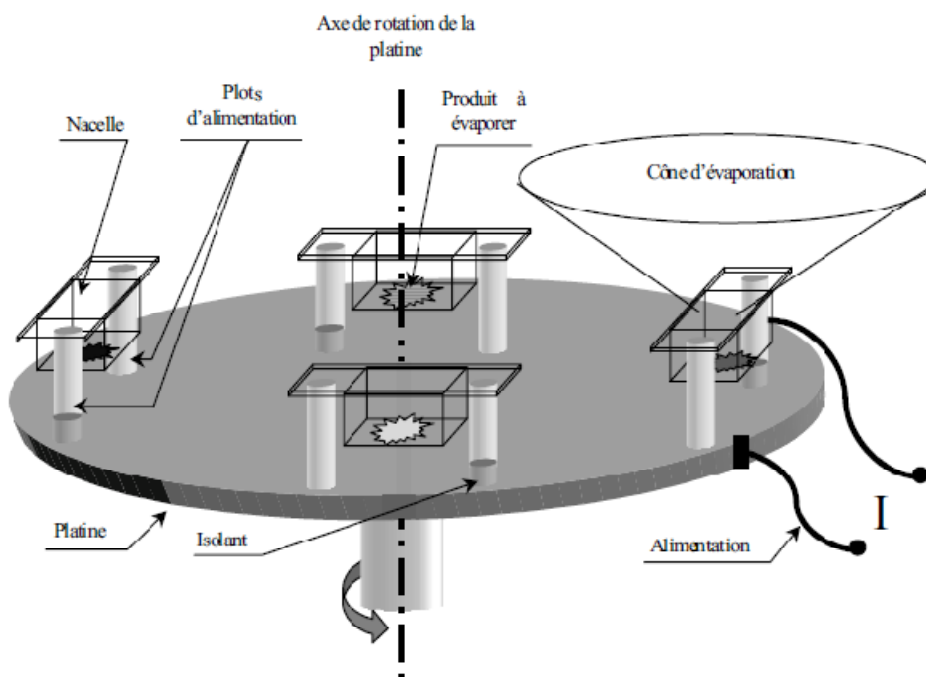


Fig.II- 4. Schéma d'une platine d'un bâti à multi creusets

Ce tube comporte des ouvertures non en regard du système d'évaporation des couches organiques, afin d'éviter un confinement trop important du bloc de métallisation, qui porterait préjudice au niveau du vide lors du dégazage de la nacelle de métallisation. Au sommet de ce tube est usinée l'empreinte du porte-substrat mobile afin d'obtenir un positionnement reproductible de l'échantillon au-dessus de la nacelle d'aluminium. La nacelle est chauffée comme celle du système de sublimation des matériaux organiques par un générateur de courant piloté par un boîtier (Eurotherm par exemple).

Dans ce travail nous avons élaboré, sous vide, des couches minces de 4-{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzène-1-sulfonate par la méthode d'évaporation par effet Joule. L'évaporateur utilisé est de la marque Moorfield du laboratoire LPCMME (figure. II-5). On peut contrôler la vitesse de dépôt ainsi que l'épaisseur de la couche déposée. Il est possible de déposer 4 matériaux sur le même substrat en utilisant un variateur. Cet évaporateur est constitué de quatre parties : la chambre de travail, le groupe de pompage (déjà décrit), le système de refroidissement et le système d'alimentation.



Figure II. 5. L'évaporateur sous vide Moorfield

II-1-3- Dépôt par impression

L'impression consiste à déposer une encre liquide, contenant un composé solide. Les matériaux à imprimer sont solubilisés (molécules/polymères) ou dispersés (nanoparticules) dans un solvant et la couche solide est formée par évaporation de celui-ci [8].

L'impression est donc une technique de fabrication additive où le motif est directement déposé sur le substrat. Elle permet de s'affranchir en effet des photolithographies (réduction du nombre d'étapes, économies de résine et de masques) et des évaporations coûteuses en imprimant les motifs directement sur le substrat (souple ou non). De manière plus importante, elle semblerait avoir un potentiel de forte productivité pour le développement d'une électronique à très bas coûts. Le développement de procédés en solution sur support souple offre effectivement la possibilité d'utiliser les procédés Roll to Roll (R2R) pour la production en masse de circuits sur grande surface. Dans l'idéal, l'électronique imprimée pourrait tirer parti des techniques d'impression matures hautement productives utilisées dans l'industrie de l'impression conventionnelle. Ces procédés utilisés dans l'imprimerie atteignent des vitesses de production de l'ordre de 15 m/s (900 m/min) pour l'impression offset et à gravure 126. Ces vitesses sont bien évidemment utopiques et il sera difficile de reproduire des vitesses équivalentes, d'autant plus que les circuits électroniques sont composés de plusieurs couches. L'état de l'art actuel de circuits fabriqués par impression en R2R est en effet encore très en dessous de ces valeurs, malgré d'importantes recherches réalisées ces dernières années.

II-1-4- Dépôt par spray

Cette technique peu coûteuse est nouvellement utilisée dans le dépôt tant des polymères que des petites molécules organiques. Elle a donné satisfaction en comparaison avec le dépôt par spin

coating. En effet, la fabrication des cellules solaires à hétérojonctions et des OLED ont été réussies en faisant référence à leurs homologues fabriquées par spin coating [9-10].

Le processus de fragmentation du liquide en vrac en gouttelettes est souvent appelé atomisation. C'est généralement le processus par lequel se forme une pulvérisation : un flux dispersé de gouttelettes. Une buse de pulvérisation est un dispositif qui permet la formation de cette pulvérisation liquide. La technologie de pulvérisation est utilisée dans une grande variété d'applications telles que le revêtement de surface, l'humidification, la combustion et autres. L'atomisation peut être obtenue en intégrant le jet ou la feuille de liquide en utilisant l'énergie cinétique du liquide lui-même, en l'exposant à un flux de gaz à grande vitesse ou en utilisant de l'énergie mécanique. Selon les différentes méthodes d'atomisation, les buses de pulvérisation peuvent être divisées en plusieurs catégories. Les deux suivantes présentent un plus grand intérêt pour notre application spécifique : Air assisté et Ultrasonique. Dans ce qui suit, nous discuterons brièvement du principe de fonctionnement de chacun de ces concepts d'atomisation.

Les buses à assistance pneumatique, généralement appelées buses de pulvérisation à air, sont assistées par un flux d'air à grande vitesse (ou de tout autre gaz, par exemple N_2) pour produire une atomisation.

L'énergie contenue dans le flux de gaz perturbe le fluide et provoque l'atomisation. Notez que, dans les buses sans air et assistées par air, l'atomisation est le résultat de la vitesse relative entre le fluide et l'air. En atomisation sans air, la vitesse de l'air est basse et la vitesse du fluide élevée tandis que dans une atomisation assistée par air, la vitesse de l'air est élevée et la vitesse du fluide est basse.

On vous montre dans ce qui suit, un exemple d'un système de pulvérisation expérimental statique (pneumatique) qui utilise un pistolet de pulvérisation atomiseur d'air automatique (Krautzberger GmbH, Allemagne) (figure-II-6) [11-12].

Les buses à ultrasons utilisent une approche totalement différente pour réaliser l'atomisation. Le corps de la buse vibre à des fréquences ultrasoniques basées sur un transducteur piézoélectrique entraîné par un générateur de puissance électronique. Le fluide est acheminé à travers le passage de liquide vers la surface d'atomisation (surface vibrante) où un film de liquide est formé. Ce film devient alors instable, ce qui provoque l'éjection d'un brouillard de petites gouttelettes de la surface. Par conséquent, le processus de pulvérisation se produit sans appliquer de pression directe. En modifiant la fréquence de fonctionnement, la taille moyenne des gouttelettes peut être contrôlée, les fréquences les plus hautes produisant des gouttelettes plus petites. Les fréquences vont généralement de 25 kHz à 130 kHz. Les dispositifs de dépôt par spray ultrasoniques sont ainsi utilisés avec succès pour la fabrication des couches actives des cellules photovoltaïques organiques avec des rendements de 2.35-2.83% [9,13-14], dépôt de couche minces organiques à base de petites molécules utilisées dans les

OLED[10]. Un exemple d'un système de pulvérisation ultrasonique est montré sur la figure II-7 selon [15].

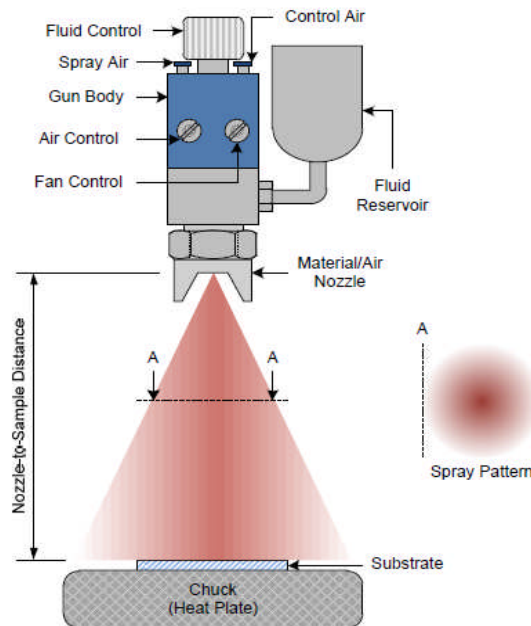


Figure II. 6. Dispositif expérimental montrant une buse de pulvérisation pneumatique avec lequel polymère utilisé comme couche active dans un photo- détecteur et dans un transistor déposé par spray [11-12].

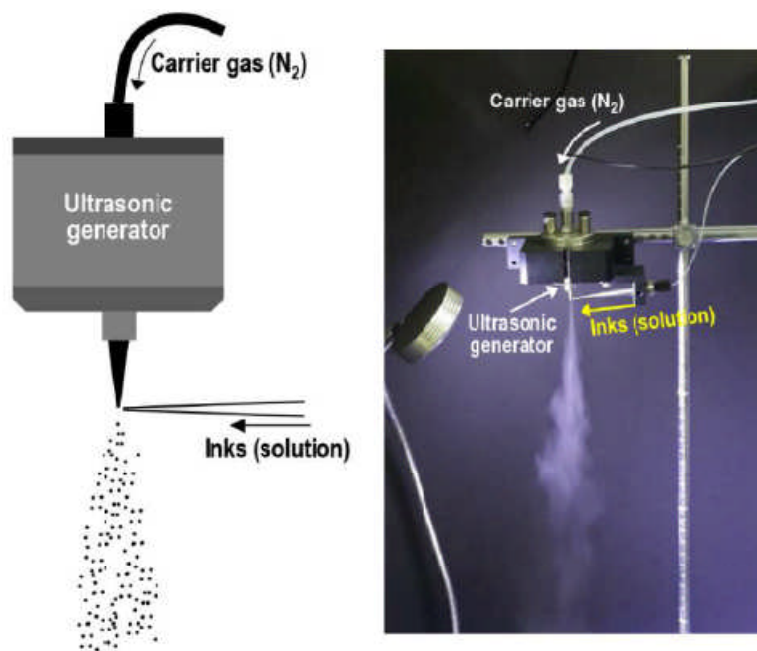


Figure. II. 7. Dispositif expérimental de pulvérisation ultrasonique [15].

