

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE*

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre:

Série :

MEMOIRE

Présenté à

L'UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

Pour l'obtention du grade de

MAGISTER

Spécialité: Chimie analytique et physique

Option : Chimie des surfaces

Présenté par: SAKKI BILEL

INTITULE :

***COMPLEXES DE TRANSFERTS DE CHARGES A BASE
DE CARBAZOLE ET DE***

Devant le jury :

Président : A. MENNOUR Pr. Université Mentouri Constantine

Rapporteur : A. HAOUAM Pr. Université Mentouri Constantine

Examineurs : C. MOUATS Pr. Université Mentouri Constantine

= : A. MIZI MC. Université B. Mokhtar Annaba

Soutenu le 19 octobre 201

Dédicaces

A mon père

A ma mère

A mes frères

A toute ma famille

A tous les amis

Remerciements

Les recherches effectuées pour réaliser ce mémoire de thèse ont été conduites au Laboratoire de Pollution et Traitement des Eaux, département de chimie, sous la direction de A. HAOUAM professeur à l'Université de Constantine. Qu'il me soit permis d'exprimer ici mon témoignage et ma grande reconnaissance pour m'avoir dirigé pour la réalisation de ce travail de thèse.

Je remercie très vivement Monsieur A. MENNOUR, professeur à l'Université de Constantine qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté la présidence du Jury et de s'être donné la peine de juger ce travail de recherche. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je remercie également Monsieur C. MOUATS, Professeur à l'Université de Constantine, pour avoir accepté de faire partie de ce Jury et m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de recherche. Qu'il trouve ici mes remerciements les plus chaleureux.

Je tiens spécialement à remercier très chaleureusement Monsieur A. MIZI Maître de conférences à l'Université BADJI Mokhtar Annaba, pour avoir accepté de juger ce travail et de s'être donné la peine de se déplacer de si loin. Qu'il trouve ici ma sincère gratitude.

J'adresse à toutes et à tous, mes remerciements et ma reconnaissance pour leur encouragement et leur aide substantielle.

MERCI

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I Partie théorique

I.1. Le caractère semi-conducteur des matériaux conjugués.....	2
I.2. Les familles de molécules conjuguées.....	4
I.3. Les matériaux donneurs et accepteurs des électrons.....	4
I.3.1. Les matériaux donneurs des électrons.....	5
I.3.2. Les matériaux accepteurs d'électrons.....	6
I.4. Les polymères organiques naturels et synthétiques.....	8
I.5. Les monomères et les différentes techniques de polymérisation.....	9
I.5.1 Polymérisation en chaîne.....	9
I.5.2 Polymérisation radicalaire.....	10
I.6. Les Propriétés optiques.....	12
I.7. Les polymères conducteurs	15
I.7.1. Structure de bande des matériaux organiques.....	18
I.7.2. Dopage chimique des polymères conducteurs	19
I.8. Semi-conducteurs inorganiques	21
I.9. Polymères photoconducteurs.....	21
I.9.1. Caractéristiques d'un matériau photoconducteur.....	22
I.9.2. La photoconductivité et les principes de photoconduction.....	23
I.9.3. Mécanismes de la photoconduction.....	24
I.10. Les composés photoconducteurs inorganiques.....	24
I.11. Exemples d'obtention de complexes de transfert de charges (CTC).....	25
I.12. Structure des cellules photovoltaïques organiques	
I.12.1. Structure générale des cellules organiques.....	29
I.13. Dispositifs Photovoltaïques hybrides.....	29
I.13.1. Principe de la conversion photovoltaïque.....	29
I.13.2. Conversion photovoltaïque à partir de semi-conducteurs organiques.....	30
I.13.3. Les composés photoconducteurs inorganiques dans cellule PV.....	31
I.13.4. Cellules hybrides organiques/inorganiques.....	31
I.13.5. Matériaux et Interfaces.....	32
I.13.6. Réseau interpénétré.....	35
I.13.7. Synthèse d'oxyde de titane TiO ₂	37

Chapitre II Partie expérimentale

II.1. Méthodes spectroscopiques.....	40
II.2. Matériaux et solutions.....	43
II.3. Préparation des monomères et synthèse.....	44
II.3. Préparation par synthèse des phases adsorbantes solides : silicates et titanates.....	49
II.4. Complexation à base du carbazole et le trinitrofluorone.....	49
II.5. Etudes par spectrophotométries UV-Visible.....	50
Conclusion générale	62
Références bibliographiques	63
Annexe	
Résumé	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les polymères conjugués comme la polyaniline, le polypyrole, le polythiophène ou le polyparaphénylène, les polycarbazole sont des systèmes conjugués qui retiennent une attention soutenue depuis une trentaine d'années, du fait de leur propriétés électrochromes, et de leur potentialité pour réalisation de dispositifs électroluminescents et de cellules photovoltaïques. Les dérivés à base de carbazole possèdent une stabilité thermique et une résistance aux UV généralement élevées permettant d'envisager leur valorisation à grande échelle. L'intérêt pour les composés à base de carbazole a commencé à la fin des années 1950 avec la découverte de la photoconductivité du poly (vinylcarbazole) (PVK). En effet, il a été démontré que l'association du PVK avec un accepteur d'électrons donnait des niveaux de photoconductivité suffisants pour des applications en électrophotographie [1]. Ainsi utilisera pour la première fois en 1970 un photoconducteur organique de type PVK / Trinitrofluorénone comme complexe de transfert de charge. Avec le développement des diodes électroluminescentes à base des polymères conducteurs, et des cellules photovoltaïques organiques, l'intérêt des dérivés du carbazole a été relancé. Pour ces différentes applications les propriétés de photoconduction et, en particulier, la possibilité de conduction de trous des matériaux à base de carbazole, sont susceptibles d'être exploitées.

Ces dernières décennies, une recherche intensive est menée dans le domaine des matériaux organiques conjugués pour l'électronique, notamment l'électronique plastique, qui concerne des applications aussi variées que les transistors, les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques. Les applications en électronique organique nécessitent l'utilisation de matériaux semiconducteurs performants, c'est-à-dire pour lesquels il est possible de contrôler le recouvrement des orbitales π -aromatiques à très longue distance.

La photoconductivité se produit par transfert de charge ou délocalisation électronique et la modification de l'indice de réfraction survient principalement lors de l'orientation moléculaire.

Dans cette thèse nous nous sommes orientés vers la synthèse et l'étude de quelques matériaux à base de carbazole pour des applications dans le domaine électro-optique.

Les complexes de transfert de charge sont dus à des interactions donneur-accepteur entre deux molécules aromatiques. La formation de ces complexes est totalement réversible et instantanée. Nous avons décidé d'effectuer cette étude entre un dérivé du carbazole sur la pointe comme accepteur et le trinitrofluorénone comme donneur.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

I.1. Le caractère semi-conducteur des matériaux conjugués

Le caractère semi-conducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone le long de la chaîne. Chaque carbone d'un système conjugué a trois voisins avec lesquels il forme trois liaisons σ correspondant à une hybridation sp^2 de l'atome de carbone (par exemple les trois orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ se mélangent pour former trois orbitales hybrides équivalents). Les trois orbitales hybrides ont leur axe dans un même plan ; la quatrième orbitale de valence du carbone $2p_z$ est perpendiculaire au plan des liaisons σ et le recouvrement latéral de deux orbitales atomiques $2p_z$ voisines, doublement liées, donne alors naissance à une liaison π [2] comme illustré sur la figure (I.1)

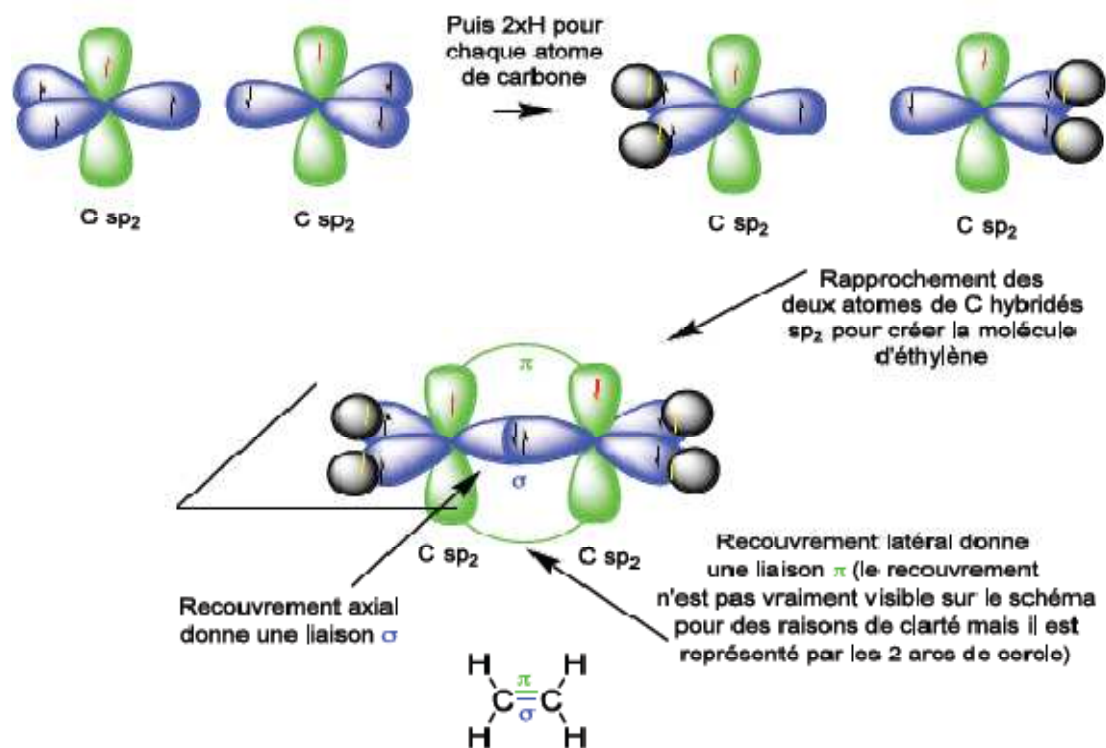


Figure I.1 : Le recouvrement de deux orbitales sp^2 crée une liaison forte σ , le recouvrement des orbitales $2p_z$ crée les orbitales π et π^* .

Un système conjugué est alors défini comme un ensemble d'atomes qui a des orbitales p qui se recouvrent latéralement. Ainsi, un électron (situé sur une orbitale atomique p_z) peut passer librement d'un atome de carbone à un autre, il est donc délocalisé le long de la chaîne des atomes de carbone et par conséquent un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de cette chaîne, à condition que les atomes voisins eux aussi possèdent une orbitale p_z (c'est le cas par exemple du benzène (figure I.2)

et des polyacènes formés de 1, 2, 3, 4 ou 5 cycles de benzène (figure I.3) ; c'est le caractère non saturé de ces liaisons délocalisées qui génère une semi-conduction dans les matériaux organiques [2].

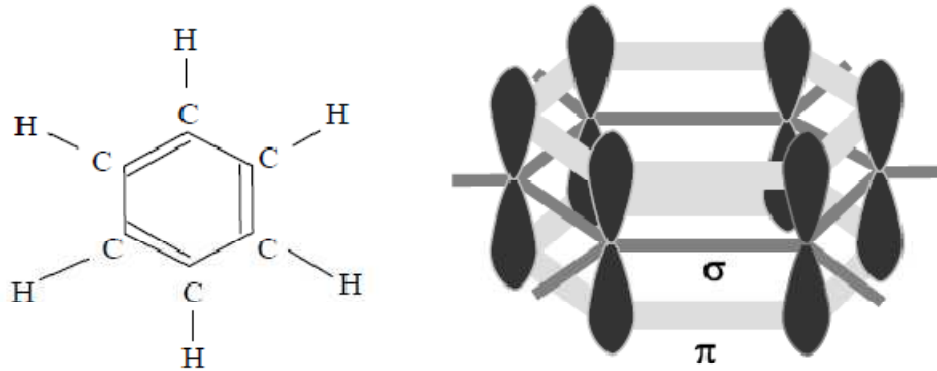


Figure I.2 : Liaisons σ et π dans un groupement benzénique

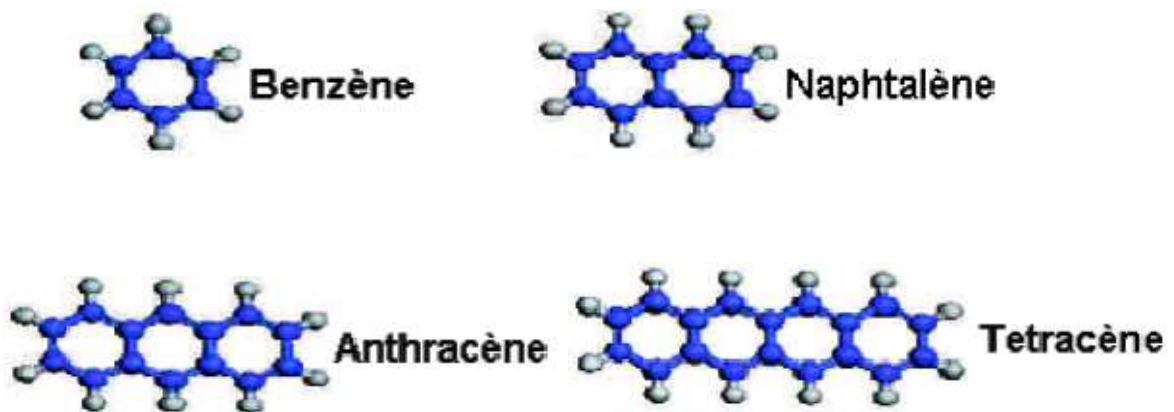


Figure I.3 : Structure moléculaire des cinq premières acènes

Lorsqu'une molécule comporte une alternance de liaisons simples et doubles, les électrons engagés dans des liaisons π sont fortement délocalisés. Les liaisons π sont alors conjuguées (figure I.2). Les barrières énergétiques entre sites sont diminuées et les électrons π peuvent se déplacer d'un site à l'autre : ceci explique les propriétés semi-conductrices des matériaux conjugués.

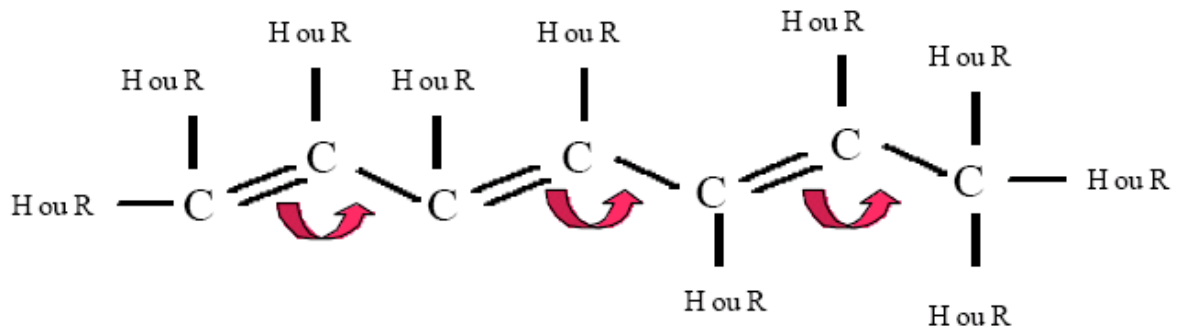


Figure I.4 : L'alternance des liaisons simples et doubles permet le transport de charges à travers la molécule

I.2. Les familles de molécules conjuguées

On distingue généralement deux familles de matériaux : les polymères et les petites molécules. Bien que la structure chimique de ces deux types de molécules soit sensiblement différente, les propriétés expliquant les caractéristiques des composants organiques sont similaires pour les deux familles.

Dans les deux cas, les matériaux organiques ont un avantage majeur : ils offrent, du moins en théorie, la possibilité de contrôler à volonté leurs propriétés optoélectroniques par la modification de leur structure chimique. Par exemple, l'ajoute de groupes latéraux sur les atomes de carbone du monomère permet de modifier la distribution électronique du polymère, et donc ses propriétés (largeur de bande interdite, affinité électronique, etc.) [3]. Des groupes latéraux volumineux permettent de réduire les interactions entre les différentes chaînes, donc d'améliorer le rendement donc de photoluminescence. Par la position relative des niveaux **HOMO** et **LUMO** de matériaux organiques différents, il est possible de les classer comme donneur (**D**) ou accepteur (**A**) d'électrons.

Un matériau à caractère donneur est un composé riche en électron, qui a tendance à donner facilement un électron, son potentiel d'ionisation **IP** est donc faible. Inversement, un matériau à caractère accepteur est pauvre en électron et a tendance à accepter facilement un électron ; son affinité électronique **AE** est donc élevée.

I.3. Les matériaux donneurs et accepteurs des électrons

Exemples de composés utilisés :

- des matériaux à forte absorption optique
- qui augmentent la longueur de diffusion des excitons
- qui augmentent la surface de contact donneur/accepteur

I.2.1. Les matériaux donneurs des électrons

Les molécules servant de donneurs d'électrons sont caractérisées par la présence d'électrons π . Ces électrons peuvent être excités par des photons du spectre visible ou proches du visible, les faisant passer de l'orbitale de l'**HOMO** à celle de l'**LUMO** : c'est ce qu'on appelle la transition π - π^* .

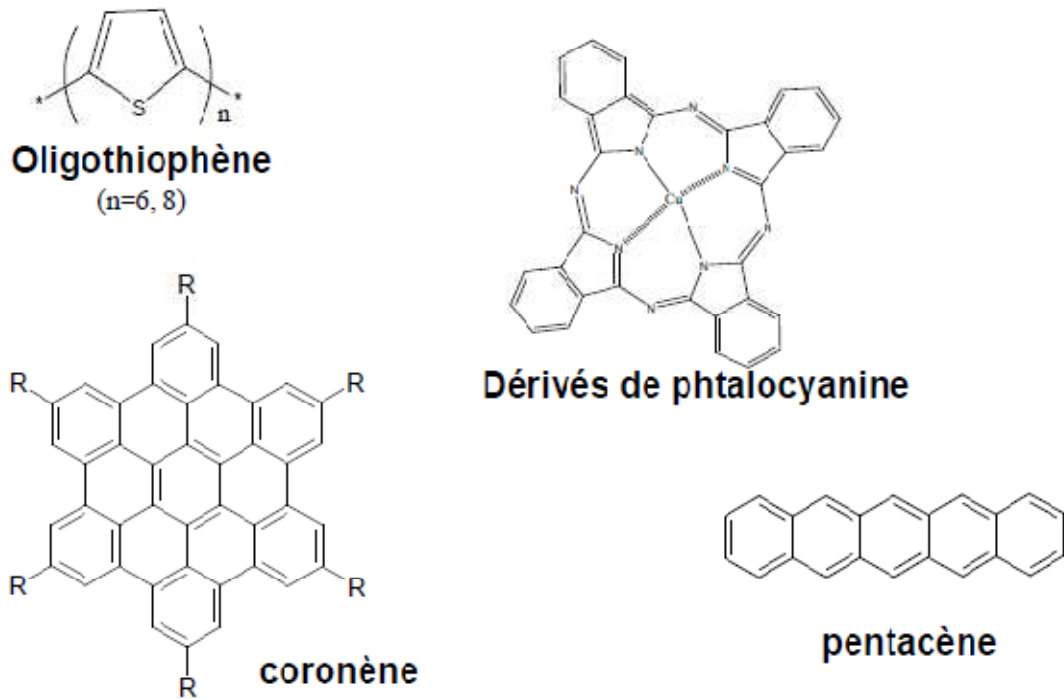


Figure I.5 : Exemples de petites molécules à caractère donneur d'électrons utilisés comme semiconducteurs organiques

La majorité des polymères conjugués ont un caractère donneur d'électrons. Parmi ceux-ci on distingue principalement les polymères [4-6] à base d'unités phénylène-vinylènes, thiophènes, fluorènes, ou carbazoles.

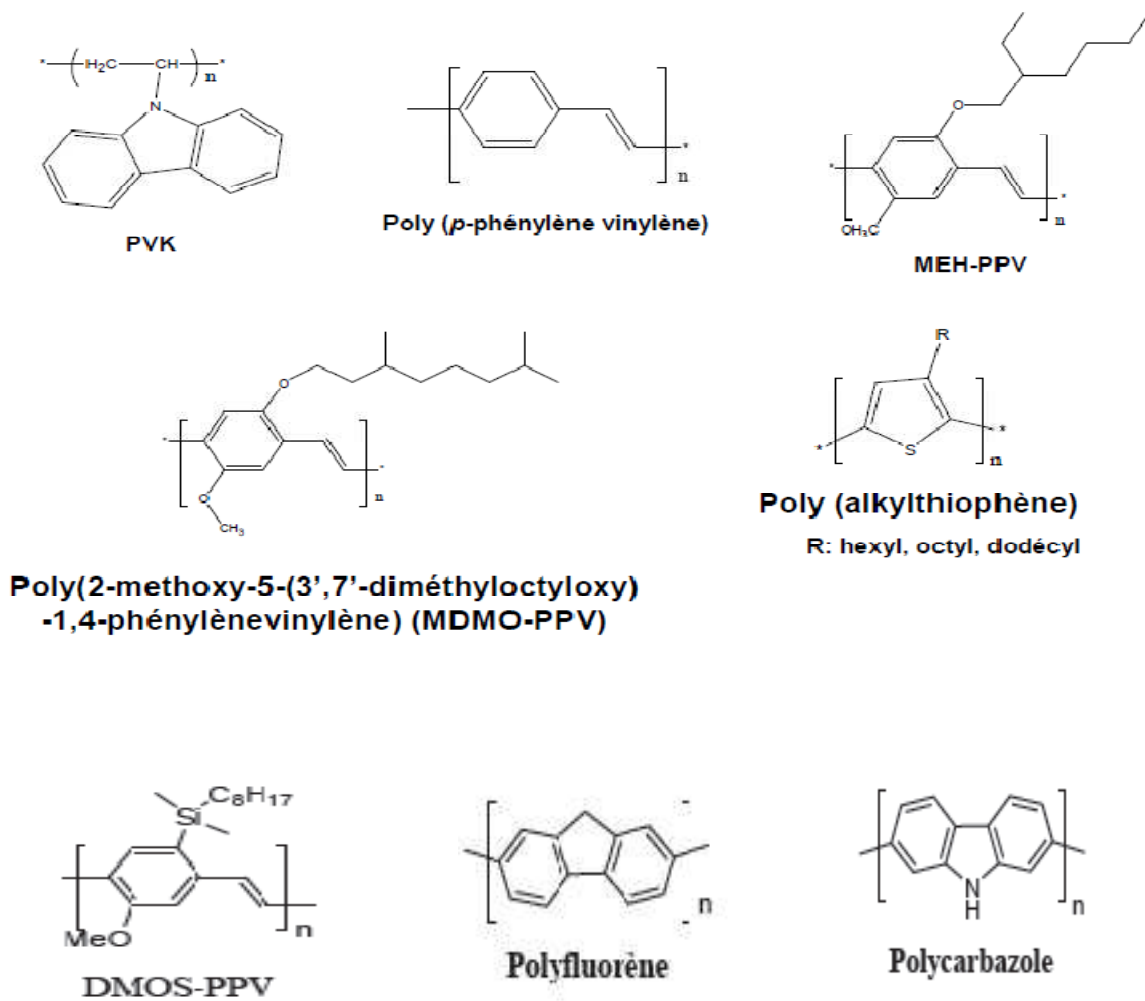


Figure I.6 : Exemples de polymères à caractère donneur d'électrons utilisés comme semiconducteurs organiques

I.2.2. Les matériaux accepteurs d'électrons

semiconducteurs accepteurs d'électrons doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- une affinité électronique (AE) plus élevée que celle du semiconducteur donneur
- une affinité électronique (AE) très proche du travail de sortie de la cathode (W_{cathode})
- une mobilité des électrons élevée
- une bonne stabilité chimie et thermique.

Les matériaux qui répondent positivement à ces critères sont les suivants (Figure I.6) :

- Le fullérène C₆₀, et notamment son dérivé soluble : PCBM
- Les dérivés de pérylène diimide [7,8]
- Les dérivés de triazole [9]

- les dérivés de benzothiazole [10]
- Les dérivés de naphthalène di-imide (NTCDI) [11]

Le PCBM et le C60 sont les matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique organique.

I.2.2.a. Molécules accepteuses d'électrons

Quelques exemples de molécules dans la figure (I.7)

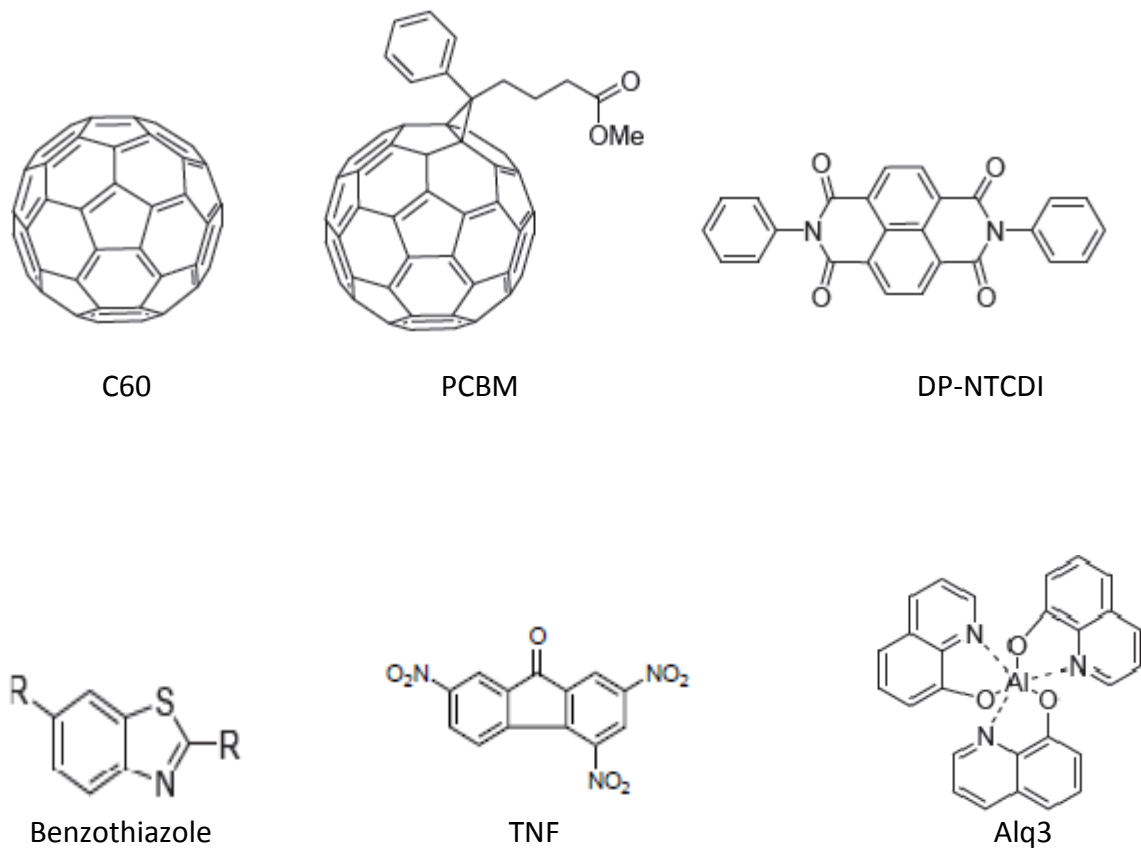


Figure I.7 : Exemples de molécules à caractère accepteur d'électrons utilisés comme Semi-conducteurs organiques

Le PCBM et le C60 sont les matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique organique. La mobilité des électrons dans le PCBM a été évaluée entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ [12].

I.2.2.b. Polymères accepteurs et/ou transporteurs d'électrons

Quelques exemples de molécules dans la figure (I.8)

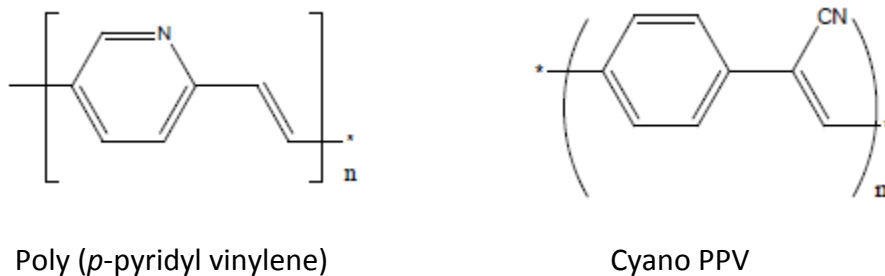


Figure I.8 : Exemples des polymères à caractère accepteur d'électrons utilisés comme semiconducteurs organiques.

I.3. Les polymères organiques naturels et synthétiques

I. 3.1. Classification des polymères organiques

I. 3.1.a. Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

- . **Les polymères naturels** sont issus des règnes végétal ou animal, on peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.
- . **Les polymères artificiels** sont obtenus par modification chimique des polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.
- . **Les polymères synthétiques**, totalement issus du génie de l'Homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

I.3.1.b. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

. **Les polymères de grande diffusion**, (encore appelés polymères de commodité), dont la production s'évalue million de tonnes, sont poly (chlorure de vinyle) et quelque autre sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

. **Les polymères techniques**, ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques,...) pour de nombreuses applications ; les poltmères, polyacétals... font partie de cette famille.

. **Les polymères spéciaux** (ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc.

I. 3.1.c. Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères encore être classés en trois catégories :

- . Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels).
- . Celle des polymères bidimensionnels.
- . Celle des polymères tridimensionnels [13].

I. 4. Les monomères et les différentes techniques de polymérisation

I. 4.1. Structures chimique des macromolécules organiques

Une macromolécule est une molécule de masse molaire élevée, mises à part ses extrémités, elle est constituée par la répétition en grand nombre d'un ou plusieurs groupes d'atomes, appelés unités de répétition (ou motifs). Ces unités de répétition dérivent de molécules de faible masse molaire, appelées monomère, qui réagissent et s'enchaînent pour constituer la macromolécule. Conventionnellement, l'unité de répétition (ou motifs) est la petite unité constitutive dont la répétition conduit à une macromolécule.

I.4 .2. Dimensionnalité des macromolécules

Les polymères linéaires, ramifiés, réticulés [14]. (Figure I.8)

polymères linéaires



polymères réticulés



polymères ramifiés

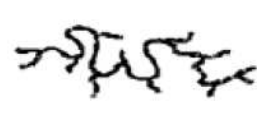


Figure I.8 : Classification architecture des polymères

I. 4.3. Polymérisation en chaîne

Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomère entre elles par des liaisons chimiques covalentes: ce sont les réactions de polymérisation.

Il existe essentiellement deux classes de réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelle :

- . La polymérisation en chaîne ou polyaddition
- . La polymérisation par étapes ou polycondensation

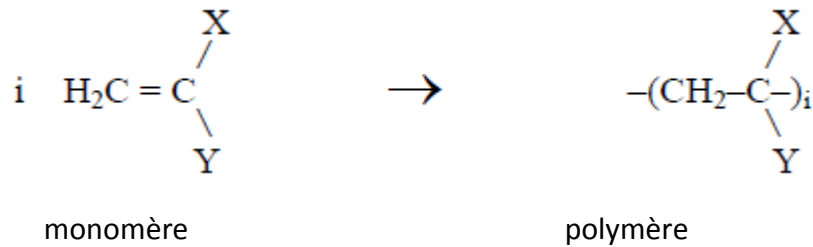
Polymérisation en chaîne	Polymérisation par étapes
<ol style="list-style-type: none">1. Les monomères s'ajoutent un à la fois à un nombre limité de centres actifs.2. La concentration en monomère diminue exponentiellement avec le temps de réaction.3. De très grandes molécules sont formées dès le début de la réaction, le poids moléculaire ne change que très peu en cours de réaction.4. Des temps de réaction longs augmentent le rendement sans changer le degré de polymérisation.5. Une polymérisation radicalaire nécessite en général un agent amorceur qui engendre un petit nombre d'espèces très réactives: les radicaux libres, qui se propagent ensuite rapidement par une réaction en chaîne.	<ol style="list-style-type: none">1. La réaction a lieu entre deux n-mères prises au hasard.2. Le monomère disparaît très vite dès le départ (1% pour $p = 0.90$, 0.01% pour $p = 0.99$, p étant le degré d'avancement de la réaction ou taux de groupes fonctionnels qui ont réagi).3. Le degré de polymérisation augmente continuellement avec le temps de réaction.4. Un temps de réaction long est nécessaire pour obtenir de hauts polymères.5. Une polycondensation, au contraire, met en jeu des groupes fonctionnels présents dans chaque monomère. A tout moment, chacun des groupes fonctionnels présents dans les molécules de départ peut participer à la réaction.

Tableaux I.1 : Comparaison entre une polymérisation en chaîne et une polymérisation par étapes.

Nous nous intéresserons à la polymérisation en chaîne (radicalaire).

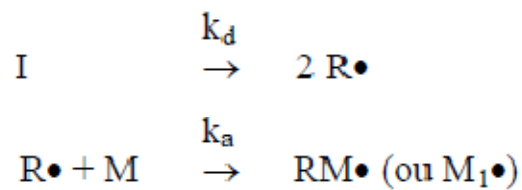
I. 4.4.a. Polymérisation radicalaire

Les monomères vinyliques peuvent se polymériser par une réaction radicalaire en chaîne avec ouverture de la double liaison selon le schéma réactionnel suivant:

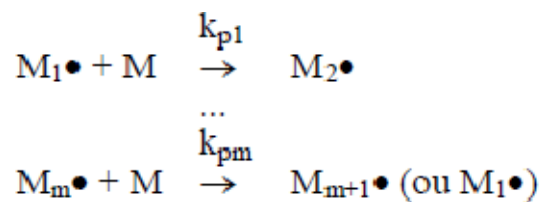


La cinétique d'une polymérisation radicalaire comporte trois étapes, selon le schéma réactionnel:

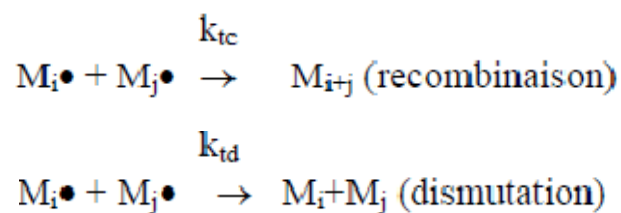
1) Amorçage



2) Propagation



3) Terminaison des radicaux



Il est nécessaire d'avoir une toute petite quantité d'amorceur. Ainsi, la concentration en amorceur A est de l'ordre de 10^{-5} M alors que la concentration en monomère est de l'ordre de 0,5 M [16].

1.5. Les Propriétés optiques

Généralement, dans les composés organiques, les divers phénomènes d'absorption, de photoluminescence et d'électroluminescence font intervenir les mêmes niveaux d'énergie de l'état fondamental (S_0) et du premier état excité (S_1) de la molécule. La Figure (I.9) montre une courbe d'énergie potentielle typique d'une molécule organique avec ses niveaux énergétiques. Par absorption de photons d'énergie $h\nu$, la molécule passe d'un niveau fondamental à un niveau excité d'énergie supérieure (flèche 1), ce qui donne lieu à un spectre d'absorption situé dans la région UV-visible. Puis, la molécule subit une transition non-radiative (flèche 2) qui fait descendre l'électron jusqu'au niveau 0 de l'état excité. Ensuite, la molécule se désactive, soit de façon non-radiative (flèche 3), soit de manière radiative en émettant un photon d'énergie $h\nu'$ ($h\nu' < h\nu$) correspondant à la différence d'énergie entre les deux états mis en jeu (flèche 4).