II-2- Techniques de caractérisation

Les techniques d'analyse et de caractérisation des matériaux sont assez diversifiées du fait que les besoins de la recherche menés sur les matériaux sont aussi très diversifiés. On va citer dans la partie suivante celle utilisées dans l'analyse des produits et couches minces que nous avons élaborées à savoir la spectroscopie d'absorption infrarouge a transformé de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la profilométrie pour la caractérisation structurale, et (UV-Visible) pour l'étude des propriétés optiques.

Nous détaillons les montages des techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

II.2.1. La diffraction des rayons X(DRX)

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström.

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

Nous présentons la théorie de base de l'interaction des rayons X avec des structures solides ainsi que la mise en œuvre d'exemples d'applications : la résolution de structure cristalline sur monocristaux et la reconnaissance de phases dans des solides cristallisés.

a- Interaction des rayons X avec la matière et Production des rayons X pour la diffraction

La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées.

Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ et le molybdène, $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Comment choisir le matériau ? Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser un rayonnement de longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille du réseau, ici l'espace interatomique. C'est pourquoi les sources à base de molybdène sont adaptées à la résolution de structure sur monocristal de petites molécules. On utilise le cuivre dans le cas des macromolécules (comme une protéine) et pour les analyses de poudres car il permet une meilleure séparation des taches de diffraction.

Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain au rayon X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument est réservé aux cas les plus difficiles, pour mettre en évidence des détails très fins ou pour caractériser des cristaux aux dimensions très faibles (de l'ordre de la dizaine de micromètre).

b- Diffraction des rayons X et la loi de Bragg

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds (figure II-8). Le schéma représente une coupe de *plans réticulaires* passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (*angle de Bragg*) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2 d \sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$

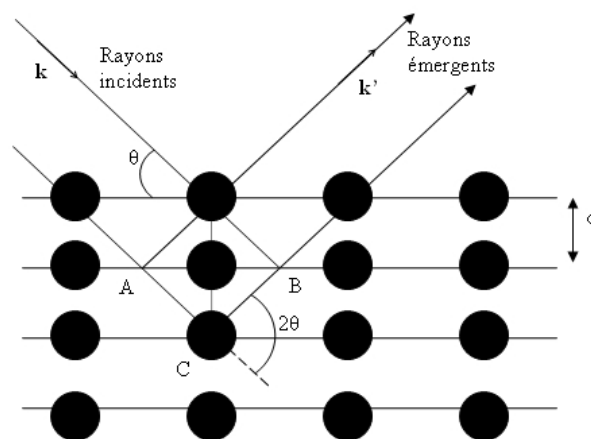


Figure II-8. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Nous exposons dans ce qui suit la technique de diffraction sur une poudre.

c- La diffraction sur poudre

On rappelle que L'exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X produit une image constituée de taches de diffraction bien définies alors qu'elle engendre un très grand nombre de taches groupées en cercles concentriques autour du point θ en raison de la présence de nombreuses orientations cristallographiques dans une poudre.

Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase. Un diffractogramme peut donc être considéré comme une empreinte digitale d'une phase cristalline.

Contrairement à la technique de diffraction sur un monocristal, l'échantillon, dans ce cas, reste fixe et le balayage en angle θ est effectué grâce aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon (figure II-9).

c-1- Diffractogrammes, identification de phases

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé (figure II-10).

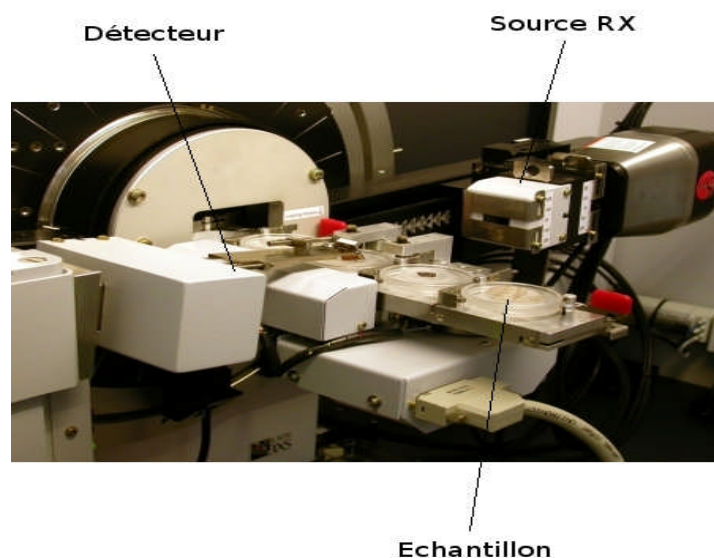
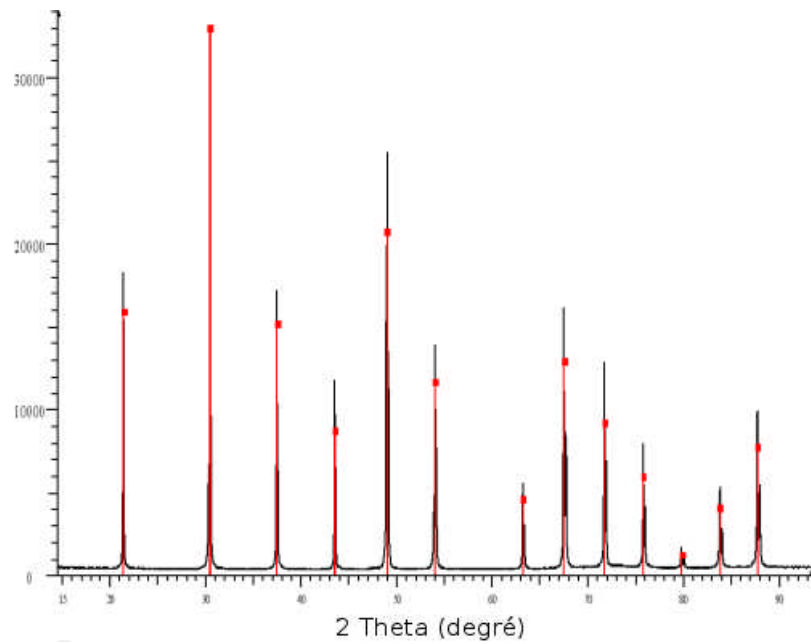
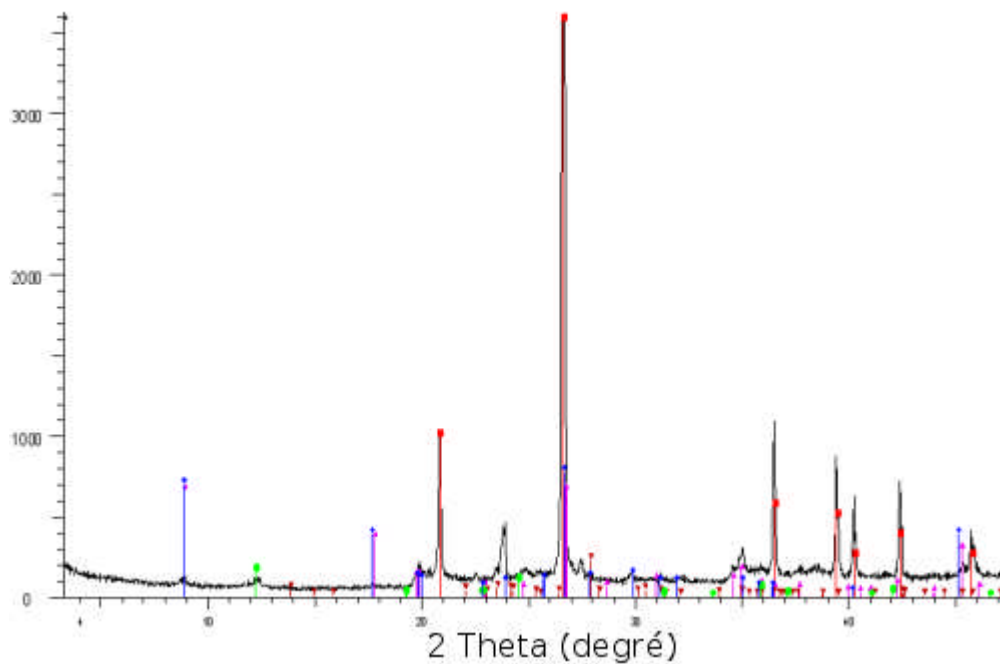


Figure-2-9. Zoom autour du détecteur d'un diffractomètre sur poudre



(a) En noir la mesure et en rouge l'indexation par le composé de référence LaB6 qui permet d'identifier tous les pics.



(b) En noir la mesure et en couleur l'association de plusieurs diagrammes de référence (rouge : quartz SiO_2 ; violet : Muscovite $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})_{10}(\text{OH})_2$; bleu : Illite $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$; marron : albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; vert : lizardite $(\text{Al},\text{Mg})_3((\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$)

Figure II-10- Diffractogrammes sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange

II-2-2-La spectroscopie d'absorption Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

a- Spectromètre à transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [16] est basée sur l'idée de l'interférence du rayonnement entre deux faisceaux pour produire un interférogramme. Ce dernier est un signal produit en fonction du changement de longueur de trajet entre les deux faisceaux. Les deux domaines distant et fréquence sont interconvertibles par la méthode mathématique de la transformation de Fourier.

Les composants de base d'un spectromètre FTIR sont schématisés à la figure II-11. Le rayonnement qui émerge de la source est passé à l'échantillon par l'intermédiaire d'un interféromètre avant d'atteindre un détecteur. Lors de l'amplification du signal, dans lequel les contributions haute fréquence ont été éliminées par un filtre, les données sont converties en format numérique par un convertisseur analogique-numérique et transférées vers l'ordinateur pour la transformation de Fourier.

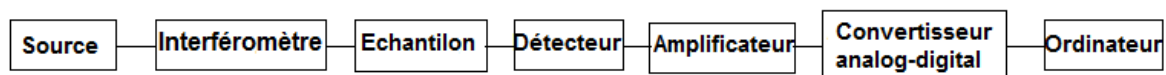


Figure II-11- Composants de base d'un spectromètre FTIR

a-1- L'interféromètre de Michelson

L'interféromètre le plus couramment utilisé dans la spectrométrie FTIR est un interféromètre de Michelson, constitué de deux miroirs perpendiculaires, dont l'un peut se déplacer dans une direction perpendiculaire au plan (Figure II-12). Un film semi-réfléchissant, le séparateur de faisceau, divise en deux les plans de ces deux miroirs. Le matériau du séparateur de faisceau doit être choisi en fonction de la région à examiner. Des matériaux tels que le germanium ou l'oxyde de fer sont appliqués sur un substrat 'transparent à l'infrarouge' tel que le bromure de potassium ou l'iodure de césium pour produire des séparateurs de faisceau pour les régions de l'infrarouge moyen ou proche. Des films organiques minces, tels que le polytéréphtalate d'éthylène, sont utilisés dans la région de l'infrarouge lointain.

Si un faisceau de rayonnement monochromatique collimaté de longueur d'onde λ (cm) est passé dans un séparateur de faisceau idéal, 50% du rayonnement incident sera réfléchi vers l'un des miroirs, tandis que 50% sera transmis à l'autre miroir. Les deux faisceaux sont réfléchis par ces miroirs et retournent au diviseur de faisceau où ils se recombinent et interfèrent. Cinquante pour cent du faisceau réfléchi par le miroir fixe est transmis par le diviseur de faisceau, tandis que 50% est réfléchi dans la direction de la source. Le faisceau qui émerge de l'interféromètre à 90° vers le faisceau d'entrée est appelé faisceau transmis et il s'agit du faisceau détecté en spectrométrie FTIR. Le miroir mobile produit une différence de chemin optique entre les deux bras de l'interféromètre. Pour les différences de trajet de $(n + 1/2)\lambda$, les deux faisceaux interfèrent de manière destructive dans le cas du faisceau transmis et de manière constructive dans le cas du faisceau réfléchi.

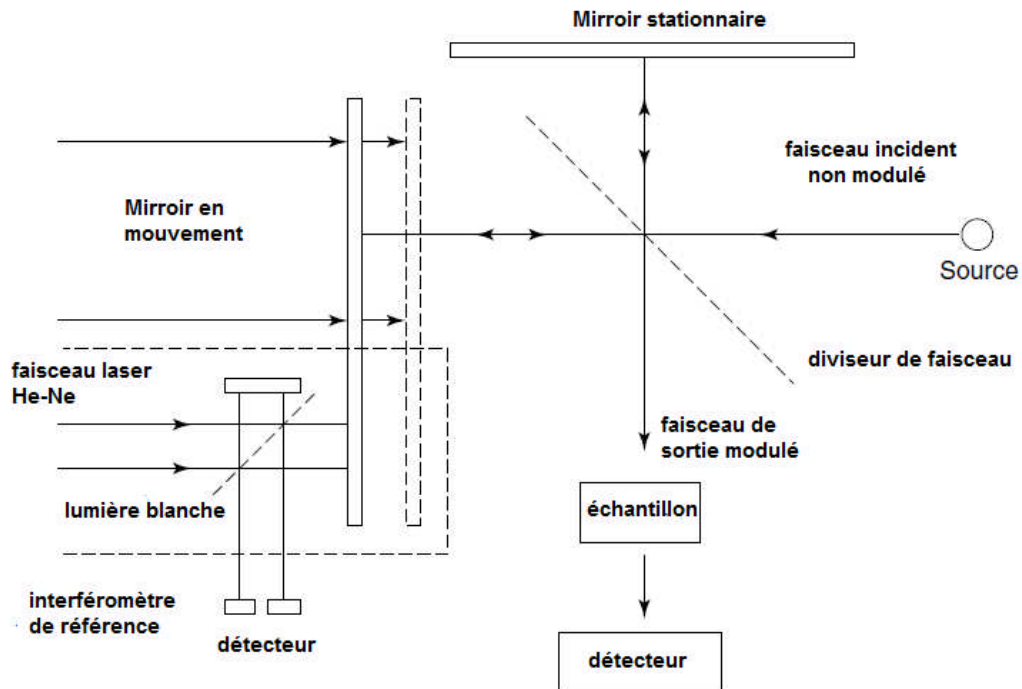


Figure II-11- Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson

a-2- La transformation de Fourier

Les équations essentielles pour une transformation de Fourier reliant l'intensité arrivant sur le détecteur, $I(\delta)$, à la densité de puissance spectrale à un nombre d'onde particulier, ν , donné par $B(\nu)$, sont:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi \nu \delta) d\nu$$

L'autre étant :

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta$$

Ces deux équations sont interconvertibles et sont appelées paires de transformées de Fourier. La première montre la variation de la densité de puissance en fonction de la différence de longueur de trajet, qui est un motif d'interférence. La seconde montre la variation d'intensité en fonction du nombre d'onde. Chacun peut être converti en l'autre par la méthode mathématique de transformation de Fourier.

L'expérience essentielle pour obtenir un spectre FTIR consiste à produire un interférogramme avec et sans échantillon dans le faisceau et à transformer les interférogrammes en spectres de (a) la source absorbant les échantillons et (b) la source sans absorption d'échantillons. Le rapport entre le premier et le dernier correspond à un spectre dispersif à double faisceau.

b- Spectres et mesures

b-1- Spectre d'absorption infrarouge

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\bar{\nu})$ avec I = intensité absorbée, I_0 = intensité initiale $\bar{\nu}$: nombre d'onde = $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} . Il est courant aussi d'avoir un choix d'absorbance comme mesure de l'intensité de la bande. En effet, la représentation en transmittance est utilisée pour l'interprétation du spectre infrarouge alors qu'un spectre tracé en absorbance est nécessaire pour un aspect quantitatif.

Pour interpréter le spectre infrarouge, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques. Pour le domaine IR, les transitions d'énergie observées sont de types vibrationnels ou rotationnels. On peut en fait distinguer trois régions principales :

- **Zone des fonctions (4000-1500 cm^{-1})** : C'est dans cette région que se trouvent les pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'élongation.
- **Empreinte digitale (1500-1000 cm^{-1})** : Il s'agit d'une région complexe comportant de nombreux petits pics correspondant notamment aux transitions vibrationnelles de déformation, ainsi qu'au couplage de différentes autres transitions vibrationnelles. Ces pics sont très difficilement interprétables, mais cette région est totalement caractéristique de la molécule. Il est donc possible d'identifier cette dernière par comparaison directe de son empreinte digitale.
- **Région de faible énergie (1000-400 cm^{-1})** : A ces énergies, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan. Il s'agit en fait d'une région moins importante que les deux précédentes.

b-2- Mesures

On s'intéresse à des mesures sur des matériaux solides soit en poudre ou en couches minces

- Dans le cas d'une poudre :

L'utilisation de disques d'halogénures alcalins implique le mélange d'un échantillon solide (poudre) avec une poudre sèche d'halogénures alcalins. Le mélange est généralement broyé avec un mortier d'agate et un pilon et soumis à une pression d'environ $1,575 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$) dans une filière sous vide.

Cela fritte le mélange et produit un disque transparent clair. L'halogénure alcalin le plus couramment utilisé est le bromure de potassium (KBr), complètement transparent dans l'infrarouge moyen. Certains facteurs doivent être pris en compte lors de la préparation de disques aux halogénures alcalins. Le rapport de l'échantillon à l'halogénure d'alcali est important. Étonnamment peu d'échantillons sont nécessaires et environ 2 à 3 mg d'échantillon avec environ 200 mg d'halogénure sont suffisants. Le

disque ne doit pas être trop épais ni trop fin ; Les disques minces sont fragiles et difficiles à manipuler, tandis que les disques épais transmettent trop peu de rayonnement. Un disque d'environ 1 cm de diamètre constitué d'environ 200 mg de matériau donne généralement une bonne épaisseur d'environ 1 mm. Si la taille des cristaux de l'échantillon est trop importante, il en résulte une diffusion excessive du rayonnement, en particulier lorsque le nombre d'onde est élevé (on parle d'effet Christiansen). La taille des cristaux doit être réduite, normalement en broyant le solide à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Si l'halogénure alcalin n'est pas parfaitement sec, des bandes dues à l'eau apparaissent dans le spectre. Les apports dus à l'eau étant difficiles à éviter, l'halogénure alcalin doit être maintenu au sec et au chaud avant utilisation afin de minimiser cet effet.

- Dans le cas d'une couche mince, le substrat doit être transparent au rayonnement infrarouge, c'est pour cette raison on choisit des substrats de silicium monocristallin intrinsèque. Une première mesure dite de référence se fait le substrat nu une deuxième se fait la couche mince déposée sur le même type de substrat.

II-2-3- Profilométrie

Un profilomètre présenté sur la figure II-12 est utilisé pour mesurer les épaisseurs de couches minces élaborées. Il s'agit du modèle Dektak8 ST, Surface Profiler commercialisé par Veeco. Ce système permet de déterminer des variations de hauteur dans une gamme comprise entre 1 nm et 130 μm . Pour effectuer ces mesures, l'échantillon est placé sur un porte objet et un stylet (pointe de diamant) de rayon de courbure de 2.5 μm est amené au contact de la surface. Les substrats à recouvrir sont masqués sur une partie de leur surface par une pince. L'empreinte laissée par la pince après le dépôt permet de mesurer l'épaisseur du film. Pour ce faire, Après avoir fixé la distance à parcourir L , la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet (variant respectivement de 1 à 40 mg pour les surfaces douces ou dures), les déplacements verticaux du stylet sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon. Cet appareil a une erreur systématique de 1-2 nm ce qui donne une précision de 1% sur des films de 200 nm d'épaisseur. Toutefois, en ce qui concerne cette étude, il est probable que nous n'atteignons pas cette précision car d'une part un léger dépôt sous la fixation n'est pas totalement exclu et d'autre part, une mesure du substrat seul a révélé une surface concave.

II-2-4-La spectroscopie de transmission UV-visible

C'est une technique qui repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine du proche UV au très proche IR. Cette technique permet de déterminer les constantes optiques du matériau étudié (le taux de transparence, le coefficient d'absorption, le gap optique et le coefficient d'extinction, ...etc.).

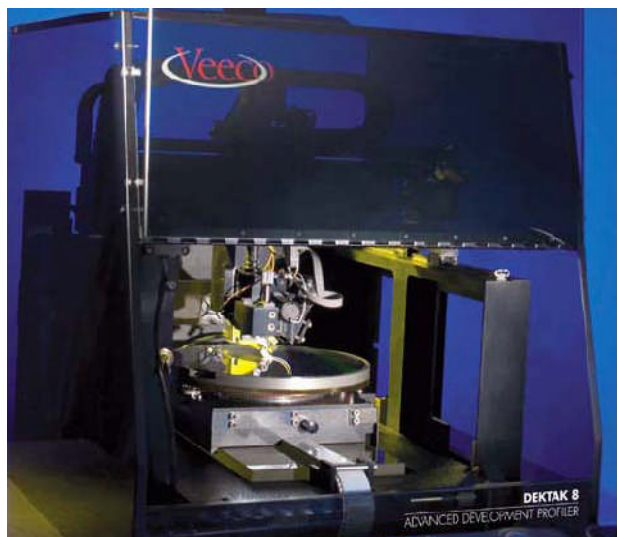


Figure II-12- Profilomètre DEKTAK 8 de la société VEECO

a- Excitations électroniques dans la matière organique

Dans le cas de la spectroscopie de transmission ultraviolette et visible, les transitions qui aboutissent à l'absorption du rayonnement électromagnétique dans cette région du spectre sont des transitions entre les niveaux d'énergie électronique. Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie, un électron passant d'une orbitale occupée à une orbite inoccupée d'énergie potentielle supérieure est promu. En règle générale, la transition la plus probable est celle de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) à l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO). Les différences d'énergie entre les niveaux électroniques dans la plupart des molécules varient de 125 à 650 kJ / mole (kilojoules par mole).

Pour la plupart des molécules, les orbitales moléculaires les moins énergétiques occupées sont les orbitales σ , qui correspondent aux liaisons σ . Les orbitales π se situent à des niveaux d'énergie un peu plus élevés, et les orbitales qui tiennent les paires non partagées, les orbitales non liées (n), se trouvent à des énergies encore plus élevées. Les orbitales inoccupées ou anti-liants (π^* et σ^*) sont les orbitales de la plus haute énergie. La figure-II-13 montre un exemple typique de répartition des niveaux d'énergie électroniques [17].