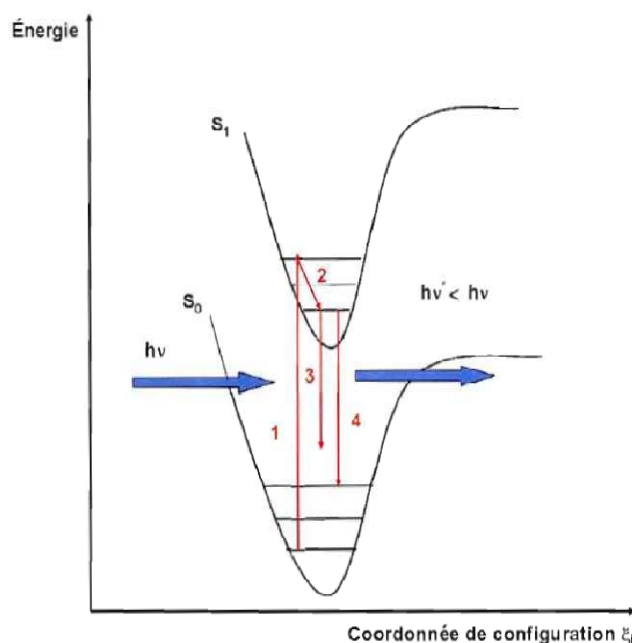


Figure I.9 : Courbe d'énergie potentielle typique d'une molécule organique dans son état fondamental (S_0) et son premier état excité (S_1) [17].

1.5.1. Processus de désactivation des molécules excitées

Le diagramme de Jablonski-Perrin permet la visualisation de l'ensemble des processus de désexcitation possibles après absorption d'un photon (Figure I.10). Une molécule dans un état excité peut se

désactiver à travers des processus radiatifs, c'est-à-dire accompagnés par l'émission d'un photon, ou non radiatifs. Au cours du processus de fluorescence, l'émission se produit à partir d'un état singulet. Sa durée de vie de luminescence est très courte, 10^{-9} à 10^{-5} s. Si l'émission se produit à partir d'un état triplet, elle est appelée phosphorescence. La désactivation par phosphorescence est interdite par les règles de sélection et est donc relativement lente (de l'ordre de 10^6 à 1 s $^{-1}$). A température ambiante, la phosphorescence est en général un processus très défavorisé pour les molécules organiques dépourvues de couplage spin orbite élevé. La désactivation de l'état triplet se fait, de préférence, par un processus collisionnel si bien que l'observation de phosphorescence se fait en matrice solide pour diminuer considérablement le nombre de collisions : on opère en général à la température de l'azote liquide (77 K).

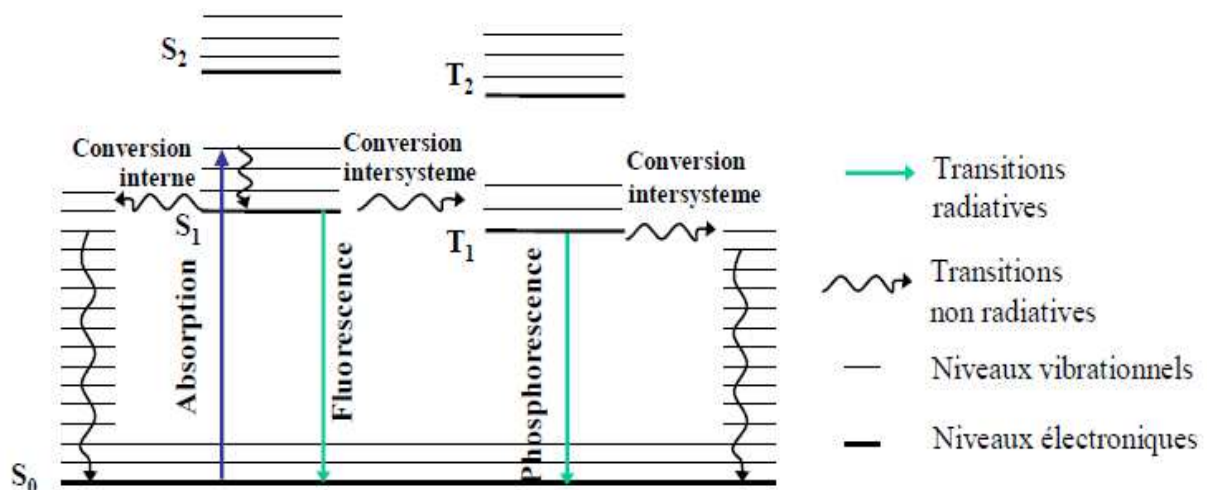


Figure 1.10 : Diagramme de Jablonski-Perrin illustrant les différentes voies de désexcitation d'un chromophore (organique ou inorganique).

Quand une molécule se désactive vers l'état fondamental S_0 à partir d'un état singulet excité S_1 , sans émettre de photon, toute l'énergie d'excitation est transformée en chaleur. Ce processus est appelé conversion interne et est favorisé par une faible différence énergétique entre l'état fondamental et l'état excité. On a tout d'abord une transition non radiative vers un niveau vibrationnel de l'état fondamental, isoénergétique de l'état S_1 (10^8 à 10^9 s $^{-1}$), puis une relaxation vibrationnelle (10^{12} à 10^{10} s $^{-1}$) vers l'état fondamental qui intervient en phase liquide lorsque la molécule perd son excès d'énergie vibrationnelle par collision avec le solvant ou d'autres molécules de soluté.

Le mécanisme du croisement intersystème fait intervenir tout d'abord un couplage entre l'état excité S_1 et un état vibrationnel isoénergétique de l'état triplet, puis une relaxation vibrationnelle jusqu'à l'état triplet T_1 . La conversion intersystème est donc une conversion interne avec changement de spin et est interdite par la règle de Wigner. Cette transition est plus lente que la conversion interne. Notons que la transition triplet-singulet étant interdite, le retour à l'état fondamental se fait sur un temps plus long. Ainsi, en absence de voies de désactivation bimoléculaire, la durée de vie de l'état triplet sera beaucoup plus grande que celle de l'état singulet excité.

D'autres processus non radiatifs compétitifs comme les transferts d'électron ou d'énergie peuvent intervenir et seront détaillés ultérieurement.

I.5.2. Phénomène d'électroluminescence

Le principe de fonctionnement d'une PLED (ou OLED) est basé sur le phénomène d'électroluminescence qui consiste à transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse. Quand une différence de potentiel est appliquée à une cellule PLED, les électrons sont injectés à partir de la cathode sur le niveau LUMO du polymère et les trous depuis l'anode sur le niveau HOMO du polymère. Ces charges électriques doivent franchir une certaine barrière énergétique à l'interface électrode/polymère. De manière générale, cette barrière dépend de la position relative des niveaux HOMO et LUMO du matériau organique et des travaux d'extraction des électrodes correspondantes (l'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide). Les charges injectées sont transportées à travers le film polymère sous forme d'espèces chargées. La recombinaison de ces porteurs crée un état excité neutre appelé exciton, susceptible de se désactiver. Un quart des excitons formés sont dans un état singulet (les spins sont anti-parallèles), les trois-quarts restants étant dans un état triplet (les spins sont parallèles). Seuls les excitons singulets se désactivent de manière radiative en émettant des photons d'énergie inférieure ou égale à l'énergie incidente ($h\nu' \leq h\nu$), et donc génèrent de la lumière observable au travers de l'anode transparente. La Figure (I.11) présente les différentes étapes du processus d'électroluminescence d'une diode organique électroluminescente (PLED ou OLED).

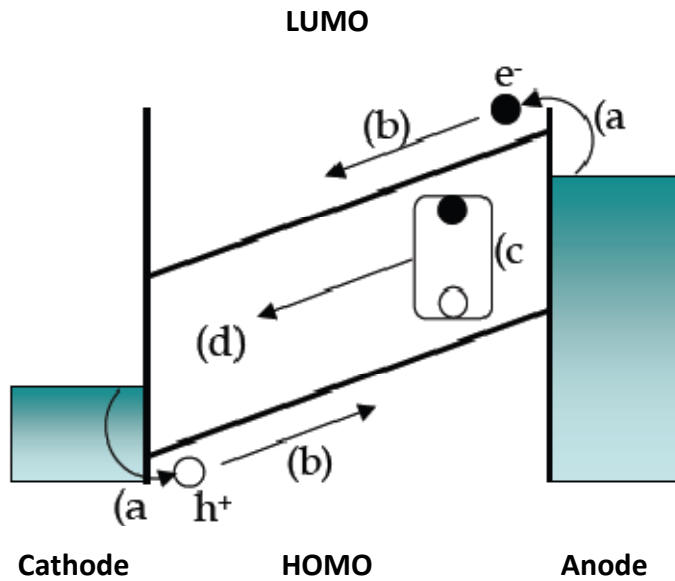


Figure I.11 : Mécanisme d'électroluminescence.

- (a) L'injection des électrons (de la cathode) et des trous (de l'anode) se produit à travers l'interface électrode/organique vers la couche organique de polymère.
- (b) Le transport des porteurs de charges se produit par diffusion et dérive vers l'électrode opposée sous l'influence du champ électrique.
- (c) Formation d'excitons et recombinaison (paires électron/trou singulets ou triplets).
- (d) Certains excitons se recombinent par émission de photons, dont une partie est extraite du dispositif.

I.6. Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE), qui sont obtenus par ajout de charges conductrices comme le noir de carbone ou des métaux finement divisés dans une matrice polymère normalement isolante.

Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) dont le squelette est un enchaînement de doubles liaisons conjuguées et qui sont donc naturellement conducteurs électroniques. Cette conductivité ne s'obtient cependant de façon significative qu'avec l'ajout d'agents dopants.

Ainsi, bien que ces deux classes sont constitués par des matériaux composites, il est plus commode de faire référence à ces matériaux sous le nom d'une part de matériaux composites conducteurs, et d'autre part de polymères intrinsèquement conducteurs.

On englobe parfois une troisième classe de matériaux sous le terme de polymères conducteurs, groupe qui concerne les matières plastiques ayant reçu un traitement de surface afin de présenter un revêtement conducteur électrique intimement lié à leur surface. En dépit de l'importance considérable de ce groupe au plan industriel (surtout lorsqu'il s'agit d'obtenir un effet de protection contre les champs électromagnétiques), les différentes techniques de revêtement de surface sont aujourd'hui bien connues et ne seront donc pas envisagées dans le cadre de cette étude.

Les matériaux composites conducteurs en sont au premier stade de croissance de la courbe de développement technologique. Dans les domaines clés de leur application, surtout dans les domaines de dissipation des charges statiques (ESD) et d'interférences électromagnétiques (IEM), les avantages de ces matériaux sont à l'heure actuelle largement reconnus, ce qui leur a capté une part considérable du marché. Cependant, l'arrivée toute récente sur ce marché des alliages innovants, des fibres et tissus revêtus, et des films et revêtements à base de polymères intrinsèquement conducteurs est particulièrement mise en exergue.

Les polymères intrinsèquement conducteurs sont des matériaux difficiles à transformer, qui ne peuvent être manipulés comme on le fait dans le cas des polymères thermoplastiques classiques. Cette caractéristique accompagne les exigences de conformation de la chaîne polymère, qui sont nécessaires pour atteindre un certain niveau de transfert de charge sous l'effet d'un courant électrique.

La conductivité électrique exige une délocalisation des électrons dans une chaîne conjuguée, ce qui impose à son tour un niveau élevé de rigidité de la chaîne, caractéristique qui joue dans le sens d'une limitation de la mobilité thermique. La plupart des polymères intrinsèquement conducteurs sont également insolubles, mais les développements récents, qui concernent l'intégration des groupes de substitution dans le monomère, ont monté la voie d'une future solution de ce problème.

Dans le cadre des polymères intrinsèquement conducteurs, le deuxième problème d'ordre général tient à leur stabilité à haute température ou dans des conditions d'humidité élevée. Cette caractéristique constitue un facteur limitatif de la viabilité commerciale de ces matériaux. Les polymères conducteurs peuvent être classés en deux catégories. Dans la première, on trouve des matériaux conducteurs tels ceux formés par insertion de noir de carbone, de paillettes ou de fibres métalliques dans une matrice polymérique [18] Le rôle essentiel de la matrice est de maintenir dans un même ensemble les éléments conducteurs. Ils sont attractifs en raison de :

-leur faible coût

- leurs caractéristiques physiques : légères, mécaniquement stables.
- une mise en oeuvre aisée de la matrice.
- leur bonne conductivité.

La deuxième catégorie regroupe tous les polymères dans lesquels le squelette, ou les groupes pendants, sont responsables de la génération ou de la propagation des porteurs de charge.

Leurs avantages potentiels sont les suivants :

- une conductivité modulable par le contrôle du degré d'oxydation (ou de réduction)
- la possibilité de choisir la nature de la majorité des porteurs de charge (trous, électrons,...)
- une réversibilité entre l'état conducteur et l'état isolant

Ces composés sont à l'heure actuelle difficile à mettre en oeuvre et présentent de médiocres propriétés mécaniques associées à une faible stabilité vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. Celle-ci inclut les polymères inorganiques (polysulfonitrile,...), organométalliques (phtalocyanine,...) et organiques (polyacétylène, polythiophène,...). Bien que de nombreux systèmes organiques (et inorganiques) puissent contenir des radicaux libres ou des espèces chargées, ils ne sont pas pour autant des conducteurs. Un matériau polymère conducteur doit posséder à la fois des porteurs de charge et un système orbitalaire suffisamment étendu pour permettre la mobilité des dits porteurs [19, 20].

Trois familles de polymères conducteurs sont définies selon la nature du recouvrement orbitalaire :

- Les polymères avec un squelette σ -conjugué tels que les organo-polysilanes [21].
- Les polymères avec un squelette saturé greffé d'unités aromatiques polynucléaires pendantes tels que le poly (N-vinylcarbazole)
- Les polymères présentant un fort degré de conjugaison π dans la chaîne principale (polyacétylène) ou des systèmes avec des groupes pendants π -conjugués [poly(phénylacétylène)].

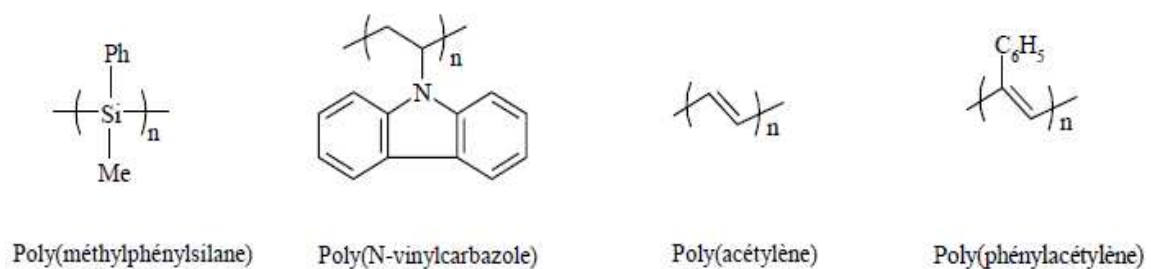


Figure I.11 : Différents types de polymères conducteurs.

Ainsi, ces polymères présentent une synergie des propriétés optiques et électroniques, particulièrement due à leur nature soit semi-conducteur soit conducteurs ; ces propriétés font des polymères conjugués des matériaux extrêmement intéressants pour des domaines de recherche très variés :

L'opto-électronique avec comme exemples les dispositifs électroluminescents, photovoltaïques, ...

I.6.1. Structure de bande des matériaux organiques

Un matériau semi-conducteur se caractérise par la présence d'une bande d'énergies interdites dans la structure électronique. Cette partie décrit, de manière simplifiée, les notions de bandes d'énergie des semi-conducteurs organiques.

La présence du système d'électrons π , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales 2pz mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons π induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule et, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Les propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués dépendent de la longueur de conjugaison. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du

visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue [22,7]. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permise figure (I.12).

Dans le cas des matériaux organiques, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) avec le haut de la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) avec le bas de la bande de conduction (BC).

L'HOMO est constitué des niveaux électroniques liants π . Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les $2N$ états de l'HOMO sont occupés par $2N$ électrons.

L'LUMO est, quant à elle, constituée des niveaux électroniques antiliants π^* vacants. Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (**PI**), l'affinité électronique (**AE**) et la largeur de la bande interdite ou band gap (**E_g**) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises.

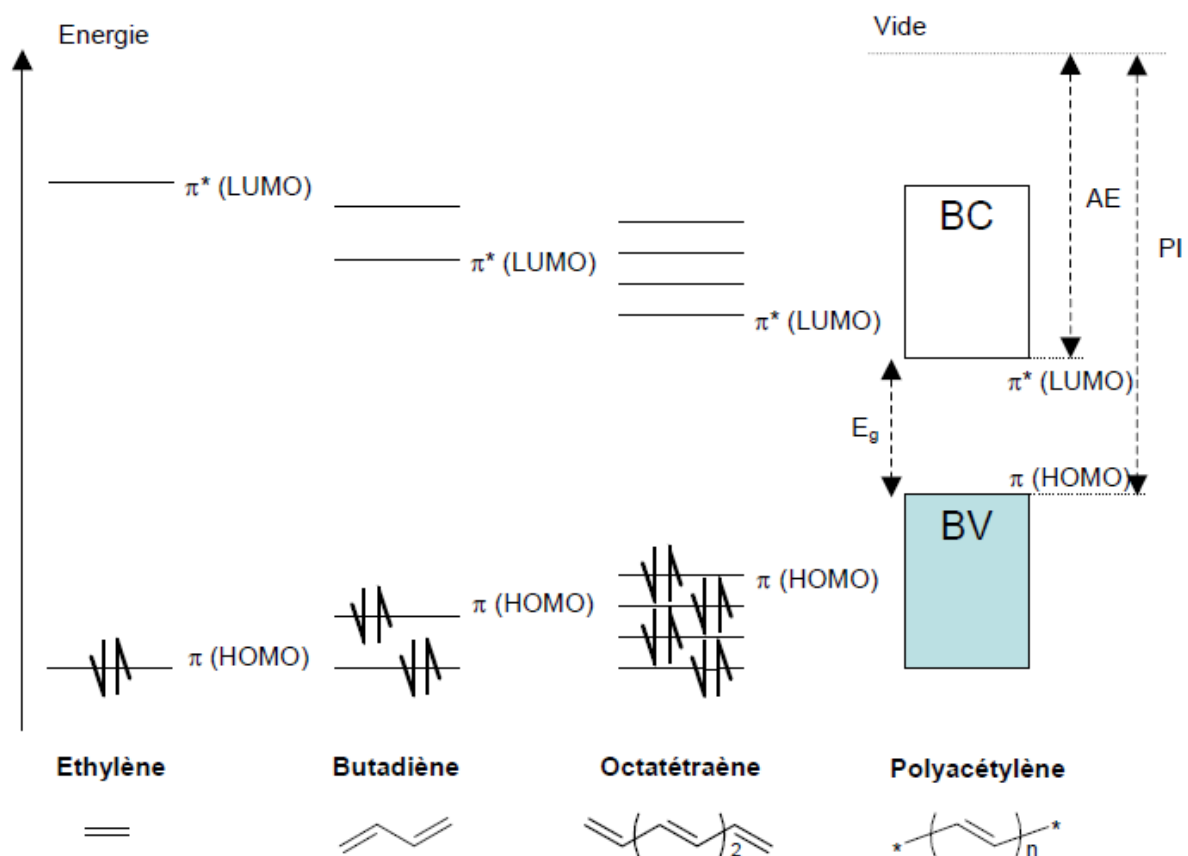


Figure I.12 : Diagramme schématisé de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE: affinité électronique, PI: potentiel d'ionisation [23].