Il est clair que l'énergie nécessaire pour faire la transition entre le niveau d'énergie occupé le plus élevé (HOMO) dans l'état fondamental jusqu'au niveau d'énergie inoccupé le plus bas (LUMO) est inférieur à l'énergie nécessaires pour assurer la transition d'un niveau d'énergie occupé inférieur. Ainsi, dans la figure-II-13, une transition ($n \rightarrow \pi^*$) aurait une énergie inférieure à une transition ($\pi \rightarrow \pi^*$). Pour de nombreuses fins, la transition de la plus basse énergie est la plus importante. Toutes les transitions qui semblent à première vue possibles ne sont pas observées. Certaines

restrictions, appelées règles de sélection, doivent être prises en compte. Une règle de sélection importante stipule que les transitions impliquant un changement du nombre quantique de spin d'un électron au cours de la transition ne sont pas autorisées ; on les appelle transitions « interdites ». D'autres règles de sélection traitent du nombre d'électrons pouvant être excités à la fois, ainsi que des propriétés de symétrie de la molécule et des états électroniques, ainsi que d'autres facteurs qui ne doivent pas être discutés ici.

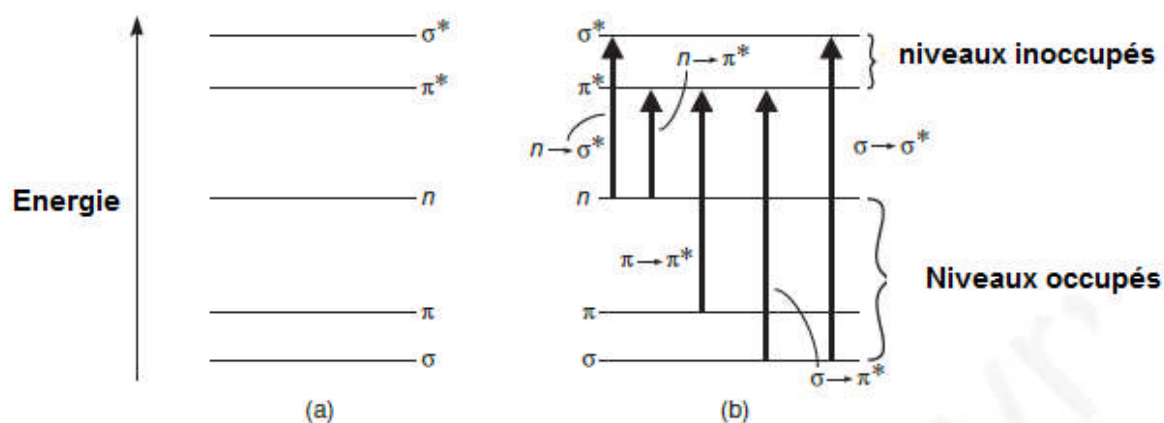


Figure II-13- Niveaux d'énergie et transitions électroniques

Les transitions formellement interdites par les règles de sélection ne sont souvent pas observées. Cependant, les traitements théoriques sont assez approximatifs et, dans certains cas, des transitions interdites sont observées, bien que l'intensité de l'absorption ait tendance à être beaucoup plus faible que pour les transitions permises par les règles de sélection. La transition ($n \rightarrow \pi^*$) est le type le plus courant de transition interdite.

b- Transition directe et indirecte au voisinage du bord d'absorption

Il est clair la transition qui correspond à l'absorption fondamentale (transition la plus probable) pour les composés organiques sous leurs différentes formes (cristaux, couches minces et même en solution), est celle qui correspond au passage de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) à l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO), autrement dit c'est la transition ($\pi \rightarrow \pi^*$). Le traitement du spectre d'absorption et plus précisément celui représentant le coefficient d'absorption au voisinage du bord, permet de définir plusieurs paramètres optiques : la nature de la transition, l'énergie de gap, l'énergie de l'exciton...etc.

L'utilisation de la théorie des bandes pour décrire les transitions électroniques dans les systèmes organiques a été suggérée par divers auteurs [18–20]. Ainsi, pour un cristal organique, la bande valence est formée de la combinaison de toutes les orbitales moléculaires HOMO (orbitales π) alors que toutes les orbitales moléculaires LUMO (orbitales π^*) contribuent à la formation de la bande

conduction. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (gap). Au voisinage du bord le coefficient d'absorption suit la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^m$$

Où A : est un paramètre qui est fonction de la probabilité de transition, E_g est l'énergie de gap.

La valeur de l'exposant m est conditionnée par le type de cette transition. Il peut prendre les valeurs 2, et 3 pour les transitions indirectes permise et interdite, et 1/2, 3/2 pour les transitions directes permise et interdite. Ce paramètre peut être déterminé par le calcul de la dérivée première de la fonction $y = (\alpha h\nu)$ soit y' . Le rapport (y/y') vaut alors :

$$\left(\frac{y}{y'}\right) = \frac{1}{m}(h\nu - E_g)$$

Alors la valeur de m représente donc l'inverse de la pente de la droite $\left(\frac{y}{y'}\right) = f(h\nu)$

- Si la transition permise est directe ($m=1/2$), on aura :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow (\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

Et la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ sera une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur E_g .

- Si la transition permise est indirecte ($m=2$), l'équation de la droite doit contenir un autre terme caractérisant l'énergie du phonon impliqué durant la transition, elle sera écrite comme suit :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g \mp h\Omega)^2 \Rightarrow (\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_g \mp h\Omega)$$

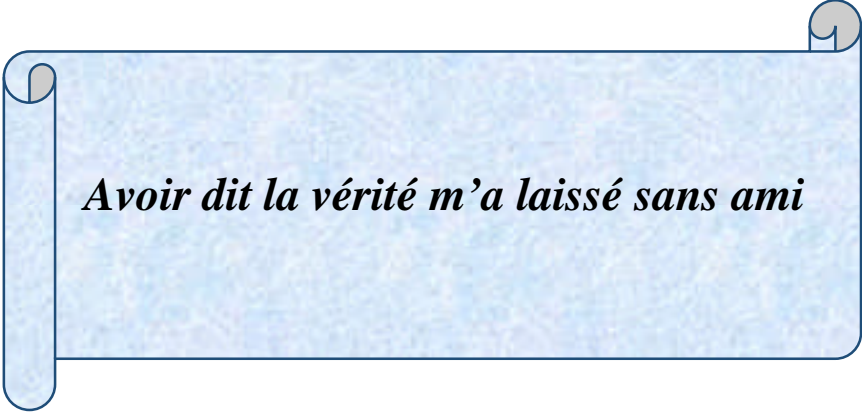
$\pm h\Omega$: correspond à l'énergie du phonon absorbé (-) ou émis (+) impliqué lors de la transition.

Alors, au voisinage du bord, la fonction $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ est une droite. La détermination des énergies E_g et $h\Omega$ nécessite l'extrapolation des deux droites jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, Ce qui donne les deux valeurs $(E_g + h\Omega)$ pour la première droite et $(E_g - h\Omega)$ pour la deuxième.

Références bibliographiques

- [1]. K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen, “Studies of spin-coated polymer films,” *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)*, vol. 101, p. 174, Apr. 2005.
- [2]. L.Duan, L.Hou, T.W.Lee, J.Qiao, D.Zhang, G. Dong, L.Wang and Y.Qiu. *J. Mater. Chem.* **20**, 6392–6407 (2010).
- [3]. K.Soo Yook, J.Yeob Lee, *Adv. Mater.* **26**, 4218–4233 (2014).
- [4]. C. W. Tang & S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913–915 (1987).
- [5]. Y.Qu, M.Slootsky, S. R. Forrest, *Nat. Photonics* **9**, 758–763 (2015).
- [6]. Q.Zhang, D.Tsang, H. Kuwabara, Y.Hatae, Bo Li, T.Takahashi, S. Youn Lee, T. Yasuda, C. Adachi, *Adv. Mater.* **27**, 2096–2100 (2015).
- [7]. André Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*, p 218, Springer-Verlag France (2011).
- [8]. ROBIN Malo, thèse de Docteur d’Université, Université de RENNES I, p 62 (2017).
- [9]. D.Vak, S. Kim, J. Jo, S. Oh, S. Na, J. Kim, D. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 081102–081103 (2007).
- [10]. S.Liu, X.Zhang, L.Zhang & W. Xie, *Sci.Rep.*, 1-10 (2016).
- [11]. A.Abdellah, B. Fabel, P.Lugli, G.Scarpa, *Org.* **11**, p 1033 (2010).
- [12]. Alaa Abdellah, thèse de docteur-ingénieur, Université technique de Munich, p16 (2012).
- [13]. R. Green, A. Morpha, A. J. Ferguson, N. Kopidakis, G. Rumbles, and S. E. Shaheen, *Appl. Phys. Lett.* **92**, p. 33301, 2008.
- [14]. G. K. X. Steirer, M. O. Reese, B. L. Rupert, N. Kopidakis, D. C. Olson, R. T. Collins, and D. S. Ginley, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, pp. 447–453, 2009.
- [15]. S. Han, H. Jeong, H. Jang, S. Baek, S.H. Kim, H.S. Lee, *Org. Electron.*, p6 (2017).
- [16]. P. R.Griffiths, and J. A.Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley, New York, 1986.
- [17]. Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Brooks/Cole- Cengage Learning Fourth Edition, p382 (2009).
- [18] Ambily S, Menon CS, *Thin Solid Films* **347**, p284 (1999).
- [19] Bialek B, Kim IG, Lee JI. *Synthetic Metals* **129**, p151 (2002).
- [20] El-Nahass MM, El-Gohary Z, Soliman HS. *Optics and Laser Technology* **35**, p523 (2003).

CHAPITRE III



Avoir dit la vérité m'a laissé sans ami

III-1-Introduction

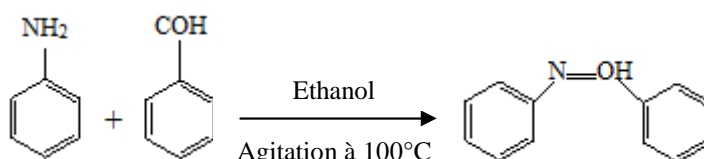
Outre la description des modes opératoires de synthèse des composés organiques ainsi que les conditions de dépôt des couches minces élaborées à la base de ces derniers, nous exposons dans cette partie les caractéristiques physico-chimiques de ces composés. Les caractérisations de ces produits à l'état brut (poudres) comprennent la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR et la diffraction des rayons X (DRX). Ensuite les couches minces déposées sur la base de ces produits ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption infrarouge, profilométrie et par spectroscopie de transmission UV-Visible, dans l'objectif de relever des informations basiques sur ces couches à savoir la composition chimique, la rugosité de surface, l'épaisseur des couches, la transmission optique, l'énergie de gap.

Il s'agit de N-Benzylidene-aniline de formule chimique $C_{13}H_{11}N$ et la 4-{(E)-[(métoxyphényl)méthylidène]amino} benzène-1-sulfonate de formule chimique $C_{14}H_{13}O_4SN$.

III-2-Synthèse des composés organiques

III-2-1- synthèse de Benzylidene-aniline (mode opératoire)

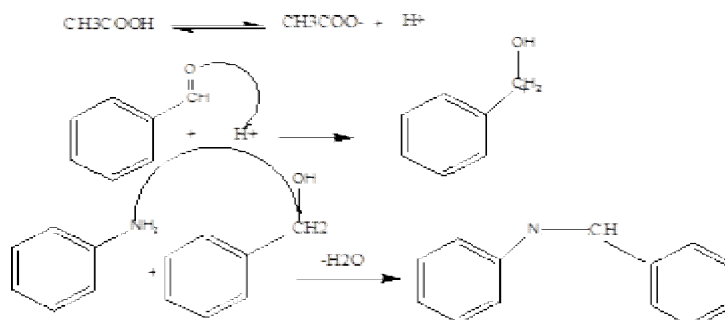
La base de Schiff dérivée de l'aniline a été préparée en faisant réagir l'aniline avec le benzaldéhyde selon la réaction suivante :



Dans un ballon de 100 ml, un mélange de quantité d'aniline (4.5mL) et de benzaldéhyde (4mL) est chauffé et agité dans un bain marie à 100°C dans l'Ethanol pendant 20min, en présence de quelques gouttes de l'acide acétique glaciale utilisé comme catalyseur. A la fin, un précipité jaunâtre apparaît, et est récupéré par filtration puis recristallisé dans (éthanol) EtOH préalablement refroidit.

Après le séchage du produit obtenu, on a procédé à mesurer sa température de fusion sur un Banc Kofler. Cette température est de 54°C.

Le mécanisme suivi dans cette réaction est donné sur le schéma suivant :



III-2-2- Caractérisation du Benzylidene-aniline (poudre)

a- Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées sur un spectrophotomètre FTIR (BRUKER ALPHA) dans la gamme entre de nombre d'onde $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ avec une résolution de 2cm^{-1} . Le spectre IR de la Benzylidene-aniline est montré sur la figure (III.1)

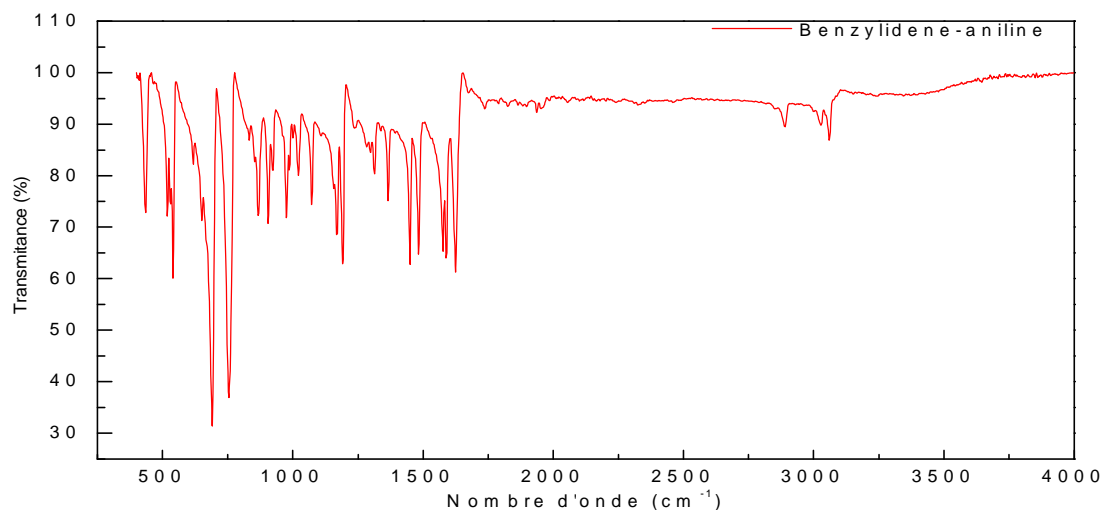


Figure III-1- spectre d'absorption infrarouge du Benzylidene-aniline

A partir de cette figure, en suivant un ordre décroissant du nombre d'onde, on constate une bande comprenant les deux modes d'élongation de la liaison C-H dans le cycle aromatique, situés autour de 3060cm^{-1} et 3025cm^{-1} , auxquels s'ajoutent les deux modes de déformation à 1367cm^{-1} et à 754.28cm^{-1} , tandis que les modes d'élongation de la même liaison dans l'imine sont localisés à 2890cm^{-1} et 2850cm^{-1} . La bande autour de 1625cm^{-1} correspond au mode d'élongation de la liaison C=N, les bandes à 1233cm^{-1} et 1193cm^{-1} sont assignées à la déformation des fonctions C-Phényle et N-Phényle respectivement. Dans le tableau III-1 sont résumés les principaux modes de vibration des différentes fonctions existantes dans la molécule de Benzylidene aniline et leurs signatures.

Type de liaison	Mode de vibration	Signature (nombre d'onde cm^{-1})
C-H (aromatique)	Elongation asymétrique et symétrique	3060cm^{-1} et 3025cm^{-1}
C-H(aromatique)	Déformation plan	1367cm^{-1}
(C-H) (aromatique)	Déformation hors plan	754.28cm^{-1}
C-H (imine)	Elongation asymétrique et symétrique	2890cm^{-1} et 2850cm^{-1}
C=N	Elongation	1625cm^{-1}
C-Phényle et N-Phényle	Déformation	1233cm^{-1} et 1193cm^{-1}
(C=C) cycle	Elongation asymétrique et symétrique	1483cm^{-1} et 1449cm^{-1}
(C=C) cycle	Déformation hors plan	690.51cm^{-1}

Tableau III-1 : Fonctions principales, leurs modes de vibration et leurs signatures dans la Benzylidene-aniline.

b-Diffraction des rayons X

Théoriquement le Benzylidene-aniline se cristallise dans le réseau monoclinique et appartient au groupe d'espace $P1\ 21/c1$. Les paramètres de maille sont $a = 11.9503\text{\AA}$, $b = 7.9347\text{\AA}$, $c = 12.1664\text{\AA}$ et $\alpha=90^\circ$, $\beta=118^\circ.32$, $\gamma=90^\circ$, cette maille contient quatre molécules de Benzylidene-aniline (B.A) comme montré sur la figure III-2(a) [1]. La figure III-2(b) est une représentation 3D de cette molécule.

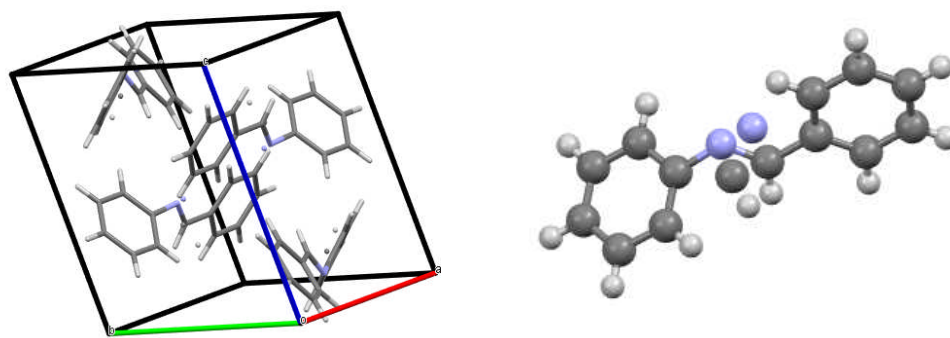


Figure III-2 :a- la maille du cristal organique (BA)- b- représentation 3D de la molécule (BA)

Sur la figure III-3, on montre le diffractogramme d'une poudre de Benzylidene-aniline. Ces mesures ont été réalisées à l'aide du diffractomètre RigakuMiniFlex600 avec une longueur de d'onde $\text{Cu-}\alpha\ \lambda = 1,54\text{\AA}$ et à température ambiante.

Il est clair que le matériau conserve sa structure monoclinique où les principaux pics correspondants à cette structure subsistent. L'indexation de ces pics a été faite en identifiant le diffractogramme de Benzylidene-aniline à un autre de référence fourni par la base de données COD (Crystallography Open Database). Certains pics ne sont pas identifiés indiquant l'existence d'une autre phase inconnue comme montré sur le tableau III-2.

Cette poudre est alors constituée de grains (cristallites) de différentes tailles et qui constituent des agrégats de différentes orientations cristallographiques. On cite parmi ces orientations celles de plus hautes intensités à savoir (100), (20-2), (012), (002), (111), (020), (30-2) et (120). La taille de ces grains peut être calculée en utilisant la formule de Scherrer [2] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{III} - 1) \quad \text{Où } \lambda = 1,54\text{\AA} : \text{longueur d'onde de RX, } \beta : \text{largeur à mi-}$$

hauteur du pic, θ : l'angle de diffraction. Le calcul donne une taille des grains comprise entre 11-63nm, ce qui montre que la poudre de Benzylidene-aniline synthétisée est nano-structurée (voir tableau III-2).

No.	2θ (deg)	d (Å°)	Hauteur	LMH (deg)	Phase	Indices hkl	Taille des grains (Å°)
1	7.588	11.64	99	0.41	inconnue	--	--
2	8.264	10.691	527	0.326	B.A	100	244,353
4	12.59	7.02	18	0.39	inconnue	--	--
5	13.587	6.512	53	0.10	inconnue	--	--
6	14.029	6.308	161	0.386	B.A	11-1	207,38544
7	14.499	6.104	49	0.21	B.A	10-2	381,38967
8	14.776	5.990	50	0.16	inconnue	--	--
9	15.411	5.745	145	0.215	inconnue	--	--
10	16.417	5.395	575	0.20	B.A	002	401,36899
11	17.095	5.183	1679	0.259	B.A	20-2	310,20736
12	18.221	4.8649	809	0.370	B.A	111	217,47649
13	19.974	4.442	1157	0.338	B.A	012	238,67878
14	20.378	4.355	516	0.60	B.A	21-2	134,53999
15	21.595	4.112	76	0.30	inconnue	--	--
16	22.412	3.9637	531	0.292	B.A	020	277,37963
17	22.818	3.8941	1130	0.128	B.A	30-2	633,22026
18	23.892	3.7215	781	0.310	B.A	120	261,96513
19	24.679	3.60	247	0.69	B.A	112	117,86835
20	26.747	3.33	246	0.402	B.A	121	203,14551
21	27.952	3.1895	369	0.416	B.A	022	196,81127
22	29.316	3.0441	197	0.129	inconnue	--	--
23	30.93	2.889	45	0.34	B.A	212	242,45254
24	31.55	2.833	42	0.7		122	117,94075
25	34.541	2.5946	56	0.16	inconnue	--	--
26	37.02	2.426	51	0.54	B.A	13-2	155,151
27	37.88	2.373	24	0.63	inconnue	--	--
28	44.438	2.0370	51	0.19	inconnue	--	--

Tableau III-2 - Angles de diffraction, indices hkl des plans réticulaires et taille des cristallites, obtenus à partir du diffractogramme de la figure III-3.