1.6.2. Dopage chimique des polymères conducteurs

À cause de la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans les matériaux organiques, la plupart d'entre eux présentent des propriétés isolantes.

Le gap optique du polyéthylène par exemple est de 7 à 8 eV et sa conductivité atteint la valeur de $10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [24].

D'un semi-conducteur intrinsèque inorganique consiste à modifier la densité des porteurs de charges par addition délibérée d'impuretés, soit en augmentant le nombre des électrons de conduction (dopage n), soit en augmentant le nombre de trous positifs (dopage p). Les atomes d'impuretés occupent des positions de substitution dans le réseau cristallin du semi-conducteur.

Le matériau accepteur, qui contient plus d'électrons dans son orbitale LUMO, est dit de type n et inversement celui de type p est donneur. Si deux matériaux de type opposés sont en contact, le transfert de charge du donneur vers l'accepteur ne se produit pas spontanément ; l'un d'eux doit d'abord être porté dans l'état excité, par exemple par photoabsorption. Lorsque ces matériaux sont dopés, l'utilisation d'un dopant de type opposé Depuis l'apparition des matériaux organiques semi-conducteurs, de nouveaux domaines d'application se sont développés comme ceux des Diodes Électroluminescentes Organiques (OLED) et des Transistors à Effet de champ (FET). Si, au début des années 1980, la nomenclature des semi-conducteurs inorganiques a été largement (et parfois abusivement) utilisée pour décrire leurs propriétés, il s'est depuis développé une terminologie qui rend mieux compte des particularités des matériaux organiques.

Les semi-conducteurs organiques ne sont que rarement dopés. La nature donneur ou accepteur n'est donc plus déterminée par rapport à un dopant. Elle doit être définie par rapport à l'échelle d'électro-négativité du matériau considéré. Plus celui-ci est électronégatif, plus son caractère accepteur est affirmé car il a plus de pouvoir à attirer les électrons. En adoptant la convention précédente, le matériau accepteur, qui contient plus d'électrons dans son orbitale LUMO, est dit de type n et inversement celui de type p est donneur. Si deux matériaux de type opposés sont en contact, le transfert de charge du donneur vers l'accepteur ne se produit pas spontanément ; l'un d'eux doit d'abord être porté dans l'état excité, par exemple par photoabsorption. Lorsque ces matériaux sont dopés, l'utilisation d'un dopant de type opposé au matériau hôte conduit à la recombinaison des charges électriques de signe opposé et donc à un faible rendement de conversion photovoltaïque.

Enfin chacun de ces matériaux organiques est plus favorable soit au transport des électrons ou soit à celui des trous. Cette propriété est indépendante du type du semi-conducteur. Elle est déterminée par le recouvrement des orbitales entre les molécules.

I.7 Semi-conducteurs inorganiques

Depuis les années 1980, des progrès technologiques ont été réalisés sur les nanocristaux semi-conducteurs [25]. Ces nanomatériaux, appelés souvent "quantum dots" (Qds) ou encore boîtes quantiques, ont des propriétés intéressantes. En effet, la particularité de leur faible taille qui est d'une dizaine de nanomètres. Dans cette section, nous allons exposer les propriétés physiques des semi-conducteurs de type III-V à l'échelle macroscopique et nanométrique.

Les semi-conducteurs inorganiques de type III-V sont des produits binaires composés d'un élément de la colonne IIIA et d'un élément de la colonne VA de la classification périodique du Tableau de Mendeleïev. Il existe plusieurs exemples de ces matériaux binaires, tels que l'arséniure de gallium (GaAs), les phosphures de gallium (GaP) ou d'indium (InP), et les nitrures de gallium (GaN) et d'indium (InN). Ces matériaux semi-conducteurs présentent des applications comme détecteurs photoélectriques optiques, des lasers et des modulateurs.

I.7.1 Donneur – Accepteur

Dans un semi-conducteur inorganique de la colonne IV (du silicium, par exemple), on introduit une impureté de la V colonne (qui possède 5 électrons périphériques, du phosphore par exemple), le cinquième électron se retrouve avec une énergie de liaison très faible (5 à 25 meV). Il est localisé sur l'atome pentavalent uniquement aux très basses températures. À la température ambiante, le dopant donne (donneur) un électron (la charge négative n) qui est récupéré par le réseau cristallin (accepteur). Un tel semi-conducteur, dopé avec un donneur, qui contient des électrons dans la bande de conduction, est dit de type n. De manière symétrique, un dopant de la colonne III (bore) ne possède que 3 électrons périphériques. Dans les conditions normales, un électron de valence voisin est aisément transféré (accepté) sur cet atome trivalent. Un trou est ainsi généré dans la bande de valence (charge positive p). Le semi-conducteur dopé avec un accepteur est dit de type p.

I.8. Polymères photoconducteurs

En 1957, Hoegl a découvert que le poly-N-vinylcarbazole (PVCs) et que le PVCs "Sensibilisé" possédaient un degré de photoconductivité suffisamment élevé pour être utilisés dans des procédés électrophotographiques. Cette découverte a généré une recherche active sur les polymères formés par polymérisation de sous-unités vinyle substituées par des groupes pendants aromatiques ou hétérocycliques, les résultats de ces travaux ont généralement été brevetés.

La poly (vinyle carbazole) (PVCs). Il s'agit de la matrice la plus couramment employée en raison de ses excellentes propriétés de photoconduction. Elle à été utilisée dès 1992 et est actuellement a la base de l'un des meilleurs composés photoréfractifs [26].

– Le poly (méthyle méthacrylate) (PMMA) est également la matrice de nombreux composés photoréfractifs. Contrairement au PVK, le PMMA n'est pas photoconducteur. Il faut donc lui adjoindre des dopants ou des radicaux pouvant réaliser cette fonction [27,28].

– Le poly [méthyle-3-(9-carbazolyl)propylsiloxane] (PSX). En raison de leur bonne qualité optique : absence de diffusion de la lumière, grande plage de transparence dans le visible ; les composés organiques à base de silice offrent une alternative intéressante pour la synthèse de matériaux optiquement actifs. Le polysiloxane dont un des radicaux à été substitué par le carbazole offre l'avantage d'être un bon photoconducteur [29, 30].

I.6.1. Caractéristiques d'un matériau photoconducteur

La conductivité électrique d'un matériau photoconducteur augmente sous irradiation lumineuse [31]. Le système doit être isolant à l'obscurité et conducteur sous irradiation à une longueur d'onde définie. Idéalement, le changement de résistivité doit être de plusieurs ordres de grandeur.

Rares sont les matériaux intrinsèquement photoconducteurs, dont le squelette leur permette à la fois de générer et de transporter la charge créée. En général, la charge est générée par une source extrinsèque [32,33] et migre dans la matrice : les unités photosensibles peuvent être soit dispersées dans le film (figure I.13a), soit déposées sous forme de film à la surface d'une couche de polymère conducteur (figure I.13b)

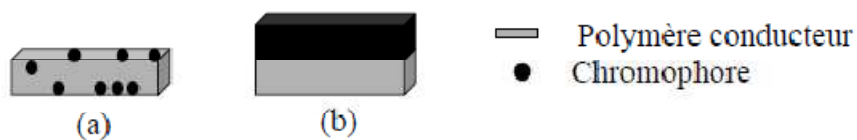


Figure I.13 : Représentation schématique de photoconducteurs "sensibilisés"
(a) sensibilisateur dispersé (b) sensibilisateur à la surface du matériau.

Le développement des photoconducteurs organiques et leur utilisation croissante comparés à leurs analogues inorganiques s'expliquent par :

- Une moindre toxicité (absence de sélénium par exemple)
- Une fabrication facile de films aux propriétés optiques modulables par le choix du matériau et la nature du sensibilisateur
- De bonnes propriétés diélectriques des films organiques qui maintiennent des champs électriques élevés nécessaires à des applications dans le domaine de l'électrophotographie.

I.8.2. La photoconductivité et les principes de photoconduction

La photoconductivité est un mécanisme physique. On dit qu'il y a photoconductivité chaque fois que la résistance électrique d'un corps varie lorsqu'on l'éclaire avec des radiations électromagnétiques appartenant à tous les domaines du spectre lumineux (domaine visible, ultra-violet et infrarouge).

Ce phénomène s'observe sur les matériaux **semi-conducteurs** hautement résistifs. Une lumière avec une fréquence (donc une énergie) suffisante va restituer suffisamment d'énergie aux électrons de **la bande de valence** pour atteindre **la bande de conduction**. Les électrons résultants et leurs trous associés vont permettre la conductivité électrique, donc la diminution de la résistance.

Un matériau photoélectrique peut l'être de manière intrinsèque ou extrinsèque. Dans le **1^{er}** cas, seuls les électrons dans **la bande de valence** du matériau pourront être excités, et un photon doit avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons à travers **la bande interdite**. Dans le **2^e** cas, des impuretés sont ajoutées au matériau, celles-ci possèdent un état énergétique proche de celui de **la bande de conduction**. Cela a pour effet de faciliter le transfert des électrons, et le matériau a besoin de photons moins énergétiques, donc une longueur d'onde plus grande, et une plage d'utilisation plus importante.

La Photoconductivité est une optique et un phénomène électrique dans laquelle un matériau devient plus électriquement conducteur en raison de l'absorption du rayonnement électromagnétique comme la lumière visible , ultraviolet lumière, l'infrarouge la lumière, ou rayonnement gamma .

Lorsque la lumière est absorbée par un matériau comme un **semi-conducteurs** , le nombre d'électrons libres et **des trous d'électrons** changements et soulève sa conductivité électrique. Pour provoquer l'excitation, la lumière qui frappe le semi-conducteur doit avoir suffisamment d'énergie pour élever électrons à travers la **bande interdite** , ou à exciter les impuretés dans la bande interdite.

I.8.3. Mécanismes de la photoconduction

L'amélioration de la conductivité d'un matériau est nécessairement due à une plus grande mobilité des porteurs de charge et à une augmentation de la densité de ces derniers. Ces deux processus peuvent être photoinduits.

I.8.3.a. Photogénération des porteurs

La photogénération des porteurs peut être, comme nous venons de le voir, intrinsèque ou extrinsèque. Une photogénération intrinsèque fait intervenir une transition interbande, processus analogue à l'excitation électronique d'une molécule simple.

Si le mécanisme est extrinsèque plusieurs processus peuvent intervenir, notamment :

- Dissociation d'exciton [34]
- Complexe de transfert de charge [35]
- Injection de porteurs à partir de l'électrode [34]
- Ionisation d'impuretés
- Libération optique de charges bloquées [36]

Les porteurs de charge (électrons ou trous) sont générés par des réactions de transfert électronique entre les états excités de la molécule photosensible et le matériau conducteur. Selon les niveaux d'énergie mis en jeu entre le sensibilisateur et le polymère, des électrons ou des trous pourront être injectés.

I.8.3.b. Mobilité des porteurs

La mobilité des porteurs [37] est plus faible que pour des matériaux inorganiques en raison de l'existence d'interactions intermoléculaires de type Van der Waals dans un solide organique [38,39]. Les mobilités varient en fonction :

- du champ électrique [40]
- de la température [40]
- de l'état physique du système [41,42]

Si la mobilité apparente peut être limitée par la recombinaison de porteurs [43,], il faut aussi savoir que le transport est plus efficace à la surface du film plutôt qu'à l'intérieur de la couche. Les mobilités les plus élevées ont été obtenues pour des films à surfaces régulières ou présentant un ordre quasi-cristallin [44].

I.7. Les composés photoconducteurs inorganiques

On retrouve principalement :

- les paraélectriques (les sillénites) avec le $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), le $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) ainsi que le $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO).
- les ferroélectriques qui contiennent, par exemple, le LiNbO_3 le BaTiO_3 et le LaTiO_3 .
- les semi-conducteurs, dont le GaAs, le InP et le CdTe.
- les céramiques, un des représentants étant le $(\text{Pb, La}) (\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ (PLZT).

L'utilité des matériaux photoréfractifs a largement été démontrée par les multiples applications mises au point grâce à leur concours. Ils se retrouvent dans les domaines suivants : le stockage optique de l'information, le traitement de l'image, l'amplification laser, les cavités laser, l'interférométrie holographique, l'interconnexion optique, les télécommunications, les réseaux neuronaux, etc. [45, 46]

I.8. Exemples d'obtention de complexes de transfert de charges (CTC).

Les exemples classiques de matériaux photoconducteurs incluant des polymères comme le vinylcarbazole. Ce dernier est utilisé exclusivement dans la xérographie. De même, le sulfure de plomb est utilisé dans des applications de détection. Le sélénium a été employé à la télévision au début et à la xérographie [47].

La littérature mentionne plusieurs exemples de systèmes de bas poids moléculaires associant Une partie D et une partie A de manière covalente.

I .8.a. Les principaux dopants

En plus des chromophores, les composés photoréfractifs organiques contiennent, pour la plupart, des molécules de dopant servant à réaliser des fonctions dont la chaîne principale est dépourvue. Dans cette classe de molécules, on retrouve les générateurs de charges ou sensibilisateurs.

Le TNF et le C60, ainsi que des transporteurs de charges permettant la photoconduction dans les matrices inertes. La figure (I.14), montre notamment: Le TNF : 2,4,7-trinitro-9-fluorénone, qui forme un complexe à transfert de charge avec le radical carbazole attaché à la matrice. Il s'agit d'une molécule qui déporte la photo-sensibilité de la génération des porteurs de charge de l'UV vers les longueurs d'onde visibles. Une étude concernant le spectre de sensibilité de la fluorénone ainsi que de ses différents dérivés fluorés a été réalisée par Bulyshev et al. [48]

Le **C60** : cette molécule de fullerène est maintenant couramment employée comme générateur de charge et donne de très bons résultats [49,50].

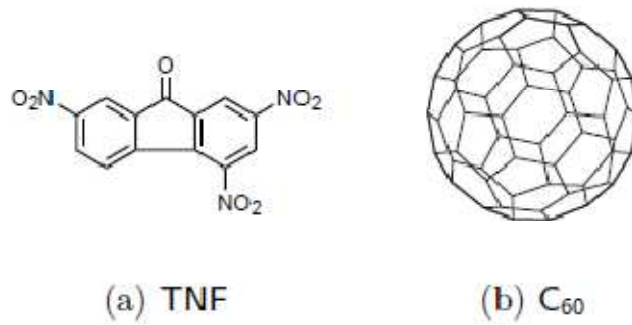
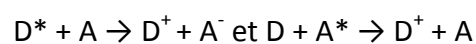
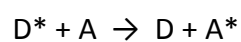


Figure I.14 : Structure chimique de différents dopants utilisés comme Sensibilisateurs pour la photoconduction

Le mécanisme de transfert de charge est introduit à titre d'interaction spécifique et qu'il est important de préciser ici.

L'étude en solution permet de dégager les interactions particulières à la formation du complexe, en distinguant les états moléculaires isolément. On considère un couple moléculaire constitué de molécules neutres, un donneur (D) et un accepteur (A). Une molécule excitée peut transférer son énergie à une molécule non excitée par des processus de transfert d'énergie. Le processus général de transfert d'énergie entre une molécule excitée (D) et une molécule (A) différente de la première peut s'écrire de la manière suivante :



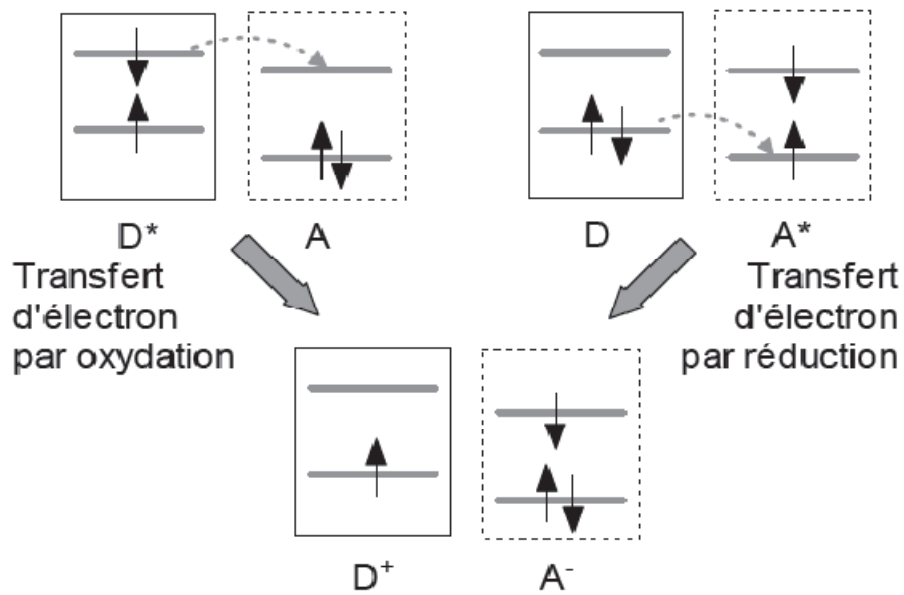


Figure 1.15 : Schéma du transfert de charges entre deux molécules Donneur et accepteur. D et A sont les niveaux fondamentaux du donneur et de l'accepteur, D^* et A^* sont les niveaux excités du donneur et de l'accepteur et D^+ et A^- sont les polarons positifs ou négatifs du donneur et de l'accepteur.