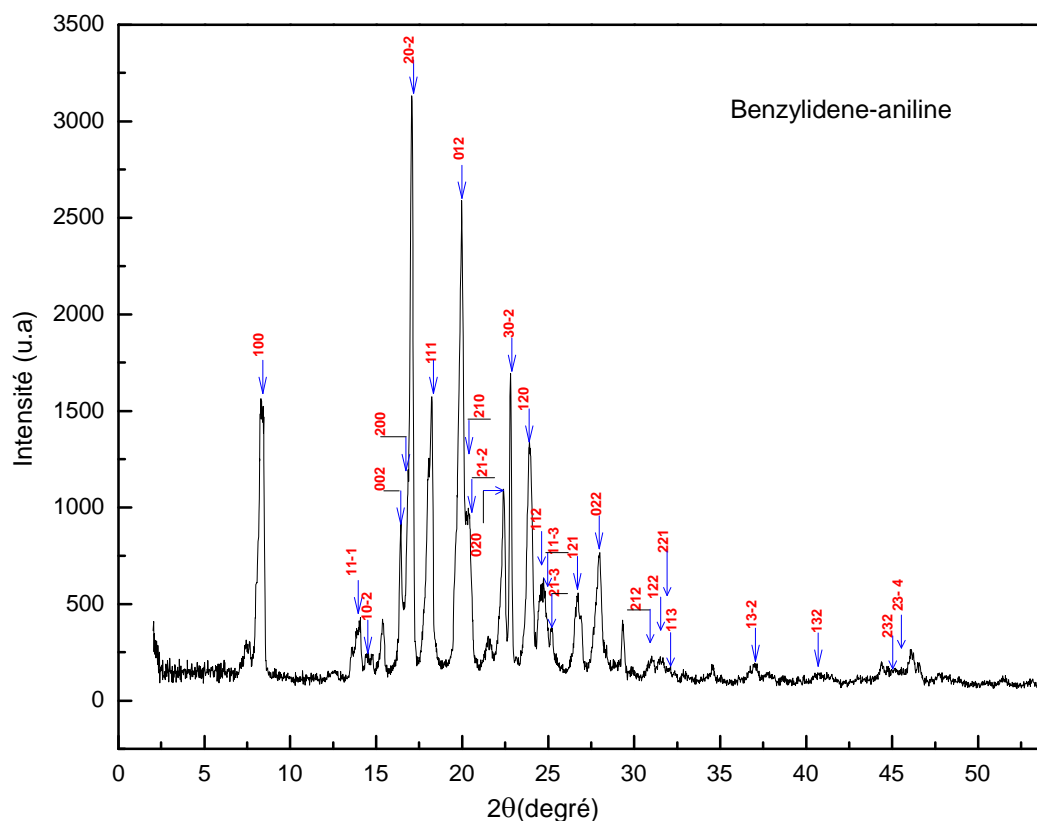


Figure III-3 : a- Diffractogramme d'une poudre de Benzylidene-aniline avec les orientations cristallographique correspondantes.

III-2-3-Dépôt et caractérisation de couches minces de Benzylidene-aniline

a- Choix et nettoyage des substrats

Avant de procéder au dépôt, le nettoyage de substrat est indispensable. Au préalable le choix de substrat est dicté par : la technique de caractérisation à utiliser, les propriétés physico-chimiques des films à déposer ou le type de composant à fabriquer. En effet, le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ion par exemple) et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Son coefficient de dilatation thermique peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau [3], les substrats utilisés sont : les lames de pyrex et de silicium monocristallin. Pour le verre, son choix comme substrat de dépôt a été adopté en raison de sa transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. Les substrats de silicium monocristallin sont adaptés avec la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence [4]. Dans notre étude, nous avons choisi les substrats de silicium pour des mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR.

b- Nettoyage des substrats

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 et rinçage à l'eau distillée dans un bain ultrason pendant 15 min.
- ✚ Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène.
- ✚ Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone.
- ✚ Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol.
- ✚ Séchage à l'aide d'un séchoir.

c- Conditions de dépôt par spin coating

Les premiers essais de dépôt par spin coating ont été effectués comme suit : une quantité de 0,12g de Benzylidene-aniline est dissoute dans 8ml de chloroforme. La solution est agitée à l'aide d'un barreau magnétique pendant 5 minutes. Ensuite la même solution est déposée par une seringue sur le substrat (verre ou silicium) puis centrifugée par spin-coating avec une vitesse de 6000tr/min et une accélération de 200 tr/min.s pendant 40 secondes en utilisant un spin-coater 150. La couche est par la suite caractérisée par profilométrie, spectroscopie FTIR et par spectroscopie de transmission UV-Visible.

d- Caractérisation des couches de Benzylidene-aniline

d-1- Profilométrie

La figure III-4 représente une image de topographie de l'échantillon en 2D réalisée à l'aide du profilomètre DEKTAK 8. La partie à gauche montre le bord de la couche où l'effet d'accumulation de la matière est bien clair suite au mouvement de rotation continu du spin-coater lors de dépôt de la couche, qui disperse la matière sur les bords de celle-ci. La partie de droite montre la topographie réelle de la couche déposée : le relief apparaît uniforme avec une rugosité de surface moyenne de 0.62 μ m. L'épaisseur de la couche est de 1.1 μ m.

d-2- Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR

Tous les modes de vibrations inscrits sur le tableau III-1 sont présents sur le spectre de la figure III-7 avec, parfois un décalage en nombre d'onde qui ne dépasse pas 3-4 cm^{-1} pour le même mode. On signale ainsi la présence d'une nouvelle bande au voisinage de 2360 cm^{-1} sur le spectre. On pense que c'est dû à la liaison C-D (élongation) dans le chloroforme, ce qui indique la présence des traces du chloroforme, qui contient du deutérium, dans la couche.

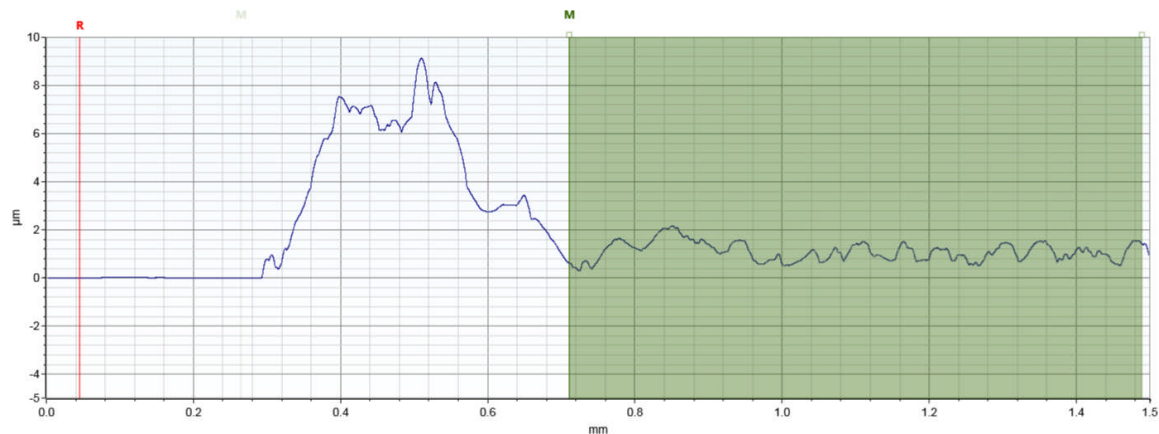


Figure III-4- Profil de surface de couche de Benzylidene aniline déposée à Température ambiante

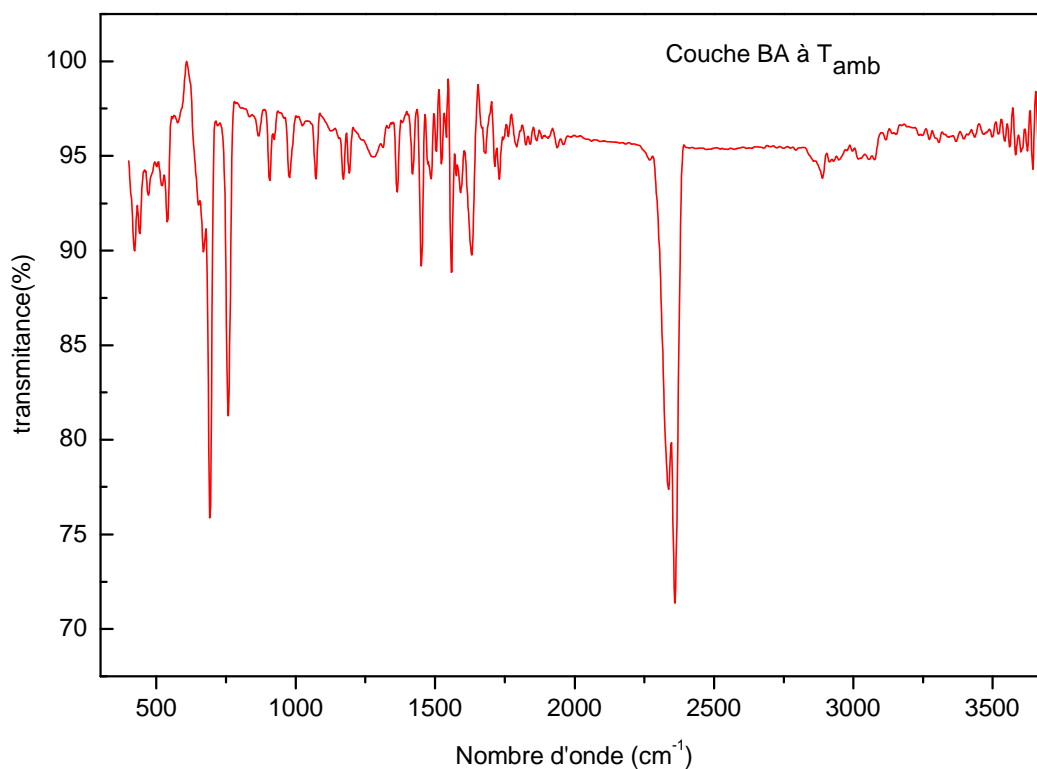


Figure III-5-Spectre d'absorption IR de la couche de Benzylidene aniline déposée à Température ambiante

d-3- Spectroscopie de transmission UV-Visible

La figure III-6 montre le spectre d'absorbance (a) et de transmittance (b) de la couche mince de Benzylidene-aniline dans la gamme de longueur d'onde 200-1100nm mesurées à incidence normale de la lumière. Le spectre de transmittance montre une transparence de la couche dans la région de longueur d'onde $\lambda \geq 420\text{nm}$, alors que la gamme d'absorption est définie pour $\lambda < 420\text{nm}$. La bande d'absorption est étroite et s'étale entre 200-420nm. Le spectre d'absorbance présente deux bandes : une première plus large et présente un palis centré à 228nm et une deuxième bande très étroite avec