Le transfert de charge montre l'importance jouée non pas par les gaps des matériaux mis en contact mais par la position relative de la HOMO du D et la LUMO de A (la différence $IP_D - AEA_A$). Le processus de transfert de charges est le plus rapide de tous les processus en compétition ($t_{\text{Transfert de Charge}} \sim 10^{-15}$ s), on pourrait donc dire que l'efficacité de transfert de charge η_{TC} est de $\sim 100\%$.

I.8.b. Synthèse du Vinylcarbazole

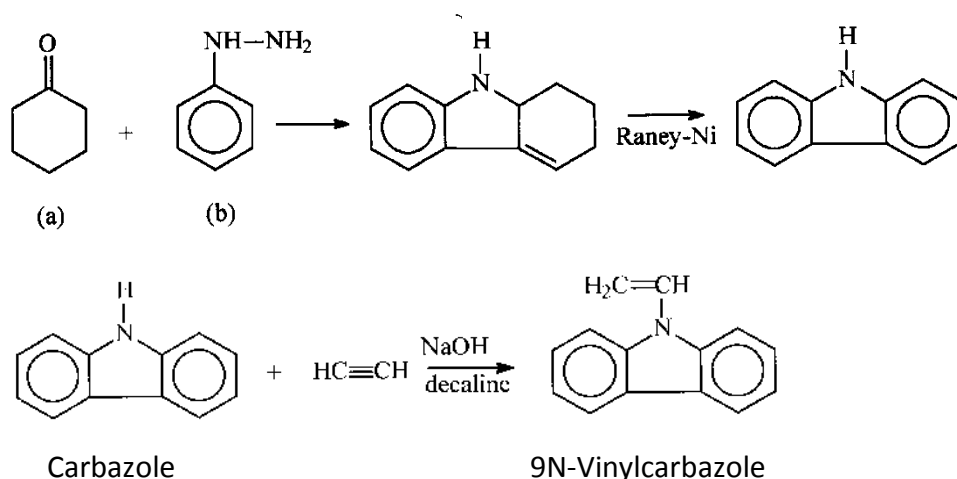


Figure I.16 : Synthèse du Vinylcarbazole

I.8.c. Le Polyvinylcarbazole (PVK)

Parmi les trois polymères étudiés au cours de ma thèse, je vais relater ci-dessous les principaux résultats obtenus lors de l'étude du polyvinylcarbazole (PVK). Ce matériau a des propriétés physico-chimiques remarquables (électroniques, photoconductrices, photo-réfringentes, indice de réfraction élevé) et font que le PVK est utilisé dans de nombreux domaines actuellement en plein essor : cellules photovoltaïques, hologrammes, photocopies

jet d'encre. L'unité de répétition du PVK est représentée sur la Figure (I.17). Le PVK est donc constitué de chaînes linéaires possédant des groupes "pendants" appelés carbazole.

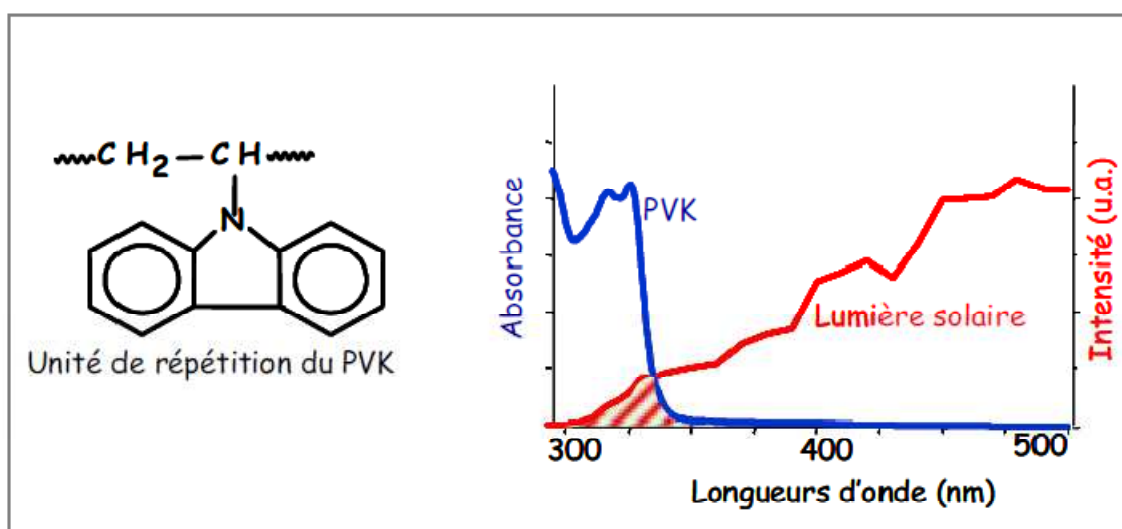


Figure I.17 : Unité de répétition du PVK (à gauche) et recouvrement entre le spectre d'absorption du PVK et celui de la lumière solaire (à droite).

Sur la figure (I.14) sont aussi représentés le spectre d'absorption du PVK et le spectre de la lumière solaire arrivant à la surface de la terre. Le recouvrement entre ces deux spectres (partie hachurée) montre que le PVK est susceptible d'absorber une partie du rayonnement ultra-violet de la lumière solaire.

C'est le photovieillissement dû à cette interaction avec la lumière solaire qui est à l'origine de la perte des propriétés d'usage du PVK.

I .9. Structure des cellules photovoltaïques organiques

I .9.1. Structure générale des cellules organiques

Si les premières cellules photovoltaïques organiques développées en 1978 étaient constituées d'une seule couche de pigments organiques (mérocyanine [51], phthalocyanines [52]), l'introduction rapide d'un deuxième film a permis de créer une hétérojonction de type donneur-accepteur

La cellule photovoltaïque est le siège de la photoexcitation, de la création d'excitons, de dissociation des excitons en charges libres et du transport de ces charges aux électrodes. Pour ne pas nuire à l'un de ces mécanismes, on doit vérifier certains critères. Il faut tout d'abord s'assurer que la lumière incidente pénètre bien dans la couche active. Pour cela on choisit généralement une électrode transparente à base d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) qui est couramment utilisée en tant qu'anode. Sur cette électrode d'ITO, on dépose ensuite le plus souvent une couche de transport intermédiaire à base de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) dopé avec du poly (styrènesulfonate) (PSS), qui a pour rôle de réduire la rugosité de surface, d'améliorer l'injection des charges et de supprimer le contact direct entre l'oxyde et la couche photoactive organique qui peut être nocif [53].

I. 9. Dispositifs Photovoltaïques hybrides

I.9.1. Principe de la conversion photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans ces cellules est basée sur l'effet photovoltaïque.

Les processus de génération de charges et de leur transport impliquent l'utilisation de matériaux semiconducteurs comme éléments de base des cellules photovoltaïques [54].

Dans le cas des cellules photovoltaïques, nous considérerons que les semiconducteurs à caractère donneur sont des conducteurs de trous et les semiconducteurs à caractère accepteur sont des conducteurs d'électrons.

1.9.2. Conversion photovoltaïque à partir de semi-conducteurs organiques

Bien que le principe de fonctionnement des OPVs soit l'inverse de celui des OLEDs, les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans les OPVs ressemblent à celles de l'électroluminescence. La formation des excitons, leurs types, leurs mécanismes de transport et leurs principes de désexcitation sont les mêmes. Les mécanismes qui se présentent à travers les barrières existantes aux différentes interfaces le sont également. Beaucoup des lois exposées précédemment pour les OLEDs restent valables ici. Ainsi la description des parties communes est exposée brièvement. La conversion photovoltaïque passe par les étapes principales suivantes (voir figure I.15) :

- absorption des photons du rayonnement solaire incident par les couches organiques, et génération d'excitons.
- diffusion des excitons et dissociation à l'interface donneur-accepteur.
- transport des électrons et des trous dans les matériaux accepteur et donneur.
- collecte des électrons à la cathode, et des trous à l'anode.

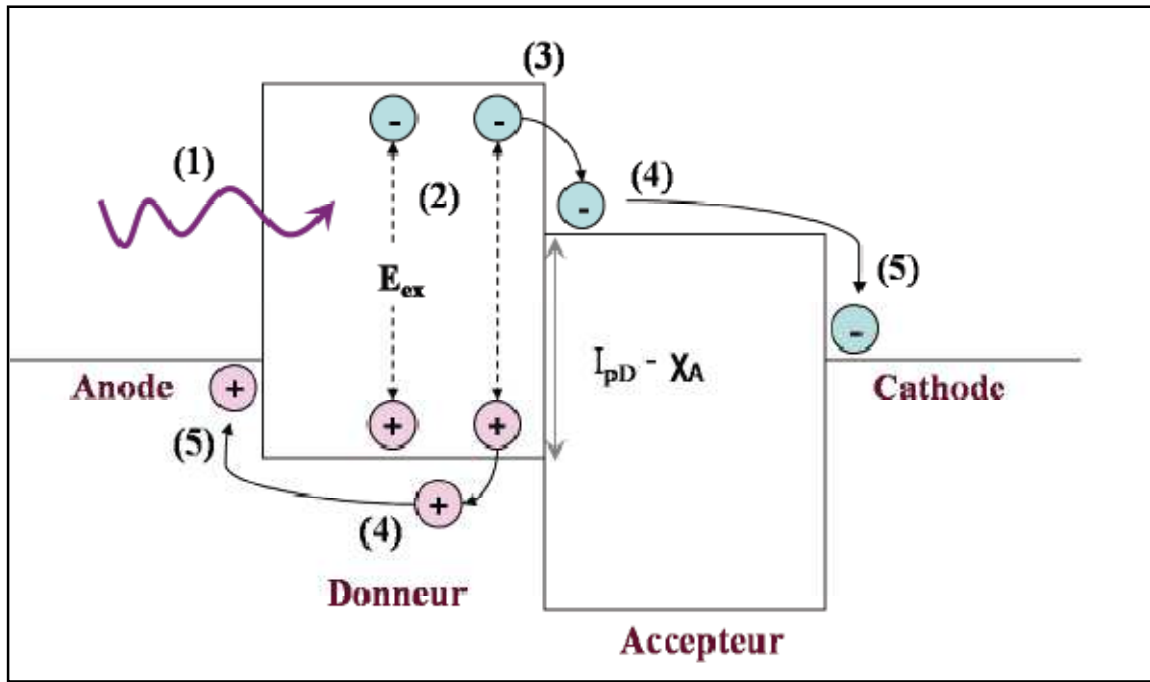


Figure I.15 : Illustration des mécanismes de la conversion photovoltaïque organique : (1) absorption du photon et création de l'exciton, (2) diffusion de l'exciton, (3) dissociation de l'exciton à l'interface donneur accepteur, (4) transport des charges dans les matériaux, (5) collecte des charges aux électrodes.

I.9.3. Les composés photoconducteurs inorganiques dans cellule PV

Il est bien connu que la réduction du volume de petites particules par rapport au matériau massif, en d'autres termes l'augmentation du rapport surface/volume, confèrent aux nanoparticules des propriétés singulières, notamment magnétiques ou optiques. Un bon contrôle de la morphologie des particules est alors nécessaire. Plusieurs méthodes physiques (implantation ionique) ou chimiques (décomposition de précurseurs minéraux ou organiques) permettant un contrôle de la taille ou de la forme des particules ont été développées.

I.9.4. Cellules hybrides organiques/inorganiques

Les cellules hybrides sont composées d'un semiconducteur organique (à caractère donneur) et d'un semiconducteur inorganique tel que l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de zinc (ZnO) ou le sélénure de cadmium (CdSe) qui agit comme accepteur et assure le transport des électrons.

L'association de ces deux composés peut se faire notamment par mélange de nanoparticules dans le semiconducteur organique, ou alors par infiltration du matériau organique dans une couche d'inorganique nanoporeux.

I.9. 5. Matériaux et Interfaces

I.9.1.a. Elaboration de polymères pour les cellules photovoltaïques organiques

Les matériaux hybrides organique-inorganique sont l'objet de nombreuses recherches car ils permettent de développer de nouvelles applications en alliant les propriétés des deux composantes. Les sources de diversité dans ce domaine de recherche sont très nombreuses : voies de synthèse, nature des composantes, mise en forme du matériau, domaines d'applications. La partie organique, liée ou non à la matrice de silice par une liaison covalente, est en revanche composée de complexes organométalliques, de colorants ou de chaînes polymères. Sans faire une étude exhaustive le contrôle par la synthèse de la morphologie du matériau pour obtenir les propriétés voulues sera plus particulièrement abordé au cours de cette présentation. Les matériaux présentés couvrent des domaines d'applications relevant de la catalyse, de la détection de polluants et du biomédical.

I.9.1.b. Couches mince pour le photovoltaïque

Réalisation et caractérisation physico-chimique, électrique et optique de composés binaires et ternaires, ainsi que d'oxydes transparents conducteurs en couches minces. Réalisation et caractérisations électriques de photopiles obtenues à partir de couches minces étudiées.

Notre objectif s'inscrit dans ce cadre et nous cherchons, à long terme, à réaliser de photopiles suffisamment performantes sans être pour autant coûteuses. Pour éviter les coûts élevés de traitement nécessaire pour obtenir des monocristaux, les techniques de couches minces sont économes en matières premières et permettent de réaliser des photopiles sur de grandes surfaces.

Donc à mettre au point une technique de dépôt par SPRAY de couches minces transparentes d'oxyde conducteur SiO₂ et TiO₂. Ces couches seront utilisées comme électrodes dans les cellules photovoltaïques. Elles ont pour rôle de collecter les porteurs de charges électriques. Les couches minces obtenues par cette technique devront présenter une conductivité et une transparence suffisante pour être utilisée comme électrode supérieure de la photopile. Les couches minces obtenues subiront une caractérisation physico-chimique et les propriétés électriques seront étudiées sur les meilleures couches obtenues.

Les couches organométalliques ainsi obtenues devront présenter une conductivité et une transparence suffisante pour être utilisée comme électrode supérieure de la photopile.

Voir figure (I.16) ci-dessous :

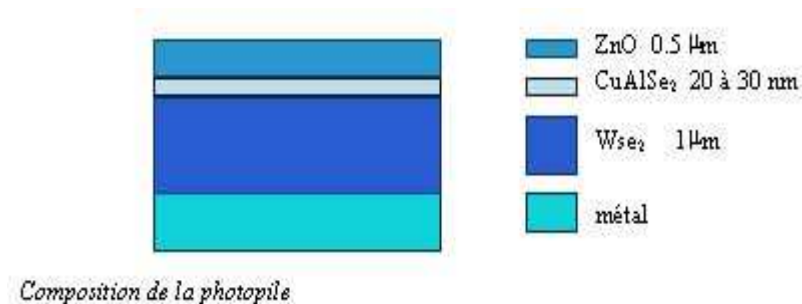


Figure I .16 : Exemple Composition de la photopile

I.10.1.d. Structures des couches minces

L'une des premières théories, a été élaboré par Einstein en 1906, et qui avait comme sujet la diffusion brownienne des particules sphériques dans une solution diluée et qui a été étendue par plusieurs chercheurs à des particules non-sphériques. Le passage d'une solution diluée à une solution semi-diluée ou concentrée a toujours posé un problème important, qui est la détermination des différentes interactions hydrodynamiques, d'autre part, l'effet de la concentration sur le mouvement des polymères flexibles a été étudié par plusieurs auteurs.

La géométrie de ces macromolécules prend plusieurs formes. En général, complexe et non rigide, dont la configuration diffère suivant les conditions dynamiques statistique d'une part et celles de l'environnement d'autre part. Souvent, pour faciliter l'étude des interactions des particules dispersées dans des suspensions, on les modélise par des formes géométriques simples et régulières qui sont très près de la réalité tel que : Bâtons, ellipsoïdes, disques, etc...

Un nombre important des macromolécules admet des structures sous forme de bâtons, par exemple le virus mosaïque du tabac, les macromolécules utilisées pour contrôler la mobilité dans l'industrie pétrolière, sans compter les polymères qui sont du point de vue technologique d'une grande importance, car ils forment les solutions de cristal liquide qui entre en jeu dans la stabilité thermique des fibres. L'étude de ces polymères et leurs orientations durant leur polymérisation est d'un intérêt pratique et le sujet des plusieurs études.

La présence d'une surface solide affecte la distribution d'une solution diluée de polymère dans une région près de la paroi. La largeur de cette zone " zone de déplétion" est de même grandeur que la dimension des polymères. Le profil de concentration dans cette zone (couche de déplétion) a été étudié pour différents modèles de polymères tels que des sphères, bâtons et polymère flexible.

Dans notre cas on considère une solution diluée des molécules linéaires soumise à un écoulement parallèle à la surface, au voisinage d'une surface solide plane non absorbante. La surface traitée est homogène et plate et plate réactivité de nanoparticules aux interfaces chargée : phénomènes électrocinétiques à l'échelle nanométrique transfert électronique en milieu colloïdal.

I.10.2. Oxyde de Titane pour des applications en photovoltaïque

Depuis deux décennies, les films d'oxyde de Titane ont été largement étudiés pour un grand nombre d'applications incluant la photo catalyse, les cellules photovoltaïques, les revêtements pour l'Optique ou encore des guides d'ondes...Les applications de l'oxyde de titane pour la réalisation de dispositifs optiques intégrés.

L'expérience acquise lors du dépôt de matériaux diélectriques à partir de molécules organosiliciées (TEOS (tetraéthoxysilane), HMDSO (hexaméthyl-disiloxane), de carbazole (Cz), de molécules carbazoliques (CzR), purs ou en mélange avec de l'oxygène ou de l'argon sera mise à profit pour la réalisation de couches minces à base de précurseurs d'oxyde de titane, à partir de précurseurs commerciaux (tétraisopropoxyde de titane-TTIP) puis, à partir des solutions monodisperses de précurseur utilisées en CSD. Depuis deux décennies, les films d'oxyde de Titane ont été largement étudiés pour un grand nombre d'applications incluant la photo catalyse, les cellules photovoltaïques, les revêtements pour l'Optique ou encore des guides d'ondes...Les applications de l'oxyde de titane pour la réalisation de dispositifs optiques intégrés à base de guide d'ondes sont développés dans ce qui suit :

Il s'agit ici de réaliser des couches minces nanostructurées de TiO_2 pour des applications dans des cellules photovoltaïques de III^{ème} Génération et des photobatteries.

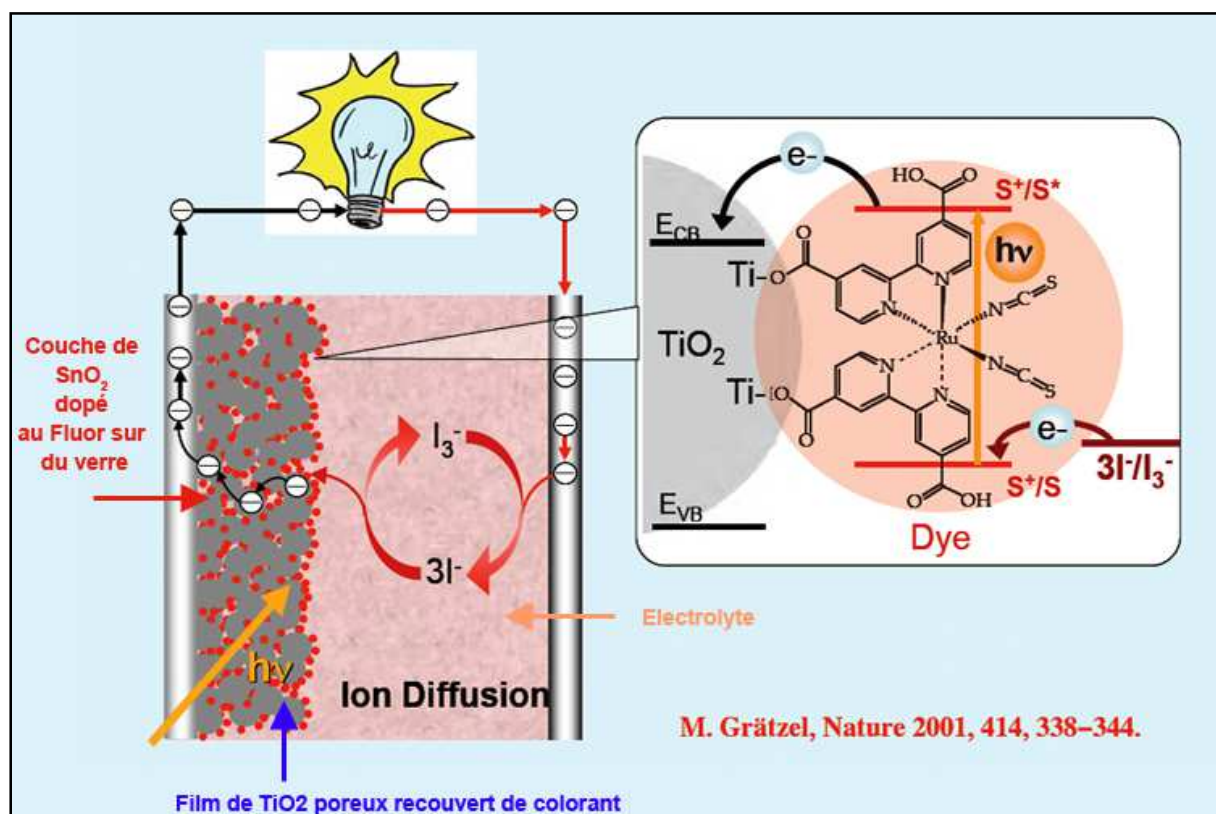


Figure I.17 : Schématisation d'une cellule de Grätzel ou cellule à colorant [55].

La principale originalité réside dans la différenciation des fonctions d'absorption des photons et de transport des charges. La partie du composant qui permet d'absorber la lumière est une interface constituée de colorants (appelé sensibilisateur S), située entre une couche de dioxyde de titane, TiO_2 de type n (membrane de type n), et un système redox (tel que iodure/triiodure) qui est un électrolyte qui constitue la membrane de type p.

I.10.3. Réseau interpénétré

On définit le mélange interpénétré comme le mélange en volume d'un semiconducteur donneur et d'un semiconducteur accepteur. La couche produite est composée d'un mélange hétérogène de D et A répartis aléatoirement dans le volume de la couche (*Figure I-8c*). Idéalement, le mélange interpénétré est composé de domaines de phases dont la largeur (L) est inférieure au double de la longueur de diffusion. En effet si on a $L < 2 L_{\text{diff}}$ tous les excitons photogénérés dans l'une des phases ont une bonne probabilité de diffuser (sans recombinaison) jusqu'à une interface donneur/accepteur pour s'y

dissocier, quelle que soit la position du site de création de l'exciton. Cette structure permet de s'affranchir de la limitation de l'épaisseur de la cellule par la longueur de diffusion des excitons.

I.10.3.a. Les réseaux interpénétrés de polymères

L'élaboration de réseaux interpénétrés de polymères (**RIP**) constitue la seule voie de synthèse conduisant à un mélange stable de polymères dans lequel une synergie des propriétés mécaniques, chimiques, ... des polymères combinés sont espérée.

La synthèse de RIP consiste à construire un réseau tridimensionnel d'un polymère (**P1**) à l'intérieur d'un autre réseau, tridimensionnel lui aussi, d'un polymère (**P2**).

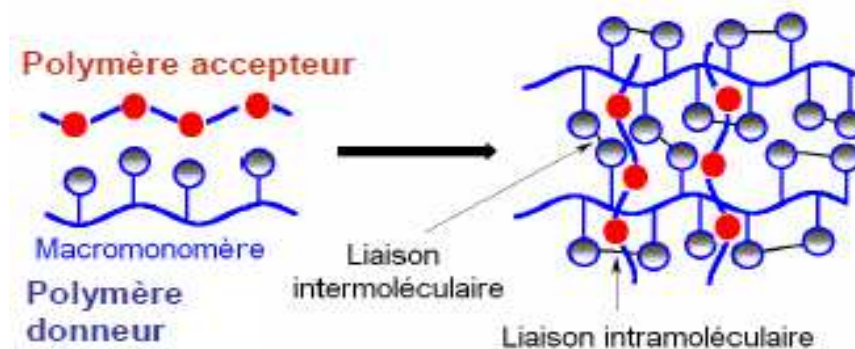


Figure I.14 : réseaux interpénétrés de polymères

I.10.3.b. Réseau à base d'oxydes métalliques nanostructurés dans un semiconducteur organique

On assiste depuis quelques années au développement de cellules PV hybrides nanostructurées, qui résultent le plus souvent de l'association d'une couche d'oxyde métallique nanostructurée (ZnO ou TiO₂) à un polymère semiconducteur (à caractère donneur) [56,57].

La stratégie consiste à préparer un tapis de nano-bâtonnets d'oxyde (orientés perpendiculairement au substrat) qui a pour but de collecter les électrons dans le volume et leur offrir des canaux de conduction directs jusqu'à la cathode. Il est bon de préciser que les nanocristaux d'oxydes métalliques présentent des mobilités d'électrons très élevées, par exemple $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le ZnO [58]. Sur ce tapis d'oxyde est ensuite déposé un semiconducteur organique qui devra pénétrer au sein du réseau nanostructuré pour conduire au réseau interdigité.

I.10.6. Synthèse d'oxyde de titane TiO₂

La présente synthèse a trait à fournir une préparation d'oxydes de titane TiO₂.

Plus particulièrement, elle vise à fournir des oxydes de titane exempts de soufre et aisément dispensable dans des solutions aqueuses. Elle concerne également l'utilisation des dits oxydes pour la synthèse des titanates d'alcalinoterreux de qualité électronique.

On sait que les titanates d'alcalino-terreux (baryum et strontium principalement) pour les applications électroniques (fabrication de condensateurs, résistances, ...) doivent être d'une grande pureté, notamment en ce qui concerne leur teneur en soufre (< 500 ppm).

Toutefois, le sol de départ utilisé dans le procédé cité est obtenu par thermohydrolyse d'un oxysulfate de titane TiOSO₄, de sorte que même après des lavages successifs et prolongés du sol, des quantités non négligeables de soufre restent encore fixées sur l'oxyde de titane, et par conséquent se trouvent au niveau des poudres finales de titanates.

On sait enfin qu'il est possible de préparer de l'oxyde de titane sans soufre par thermohydrolyse d'une solution d'oxychlorure de titane, mais l'oxyde obtenu se présente essentiellement sous forme rutile, de sorte qu'il ne peut être utilisé pour la préparation de sols stables de TiO₂.

La présente méthode a donc pour but de résoudre les problèmes ci-dessus en proposant des moyens simples, efficaces, et de mise en oeuvre aisée, qui permettent d'aboutir de manière fiable et reproductible à un oxyde de titane, exempt de soufre, et susceptible d'être utilisé à la préparation de sols stables d'oxyde de titane.

La première étape du procédé selon la méthode passe donc tout d'abord par la préparation d'une solution contenant au moins un composé A et au moins un composé B tels que précédemment définis. Cette solution initiale, destinée à être hydrolysée, est de préférence totalement aqueuse : éventuellement il pourrait y être rajouté un autre solvant, un alcool par exemple, à condition bien entendu que les composés A et B utilisés soient alors substantiellement solubles dans ce mélange. D'autre part, le composé du titane A doit être exempt de soufre, ce qui exclut l'utilisation de sels du type sulfate ou oxysulfate de titane.

De préférence, on opérera avec des composés du titane du type halogénure ou oxyhalogénure de titane. Les halogénures ou les oxyhalogénures de titane plus particulièrement visés dans la présente invention sont les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures (respectivement les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures et les oxyiodures) de titane.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation du procédé selon l'invention, on procèdera par hydrolyse des oxyhalogénures de titane, et encore plus particulièrement de l'oxychlorure de titane TiOCl_2 .

Comme déjà indiqué, il est également possible d'utiliser à titre de composé B tous les sels des acides précités.

De préférence, ces sels seront soit des sels d'alcalins, et plus particulièrement des sels de sodium, soit des sels d'ammonium.

De préférence, les composés B tels que notamment définis ci-dessus seront des composés hydrocarbonés du type aliphatique.

De préférence enfin, la longueur de la chaîne principale hydrocarbonée n'excèdera pas 15 atomes de carbone, et plus préférentiellement 10 atomes de carbone.

La quantité de composé du titane présente dans la solution à hydrolyser n'est pas critique. Cette dernière est néanmoins généralement telle que la concentration molaire en titane dans ladite solution soit comprise entre environ 0,1 mole/litre et 1,5 mole/litre.

Des concentrations en titane inférieures à 0,1 mole/l nuisent simplement à l'économie et à la rentabilité du procédé.

Des concentrations en titane supérieures à 1,5 mole/l peuvent nuire au rendement de la réaction d'hydrolyse.

Pour des concentrations en titane aux environs de, ou supérieures à, 1,5 mole/l, il peut être alors avantageux de rajouter dans la solution de l'ammoniaque NH_4OH dans un rapport molaire n'excédant pas de préférence 1,5, et ceci dans le but d'augmenter le rendement et/ou la cinétique de la réaction d'hydrolyse.

La concentration en composé B dans la solution initiale est comprise entre 0,002 mole/l et 0,5 mole par litre. D'une manière générale, on constate que des concentrations relativement faibles en composé B, c'est à dire des concentrations comprises entre 0,002 mole/l et 0,1 mole/l, suffisent à obtenir le résultat recherché.

La solution initiale ainsi obtenue est alors hydrolysée. Cette hydrolyse est de préférence menée à une température supérieure ou égale à 70°C. Des températures inférieures peuvent bien entendu être utilisées, mais dans ce cas la réaction d'hydrolyse est beaucoup plus longue, ce qui nuit évidemment à l'économie du procédé. A l'issue de la réaction, on récupère le solide formé, notamment par filtration.

Le solide ainsi récupéré peut alors être lavé, à l'eau par exemple, pour éliminer les éventuelles impuretés restantes, puis séché.

L'analyse par diffraction X montre que le produit ainsi obtenu est de l'oxyde de titane TiO_2 présent essentiellement sous sa forme cristalline anatase.

On constate d'autre part que cet oxyde de titane peut sans problème être remis en suspension dans une solution aqueuse acidifiée de manière à former un sol parfaitement stable.

Les poudres d'oxyde de titane issues du procédé selon l'invention peuvent alors trouver de nombreuses applications utiles.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

A un litre de solution d'oxychlorure de titane contenant une mole de Ti, on ajoute 0,05 mole d'acide tartrique. La solution est ensuite portée à ébullition et y est maintenue pendant 4 heures. Après refroidissement, la solution est filtrée et le solide obtenu est lavé par un litre d'eau distillée, puis séché sous vide.

L'analyse par diffraction X indique que le produit obtenu est de l'oxyde de titane présent uniquement sous forme anatase.

Le solide lavé et non séché est remis en suspension dans de l'eau à raison de 10 % en poids de TiO_2 . De l'acide nitrique est ajouté jusqu'à atteindre un pH de 1,0.

On obtient alors un sol parfaitement stable dont la taille des particules en suspension, mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière, est de 80 nanomètres, ces particules étant elles-mêmes constituées de cristallites de l'ordre de 5 nanomètres.

CHAPITRE II
PARTIE EXPERIMENTALE

L'objectif de cette partie est de répertorier les modes opératoires qui nous ont permis de synthétiser et de purifier les différents produits on utilise dans ce mémoire de thèse, ainsi que leurs intermédiaires.

Cette partie comprend également les caractérisations des produits synthétisé : ils ont été identifiés systématiquement par spectrométrie de résonance magnétique du proton (RMN ^1H) et du carbone (RMN ^{13}C), la spectroscopie d'adsorption UV-Visible (UV-Vis), les spectres d'infrarouge (IR)

II.1. Méthodes spectroscopiques

II.1.1. La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée à l'énergie de vibrations moléculaires. L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances inter-atomes ou les angles normaux de liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [59]. vibration d'élongation (onde valence) qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance. . vibration d'élongation (onde valence)

qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations :

vibration de déformation qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- La région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} représente le domaine des vibrations de valence caractéristique des fonctions principales.
- La région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant, cette région peut être utilisée avec profit dans certains composés comme les aromatiques, les éthers par exemple...

Les spectres IR sont enregistrés à laide d'un appareil « FTIR-8201PC SHIMADZU » à partir d'une pastille de KBr anhydre comme diluant, (0,5-1 mg d'échantillon et 100mg de KBr).

II.1.2. La spectroscopie résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un appareil «AVANCE DPX 250 BRUKER»; les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (tétraméthylsilane). Les spectres sont enregistrés dans le DMSO. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (HZ). Pour l'attribution et la description des spectres, il est utilisé les abréviations suivantes : **s** : singlet, **d** : doublet, **t** : triplet, **q** : quadruplet, **m** : multiplet, **dd** : doublet dédoublé.

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation identifiée sous le nom de **spins nucléaires**, assimilables à des petits aimants et de ce fait pouvant présenter un moment magnétique nucléaire. Sous l'action d'un champ magnétique, le noyau atomique peut prendre différentes orientations qui correspondent à différents niveaux d'énergie, l'un de basse énergie si le moment magnétique est parallèle et de même sens est contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence telle que $\Delta E = h\nu$. Lorsque la transition a lieu. ON dit qu'il y a résonance du noyau.

II.1.3. L'ultra Violet et le Visible

Le spectre ultraviolet-visible donne l'adsorption de la lumière UV/VIS par la molécule et conduit à une transition des électrons de l'état fondamental à un état électronique excité. Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- Proche de l'UV (185 – 400 nm).
- Visible, (VIZ) 400 – 600 nm).
- Très proche de l'Infrarouge (700 – 1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm

Les mesures de l'UV/Visible reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie dans certaines conditions, l'adsorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution. Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$; A - l'absorbance ; ϵ - coefficient d'adsorption moléculaire ; l - l'épaisseur de la solution traversée en cm ; c - concentration de l'échantillon en solution, (1mg/100ml solvant). L'appareil est un SHIMADZU 1650 PC.

On indiquera dans le Tableau 2 Quelques nombres d'onde de quelques groupements fonctionnels.

Fonction	Tension	λ_{\max} (nm)
Alcyne	π a π^*	170
Alcène	π a π^*	175
Alcool	n a π^*	180
Ether	n a π^*	180
Cétone	π a π^*	180
	n a π^*	280
Aldéhyde	π a π^*	190
	n a π^*	290
Amine	n a π^*	190
Acide	n a π^*	205
Ester	n a π^*	205
Amide	n a π^*	210
Nitro	n a π^*	271
Azo	n a π^*	340

Tableau II.1: Valeur d'absorption de quelques groupements fonctionnels.

II.2. Matériaux et solutions

Dans cette étude, les produits suivants ont été utilisés :

Tableau II.1 : les produits ont été utilisés dans la thèse.