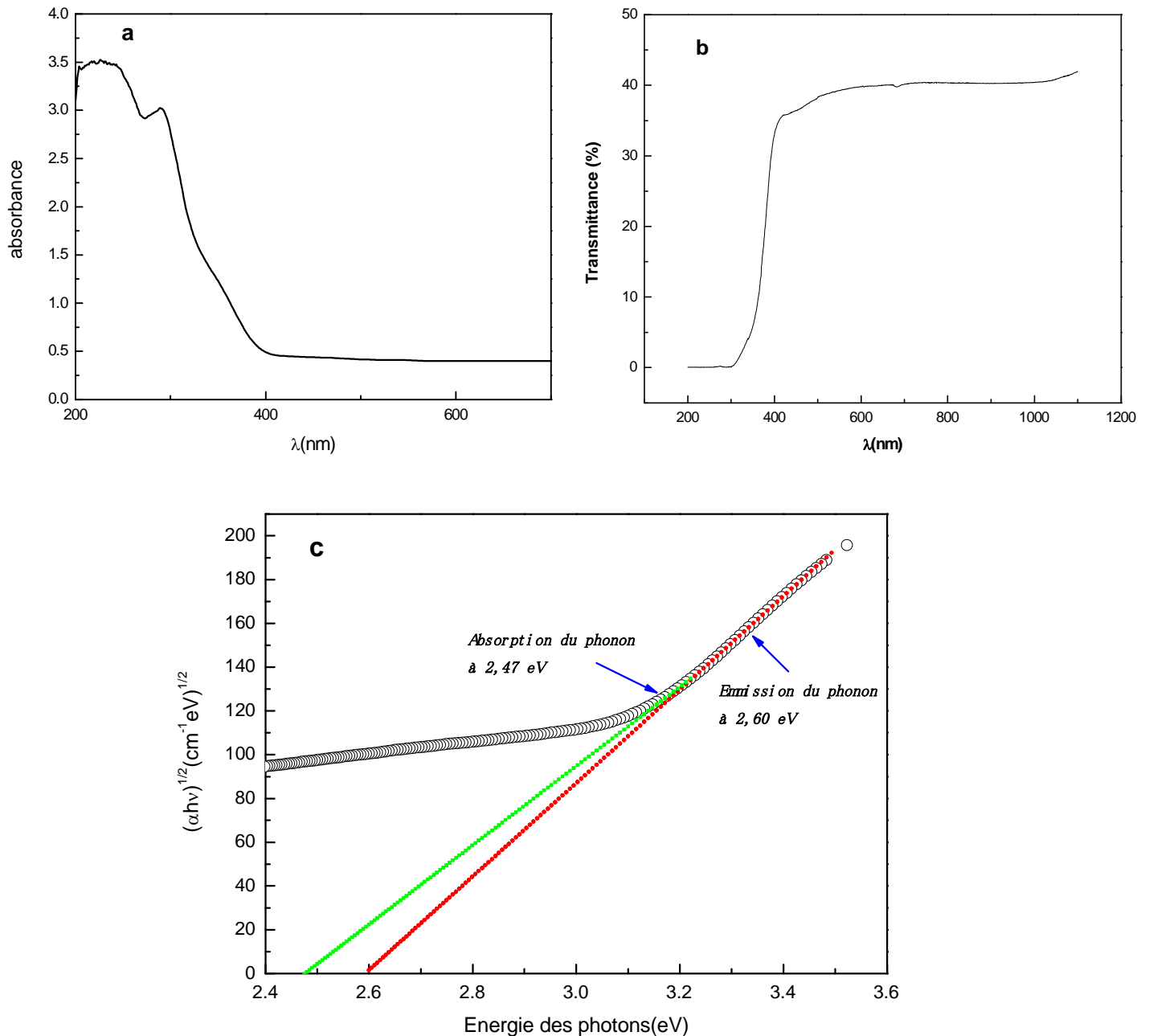


Figure III-6-Spectre d'absorption (a) et de transmission UV-Visible (b) de la couche de Benzylidène aniline déposée à température ambiante. Le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ au voisinage du bord d'absorption(c).

un maximum autour de 290nm. La bande à 290nm est assignée à la transition électronique inter bande $\pi-\pi^*$ depuis le niveau (HOMO) vers le niveau (LUMO) [5]. La bande à 228nm présente un caractère mixte des deux transitions $n-\pi^*/\pi-\pi^*$ [5].

Une analyse approfondie de l'absorption optique consiste à étudier cette caractéristique au voisinage du bord. L'énergie de gap, la nature du gap ainsi que l'énergie de liaison de l'exciton, l'énergie du phonon impliqué peuvent être estimées [6-9]. Le bord d'absorption correspond à la transition optique

entre les niveaux d'énergie HUMO et LUMO. Au voisinage de cette région le coefficient d'absorption est décrit par la relation suivante : $\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^m$ (III-2)

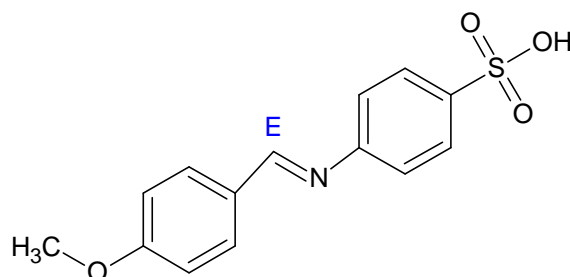
La valeur de l'exposant m est conditionnée par le type de cette transition. Il peut prendre les valeurs 2, 1/2 pour les transitions permises indirecte et directe, et 1/3, 2/3 pour les transitions interdites. Dans notre cas, le coefficient d'absorption au voisinage du bord est ajusté par la relation décrivant une transition permise indirecte selon la relation : $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g \mp h\Omega)^2$ (III-3)

Ce qui donne : $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g \mp h\Omega)$ (III-4)

Où A est un facteur qui dépend de la probabilité de la transition, il est supposé constant dans cette gamme de longueur d'onde, E_g : l'énergie du gap optique et $\pm h\Omega$: correspond à l'énergie du phonon absorbé (-) ou émis (+) impliqué lors de la transition. Alors, au voisinage du bord, la fonction $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ est une droite. La détermination des énergies E_g et $h\Omega$ nécessite l'extrapolation des deux droites jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, Ce qui donne les deux valeurs $(E_g + h\Omega)$ pour la première droite et $(E_g - h\Omega)$ pour la deuxième [10]. L'ajustement de la fonction $(\alpha h\nu)^{1/2}$ au voisinage du bord d'absorption est montré sur la figure III-6-c. Les valeurs de l'énergie de gap et de phonon impliqué sont donc : 2.53 eV et 65 meV.

III-2-4- Synthèse de 4-{(E)-[(métoxyphenyl) méthylidène] amino} benzène-1-sulfonique acid (mode opératoire)

Dans un ballon mono-col de 100 ml équipé d'un réfrigérant, et un barreau magnétique. On met 40 ml d'éthanol avec quelques gouttes d'acide acétique glacial. Puis on ajoute 1.36g (10mmol) de p-méthoxybenzaldehyde avec une agitation de quelques minutes. On ajoute 1.73 g (10 mmol) d'acide sulfanilique, on porte le mélange à reflux pendant 03 heures. On laisse refroidir jusqu' à température ambiante puis on procède à une recristallisation dans l'éthanol préalablement refroidi. On aura un produit sous forme de cristaux jaune-vert dont la température de fusion dépasse 300°C sur LE BANC KOFLER. Sur la figure ci-dessous est montré le schéma de la molécule 2D.



4-{(E)-[(4-méthoxyphenyl)méthylidène]amino}benzène-1-sulfonique acid

III-2-5- Caractérisation de 4-{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzene-1-sulfonic acid (poudre)

a- Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR

Les principales fonctions, leurs modes de vibrations et leurs signatures sont résumés dans le tableau III-3.

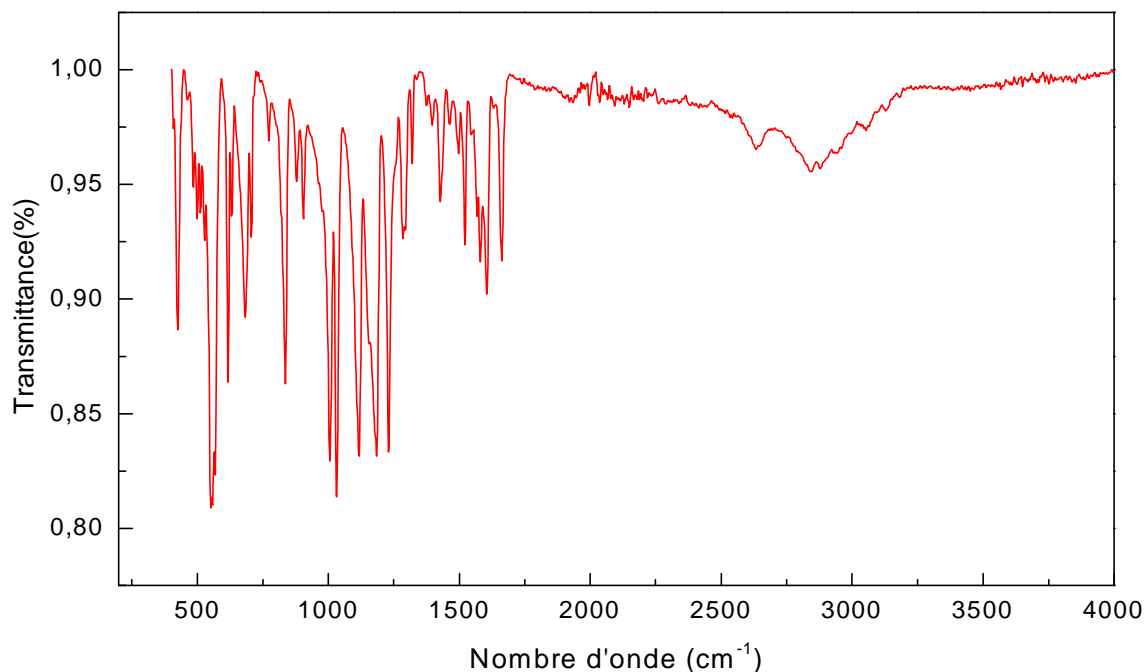


Figure III-7- spectre d'absorption infrarouge de 4-{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzene-1-sulfonic acid (poudre)

Type de liaison	Mode de vibration	Signature (nombre d'onde cm^{-1})
SO ₂	Elongation asymétrique et symétrique	1117.35 cm^{-1} et 1006.22 cm^{-1}
C-S	Elongation	682.57 cm^{-1}
N-H	Déformation	1580 cm^{-1}
C-H	Déformation pour un aryl P--Substitue OOP	836.29 cm^{-1}
C-H dans CH ₃	Déformation	1462.86 cm^{-1}
C-H dans CH ₃	Elongation symétrique et asymétrique	2844.18 cm^{-1} -2877.59 cm^{-1}
C—H (cycle)	Elongation	3053.13 cm^{-1}
S=O (acide sulfonique)	Elongation	1184.32 cm^{-1}
C=N (imine)	Elongation	1605 cm^{-1}
(C=C) cycle	Elongation asymétrique et symétrique	1462.86 cm^{-1} - 1521.73 cm^{-1}
Alkyl—O—Aryl Ether	Elongation	1230.62 cm^{-1}

Tableau III-3 : Fonctions principales, leurs modes de vibration et leurs signatures dans 4-{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzene-1-sulfonic acid (poudre).

Remarque

Dans le spectre IR la bande caractéristique de la liaison O-H est absente, on pense que c'est à cause de la forme zwitterionique (molécule portant deux charges positive et négative) : le produit porte deux charges positives sur l'atome N et négative sur l'atome O du groupe sulfonâtes (SO₃H) à la fois.

b-Diffraction des rayons X

Le diffractogramme RX de la poudre est montré sur la figure III-8. L'identification de la phase de la poudre n'est pas possible faute d'indisponibilité de la carte JCPDS du produit (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Toutefois des pics indiquant la nature polycristalline de la poudre sont présents sur la figure et la taille des cristallites peut être estimée en utilisant la relation (III-1). Ce calcul indique que la poudre est nano-structurée avec une taille des cristallites comprise entre 20-51nm.

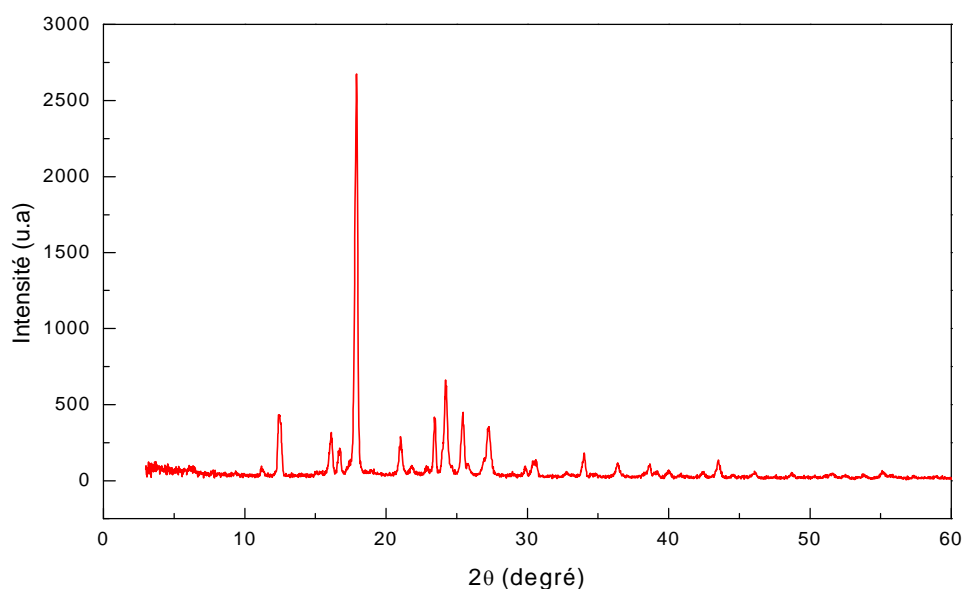


Figure III-8 : Diffractogramme d'une poudre de 4-{{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzène-1-sulfonate}.

III-2-6-Dépôt et caractérisation de couches minces de 4-{{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzène-1-sulfonate}

a- Le dépôt

Des essais de dépôt de notre produit par évaporation thermique sous vide ont été menés après nettoyage des substrats. Le dépôt a été effectué sous une pression de 10⁻⁴ Pa et une température de. La vitesse de dépôt est égale à 2,4 nm/min. L'épaisseur de la couche déposée mesurée par profilométrie est de 239nm.

b- Caractérisation par transmission UV-visible

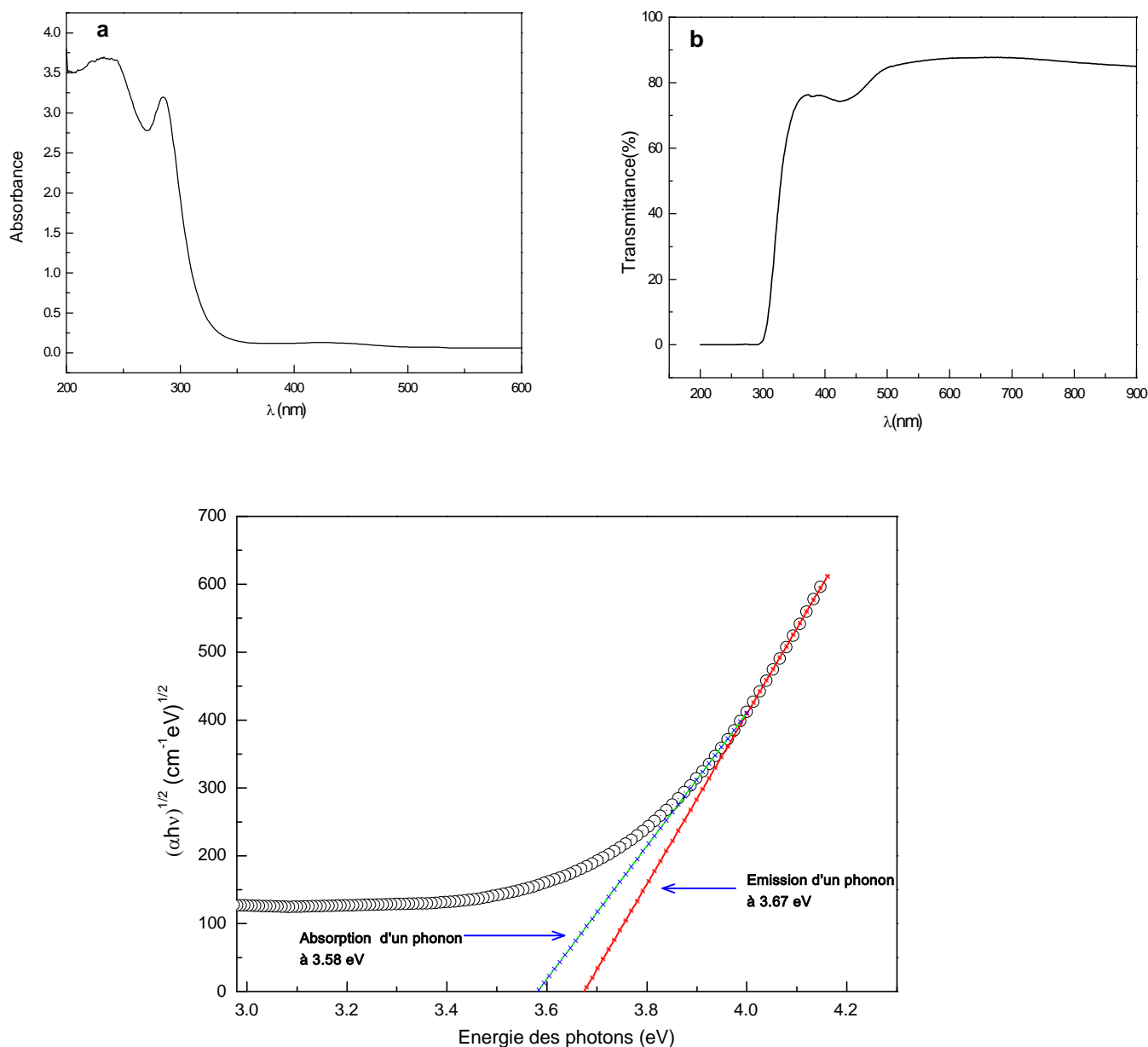


Figure III-9-Spectre d'absorption (a) de transmission UV-Visible (b) de la couche de 4-((E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino) benzène-1-sulfonique déposée à Température ambiante. Le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ au voisinage du bord d'absorption(c).

Sur la figure III-9 est représenté le spectre d'absorbance (a) et de transmittance (b) de la couche mince de 4-((E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino) benzène-1-sulfonique dans la gamme de longueur d'onde 200-1100nm mesurées à incidence normale de la lumière. La transmittance de la couche devient de l'ordre de 76% à partir de la longueur d'onde $\lambda=372\text{nm}$, elle

devient supérieure à 84% pour $\lambda \geq 500\text{nm}$ ce qui indique sa transparence à la lumière visible. Le spectre d'absorption est presque similaire à celui de la couche de Benzylidene-aniline dans sa forme. Ceci peut être expliqué par le fait que le squelette de la molécule reste toujours le même (même chromophore). Toutefois le bord d'absorption est décalé vers le bleu (faibles longueurs d'onde). Ce décalage est sûrement le résultat de l'ajout des deux substituants le méthoxy (OCH_3) et le sulfonate (SO_3H). L'étude de l'absorption au bord peut être faite de la même manière que pour la couche de Benzylidene-aniline. En effet la transition est indirecte avec une énergie de gap égale 3.62 eV une énergie du phonon impliqué égale 45meV.

III-3-Conclusion

L'objectif de ce travail était de préparer des couches minces organiques à base de Benzylidene-aniline. L'ajout des substituants de part et d'autre de la molécule a un effet considérable sur le gap optique de la couche et sa conductivité électrique et par conséquent sur les propriétés optoélectroniques de la couche. La caractérisation structurale de la molécule Benzylidene-aniline a montré la poudre de Benzylidene-aniline synthétisée est nano-structurée avec des grains de taille entre 11-63nm. Les mesures IR ont montré que la synthèse de la molécule désirée a parfaitement réussi.

Les couches minces de Benzylidene-aniline déposées par spin coating avec une vitesse de 6000tr/min pendant 40 secondes avaient une épaisseur de $1\mu\text{m}$ et un profil de surface moyennement uniforme avec une rugosité de $0.62\mu\text{m}$. Les mesures d'absorption UV-visible montrent que celle-ci présente deux bandes à 228nm et à 290nm caractéristiques des transitions électroniques inter-bandes ($\pi-\pi^*$) et mixte ($n-\pi^*/\pi-\pi^*$) respectivement. Le traitement du coefficient d'absorption au voisinage du bord montre que la transition fondamentale est indirecte avec une énergie de gap de 2.53 eV.

Le deuxième produit le 4-{(E)-[(métoxyphényl) méthylidène] amino} benzène-1-sulfonique qui est à notre connaissance inédit. Sa phase par DRX n'est pas encore identifiée suite à l'absence de sa carte JCPDS, toutefois l'aspect nanostructuré de sa poudre est confirmé par la même mesure. Sa synthèse réussie est confirmée par spectroscopie FTIR. Des essais de dépôt par évaporation sous vide ont été réalisés : la couche déposée a une épaisseur de 239nm. Les mesures de transmission UV-visible montrent une transmittance pour ces couches supérieures à 80% dans la gamme visible. Le bord d'absorption est décalé vers le bleu par rapport à celui des couches de Benzylidene-aniline. La transition fondamentale est ainsi indirecte avec une énergie de gap de 3.62 eV.

Ce travail est loin d'être achevé. En effet, nous envisagerons des mesures électriques de conductivité et de mobilité électriques par des mesures par effet Hall, ainsi que des mesures courant-tension afin de situer le domaine d'application de ces deux matériaux organiques. L'ajout d'autres substituants est envisageable pour ramener l'absorption optique dans le domaine de lumière visible. Des études de stabilité thermique des couches seront aussi intéressantes pour discerner les changements apportés par le recuit thermique sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches déposées à base de ces matériaux organiques.

Bibliographiques

- [1]. J. Harada, M. Harakawa and K. Ogawa, *Acta Cryst.*(2004). **B60**, 578-588.
- [2]. R. Agarwal, M.S. Alam, B. Gupta, *Journal of Applied Polymer Science*, (2013), **129**, 3728-3736.
- [3]. Boutelala Abderahmane, Mémoire de magister, 2012, Université de Constantine, p 43.
- [4]. HAFDALLAH Abdelkader, Mémoire de magister, 2007, Université de Constantine, p 37.
- [5]. D.JACQUEMIN, A.D. LAURENT, E.A. PERPÈTE et J-M.ANDRE, *Int.Journal of Quantum Chemistry*, (2009), Vol 109, p 3509.
- [6]. B.Baris, H.G.Özdemir, N.Tugluoglu, S.Karadeniz, Ö.F.Yüksel et Z.Kisnisci, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2014.
- [7]. M.M. El-Nahass, H.M. Abd El-Khalek, and A.M. Nawar, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2012), 30201, p7.
- [8]. M.M. El-Nahass, A.H. Ammar, A.A.M. Farag, A.A. Atta, and E.F.M. El-Zaidia, *Solid State Sci*, 13, (2011) 596-600.
- [9]. A.A.M. Farag, W.G. Osiris , E.A.A. El-Shazly, *J. Alloys. Campd*, 509, (2011), p 6471.
- [10]. Jai Singh, *optical properties of condensed matter and application*, John Wiley & Sons Ltd 2006, chapter II, p 36.