Les produits	Structure	
Carbazole	$C_{12}H_9N$	>99 %
Vinylcarbazole	$C_{14}H_{11}N$	>98 %
Tetranitrofluorenone	$C_{12}H_4N_4O_9$	>98 %
Benzoyloperoxide	$C_{14}H_{10}O_4$	>99 %
Méthanol	$C H_3OH$	>99 %
Éthanol	C_2H_5OH	> 99,5 %
Acétone	C_3H_6O	99,78 %
Ammonium Hydroxyde	NH_4OH	>70 %
Chloroforme	$CHCl_3$	> 99,9 %
Tetrahydrofuranne (THF)	C_4H_8O	> 99 %
Allylbromide	C_3H_5Br	> 98 %
Éther-diéthylique	$(CH_3CH_2)_2O$	> 98 %
Chlorure de Calcium	$CaCl_2$	> 97%
hydroxide de potassium	KOH	> 97%
Tétrachlorure de titane	$TiCl_4$	> 95%
Titraéthylsilicate	$Si(OCH_2CH_3)_4$	> 98 %

II.3. Préparation des monomères et synthèse

II.3.1. Purification du carbazole

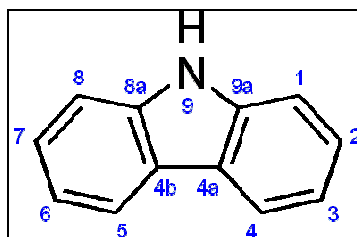


Figure II.1 : Structure du 9H-Carbazole

Pour la purification de carbazole nous avons utilisé la méthode de recristallisation avec le méthanol comme solvant.

On ajoute au carbazole un volume conséquent de méthanol dans un Erleyn-Meyer de 500ml, et on chauffe sur une plaque chauffante avec agitation magnétique jusqu'à la solubilisation totale du carbazole. On filtre à chaud pour éliminer les matières insolubles et lorsque la solution est refroidie on obtient du carbazole cristallisé. En fin on sèche les cristaux à 40 °C sous pression réduite. Le spectre a été tiré à partir d'un appareil d'IR de marque « FTIR-8201PC SHIMADZU ». Le carbazole a été utilisé sous forme de pastille dans le KBr sec.

Bandes d'adsorption IR

3417,6 cm^{-1} : N—H

1450,4 cm^{-1} : C=C (cycles aromatique)

721,3 cm^{-1} , 752,2 cm^{-1} : C—H (aromatiques, monosubstitution)

II.3.2. Purification de vinylcarbasole

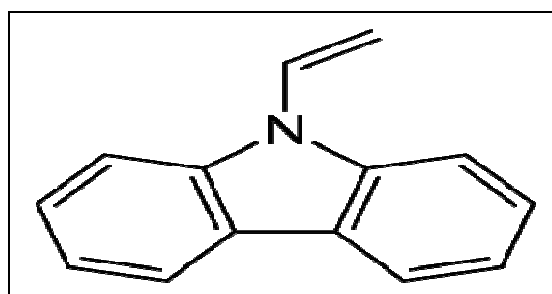


Figure II.2 : Structure du vinylcarbazole

La méthode de purification du vinylcarbazole est la même que celle utilisée pour le Carbazole.

Les Cristaux de vinylcarbazole sont représentés dans la figure (II. 3).



Figure II. 3 : Cristaux de vinylcarbazole.

. RMN ¹H

$\delta = 7-8.2$ ppm : H cycles aromatique.

$\delta = 6$ ppm, dd.

$\delta = 5,8$ ppm, dd.

$\delta = 5,3$ ppm, dd.

II.3.3. Synthèse de l'allylcarbazole

Dans ballon trois colle de 250ml, on place 12g de carbazole et 6,7 g de KOH dans 76ml acétone. On y ajoute goûte à goûte un mélange de (6ml bromoallyl dans 11ml acétone), avec agitation forte à une température fixe de 25C°. Après l'ajout du bromoallyl, on arrête l'agitation et on porte la solution à reflux pendant 4h. On laisse le mélange à température ambiante, et il est ensuite versé sur 25ml d'eau, puis on extrait à 200ml de chloroforme (CHCl₃), 50 ml à fois. La phase organique est séchée sur CaCl₂. Après évaporation du solvant CHCl₃, le résidu est dissout dans une petite quantité de méthanol, et puis on l'additionne sur une grande quantité d'éther de pétrole. On récupère le précipité produit par filtration sur verre fritté; en sèche sous vide à 40° C. Le rendement est de 55%.

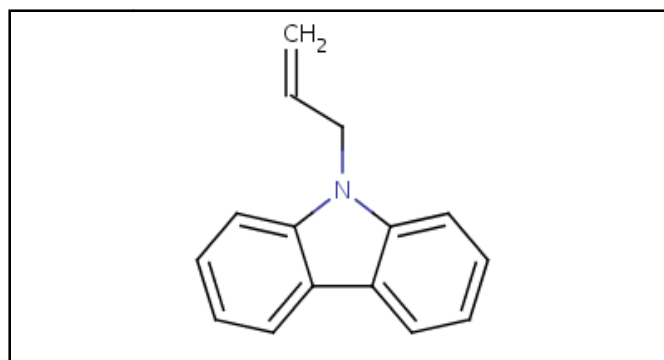


Figure II.4 : Structure du allylcarbazole

.Bandes d'adsorption IR

1631,7 cm^{-1} : C=C

1492,8 cm^{-1} : C=C (cycles aromatique)

1446,5 cm^{-1} : C—H (alcanes, vibration de déformation)

1326,9 cm^{-1} : C—N (amine III)

721,3 cm^{-1} : 752,2 cm^{-1} : C—H (aromatique, mono-substitution)

.RMN ^{12}C

$\delta = 40 \text{ ppm}$: C₇

$\delta = 45 \text{ ppm}$: C₈

$\delta = 107 \text{ ppm}$: C₉

$\delta = 110\text{-}140 \text{ ppm}$: C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆

II.3.4. Purification du trinitrofluorenone (TNF)

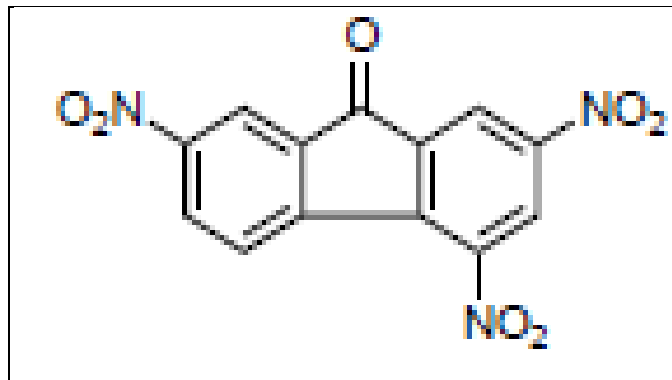


Figure II.5 : Structure du trinitrofluorenone

.Bandes d'adsorption IR

1342,4 cm^{-1} et 1519,8 cm^{-1} : N = O (R—NO₂).

1728,1 cm^{-1} : C=O (Cétone).

1608,5 cm^{-1} : C=C (cycle aromatique).

3436,6 cm^{-1} : C — N.

II.3.5. Synthèse du polyvinylcarbazole

La polymérisation a été obtenue par voie radicalaire

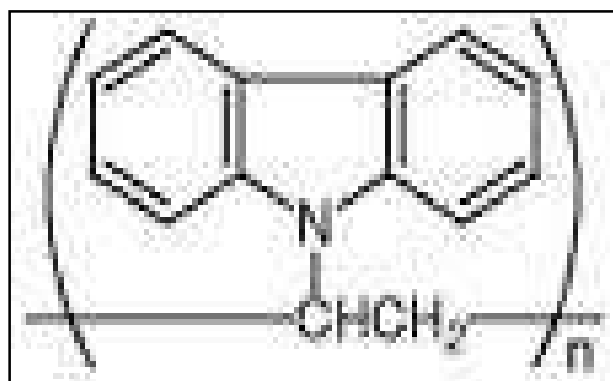


Figure II-10 : Représentation du polyvinylcarbazole.

Le Polyvinylcarbazole à été obtenu par couplage de 16g de monomère en l'occurrence le vinylcarbazole sec, dans 120ml de solvant (le Toluène). On ajoute goutte à goutte avec agitation forte le catalyseur en solution (le Peroxyde de benzoyle, dans le même solvant) d'une concentration de 10^{-3} mol, par rapport au monomère pendant 3 heures et à une température fixe de 60°C. La solution résultante, après concentration dans un Rotavap., refroidie et ajoutée goutte à goutte dans 200 ml de MeOH pendant une agitation magnétique, le précipité obtenu est filtré et lavé avec du MeOH, et ensuite séché sous vide à température de 40 C°.

Le rendement en masse est de 84%

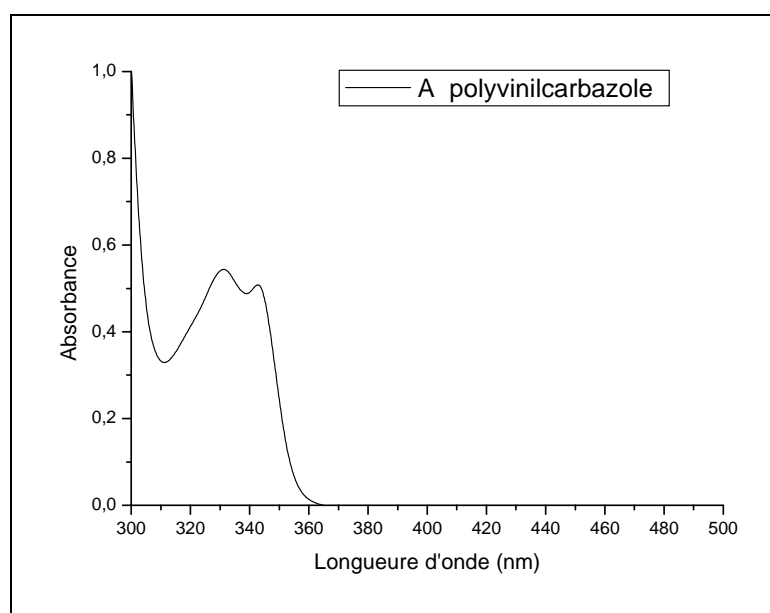


Figure II.7 : spectres d'absorption du polyvinylcarbazole

Le spectre du polyvinylecarbazole présente deux bandes principales $\lambda_1=332$ nm et 347 nm

Analyse du polymère par IR :

- . 1326,9 cm^{-1} : C—N (amine III)
- . 1593,1-1631,1 cm^{-1} : C=C (cycles aromatique)
- . 1446,5 cm^{-1} : C—H (alcanes, vibration de déformation)

II.3. Préparation par synthèse des phases adsorbantes solides : silicates et titanates

II.3.1. Synthèse de SiO₂

Il existe actuellement plusieurs modèles permettant de décrire la formation de particules mono-disperses de silice par hydrolyse et condensation contrôlées du tétra-éthyle ortho-silicate (TEOS) dans des mélanges eau/NH₃ et éthanol. L'étude présentée montre des résultats obtenus pour une gamme très large de conditions expérimentales. La croissance des particules est liée à la cinétique d'une réaction du premier ordre, elle-même dépendante de la concentration en TEOS. Les ordres réactionnels pour des solutions contenant de l'eau et de l'ammoniac sont respectivement de 0,97 et 1,18. Seuls des monomères (70–90%) et des dimères (10–25%) de silicates se forment, et l'énergie d'activation est de 27 kJ mol⁻¹. (6,5 kcal mol⁻¹). Les particules présentent une structure interne ultra-microporeuse. On peut également observer une distribution plus serrée et une sphéricité plus marquée des particules, lorsque la concentration en eau augmente [60].

Dans un ballon à fond rond (250 ml) on introduit 100 ml d'Éthanol sec et 100ml d'Hydroxyde d'ammonium (NH₄OH). On ajoute 30ml de tétraéthylsilicate Si(OCH₂CH₃)₄ goutte à goutte avec agitation forte à température de -8°C. On arrête la réaction après 1h, et on récupère le solide par filtration avec lavage répété à l'eau distillé jusqu'à la neutralité. On sèche à une température de 115°C.

II.3.2. Synthèse de TiO₂

On part dans un ballon à fond rond 250ml de 100ml du Éthanol (Alcool éthylique) et 100ml d'Hydroxyde ammoniacque (NH₄OH). On ajoute 30ml de TiCl₄ goût à goût avec l'agitation fort à température -8°C. On arrête la réaction après 1h, et on récupère le solide .On séchage à température jusqu'à 115°C.

II.4. Complexations à base du carbazole et le trinitrofluorenone

La complexation des deux parties (Donneur-Accepteur) à été menée dans un bon solvant qui est le chloroforme CHCl₃ durant deux heures, dans une Erlyn-Meyer de 250 ml et à l'obscurité et laisser au repos durant toute une nuit avant analyse par spectroscopie UV-VIS. Il est à savoir que plusieurs échantillons ont été préparés à des rapports différents de concentrations, Donneur/Accepteur.

II.5. Etudes par spectrophotométries UV-Vis

Cette partie est consacrée à la caractérisation des propriétés optiques. Tout d'abord, les propriétés optiques de nos matériaux ont été déterminées en mesurant leurs spectres d'absorption.

II.5.1. Spectres d'analyse UV-VIZ, Carbazole / Trinitrofluorenone

La figure (II.12) représente les spectres d'absorption du carbazole/tetranitrofluorenone obtenus en solution diluée dans le chloroforme :

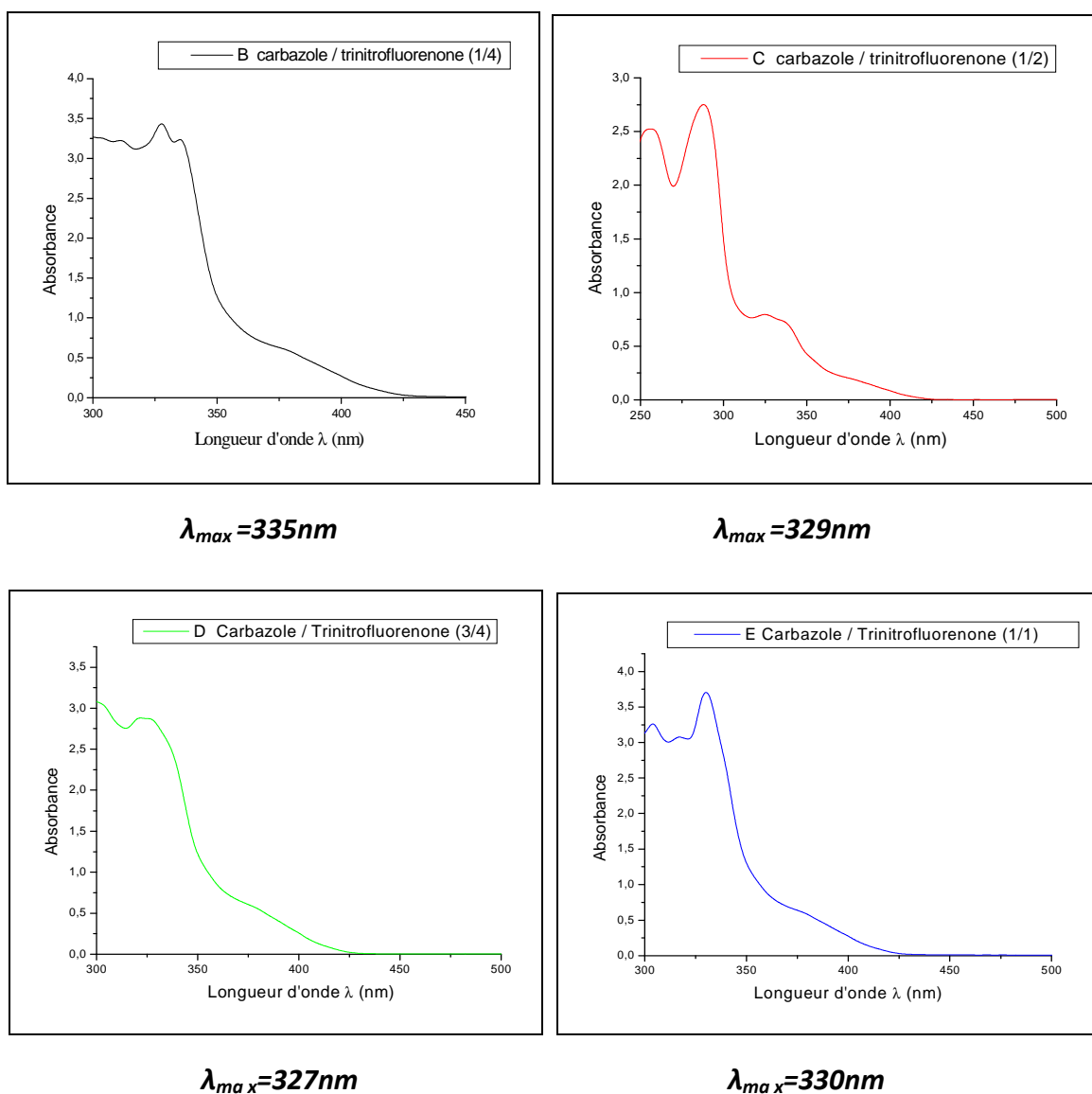


Figure II.8 : Les spectres d'absorption du carbazole/trinitrofluorenone obtenus en solution diluée dans chloroforme.

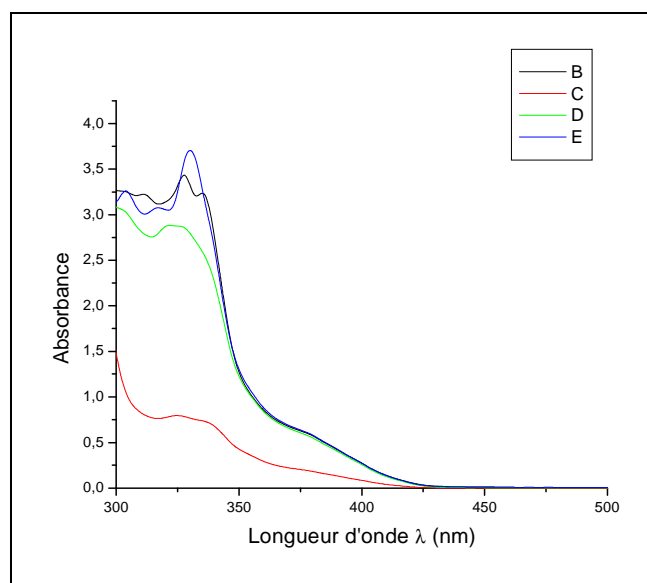


Figure II.9 : spectres d'absorption du carbazole/trinitrofluorenone
(B : 1/4, C : 1/2, D : 3/4, E : 1/1)

. Le spectre du complexe carbazole/trinitrofluorenone (1/4) présente une bande principale dont le maximum est situé autour de $\lambda=335$ nm donc très proche de celles des autres spectres.

II.5.2. vinylcarbazole / Trinitrofluorenone

La figure (II.10) représente les spectres d'absorption du vinylcarbazole/trinitrofluorenone obtenus en solution diluée dans le chloroforme :

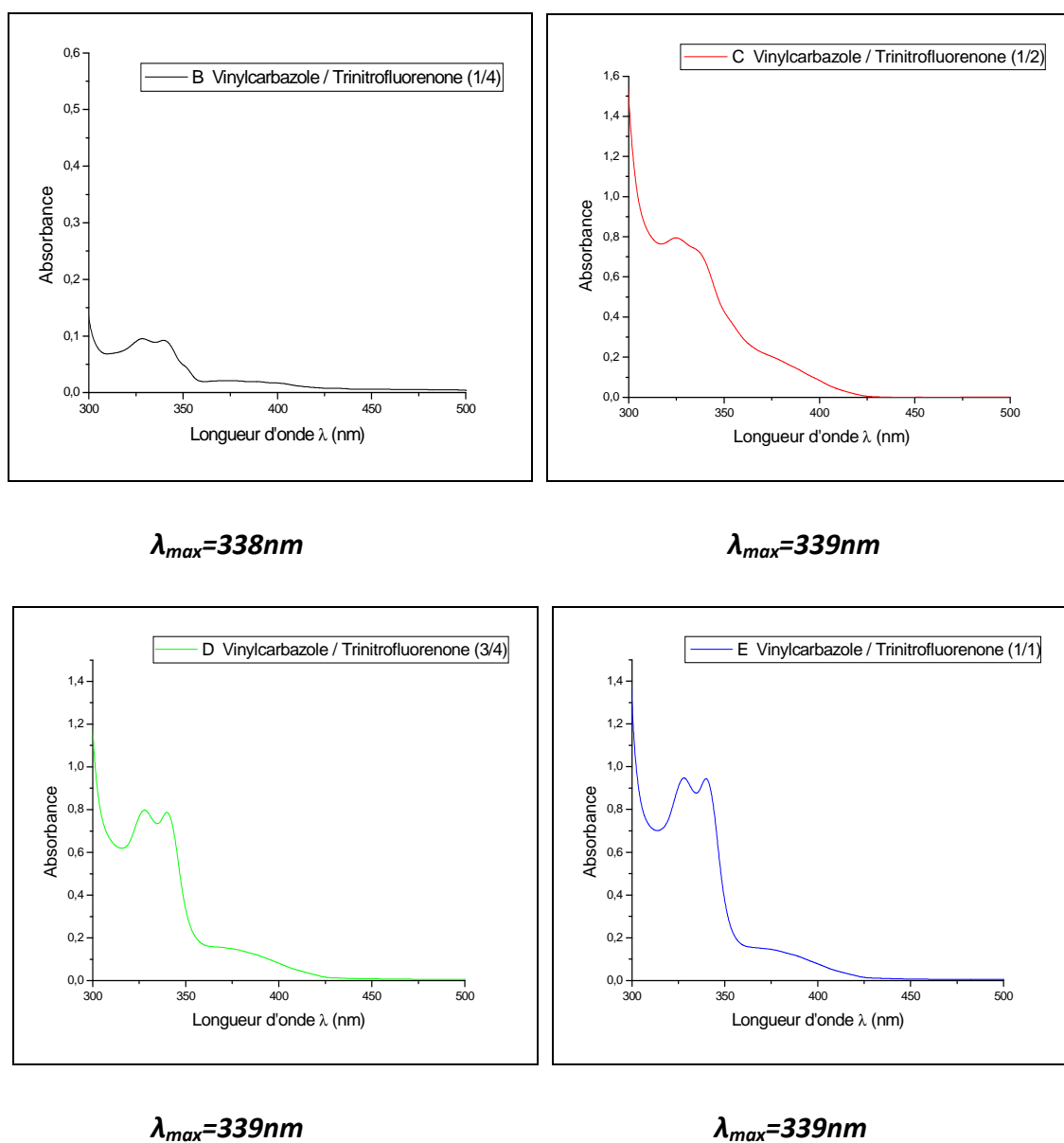


Figure (II.10) : les spectres d'absorption du vinylcarbazole / Trinitrofluorenone obtenus en solution diluée dans le chloroforme.

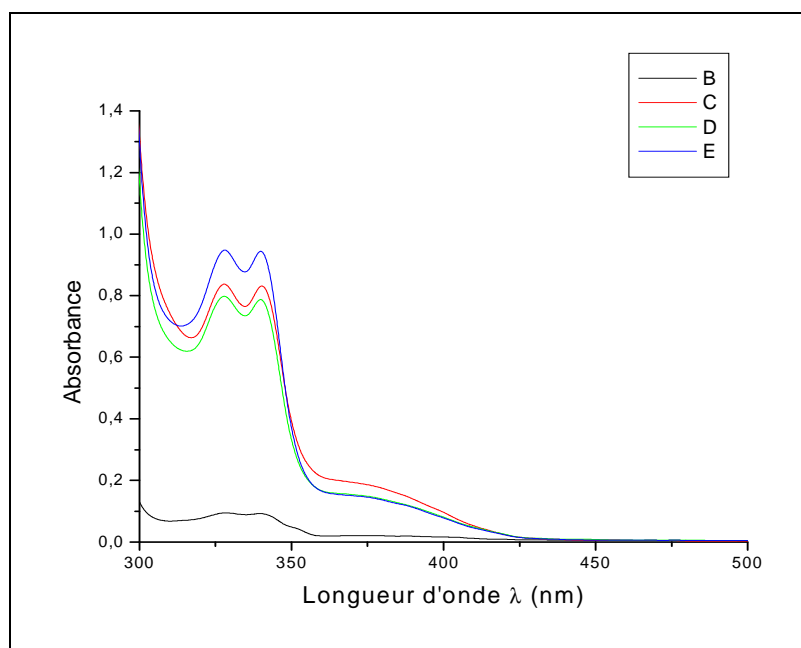
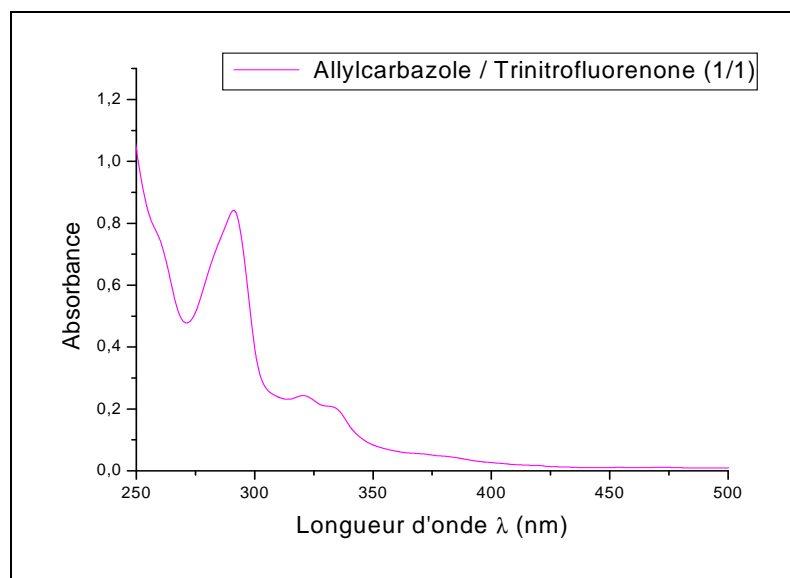


Figure II.11 : spectres d'absorption du Vinylcarbazole/Trinitrofluorenone
(B : 1/4, C : 1/2, D : 3/4, E : 1/1).

. Le spectre du complexe vinylcarbazole/trinitrofluorenone (1/2),(3/4),(1/1) présentes une bande principale dont le maximum est situé autour de $\lambda=339\text{nm}$ donc très proche de celle d'autre spectre.

II.5.3. Allylcarbazole/Tetranitrofluorenone

La figure (II.12) représente les spectres d'absorption du Allylcarbazole/Trinitrofluorenone (1/1) obtenus en solution diluée dans le chloroforme



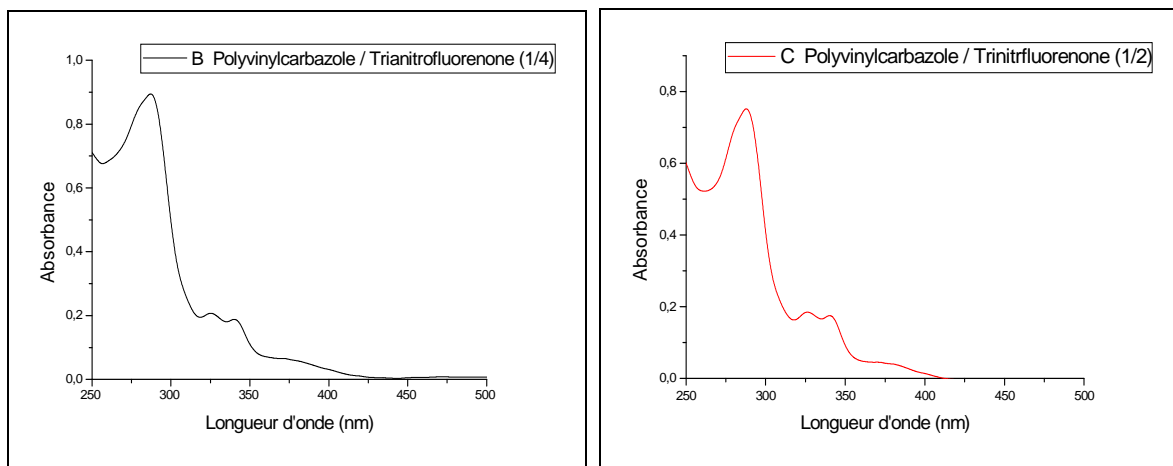
$$\lambda_{max}=330 \text{ nm}$$

Figure II.12 : Spectres d'absorption de l'Allylcarbazole/Trinitrofluorenone.

.Le spectre du complexe l'allyllylcarbazole/trnitrofluorenone (1/1) présente une bande principale dont le maximum $\lambda= 330 \text{ nm}$.

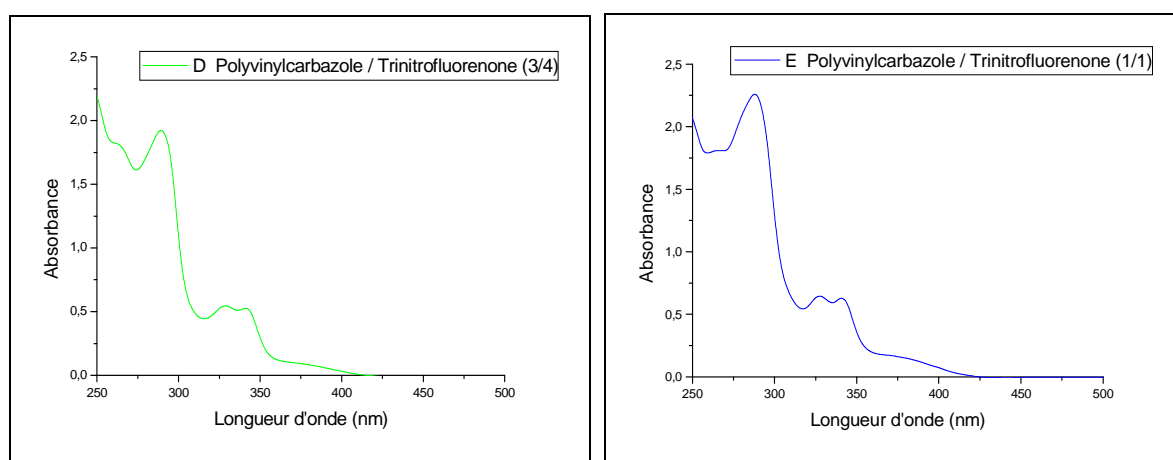
II.5.4. polyvinylcarbazole avec tetranitrofluorenone

La figure (II.113) représente les spectres d'absorption du polyvinylcarbazole/Trinitrofluorenone (1/1) obtenus en solution diluée dans le chloroforme :



$\lambda_{max}=340nm$

$\lambda_{max}=341$



$\lambda_{max}=342nm$

$\lambda_{max}=342nm$

Figure (II.13) : représente les spectres d'absorption du polyvinylcarbazole / trinitrofluorenone obtenus en solution diluée dans le chloroforme.

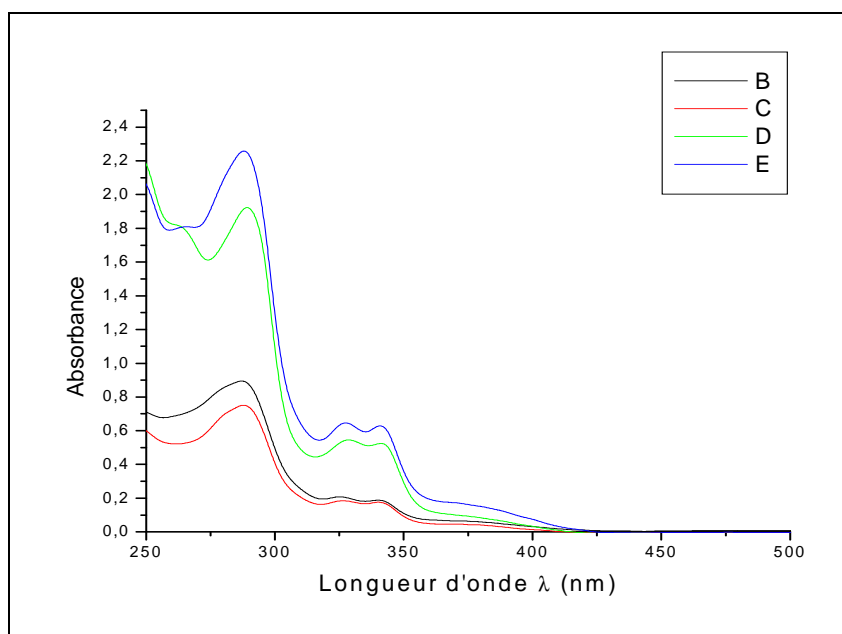


Figure II-15: spectres d'absorption du Polyvinylcarbazole / Trinitrofluorenone

B: 1/4, C: 1/2, D: 3/4, E: 1/1.

. Le spectre du complexe polyvinylcarbazole/trinitrofluorenone (3/4) et (1/1) présentes une bande principale dont le maximum est situé autour de $\lambda=342$ nm donc très proche de celles des autres spectres.

II.5.5. Dérivé carbazole/ Trinitrofluorenone (1/4)

La figure (II.15) représente les spectres d'absorption de dérivés carbazole /TNF (1/4) obtenus en solution diluée dans le chloroforme :

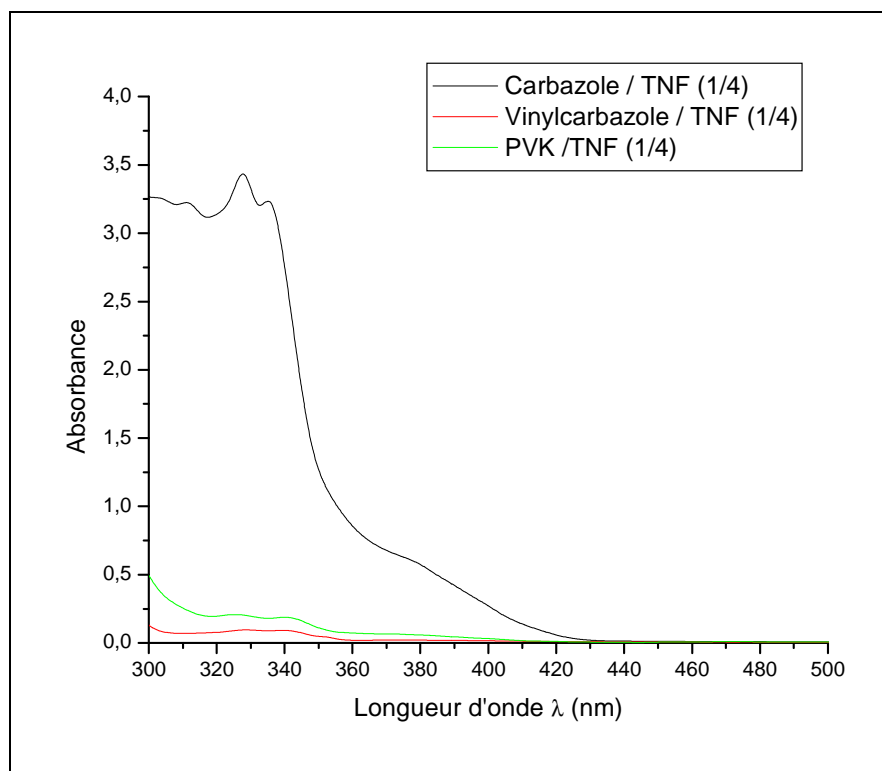


Figure II.15 : spectre d'absorption de dérivés carbazole /trinitrofluorenone (1/4).

.Le maximum d'absorption de polyvinylcarbazole décalé vers la plus grande longueur d'onde 340) par rapport à celles mesurée pour monomère et carbazole (respectivement 338 et 335 nm).

II.5.6. Dérivé carbazole/ Trinitrofluorenone (1/2)

La figure (II.16) représente les spectres d'absorption de dérivés carbazole /TNF (1/2) obtenus en solution diluée dans le chloroforme :

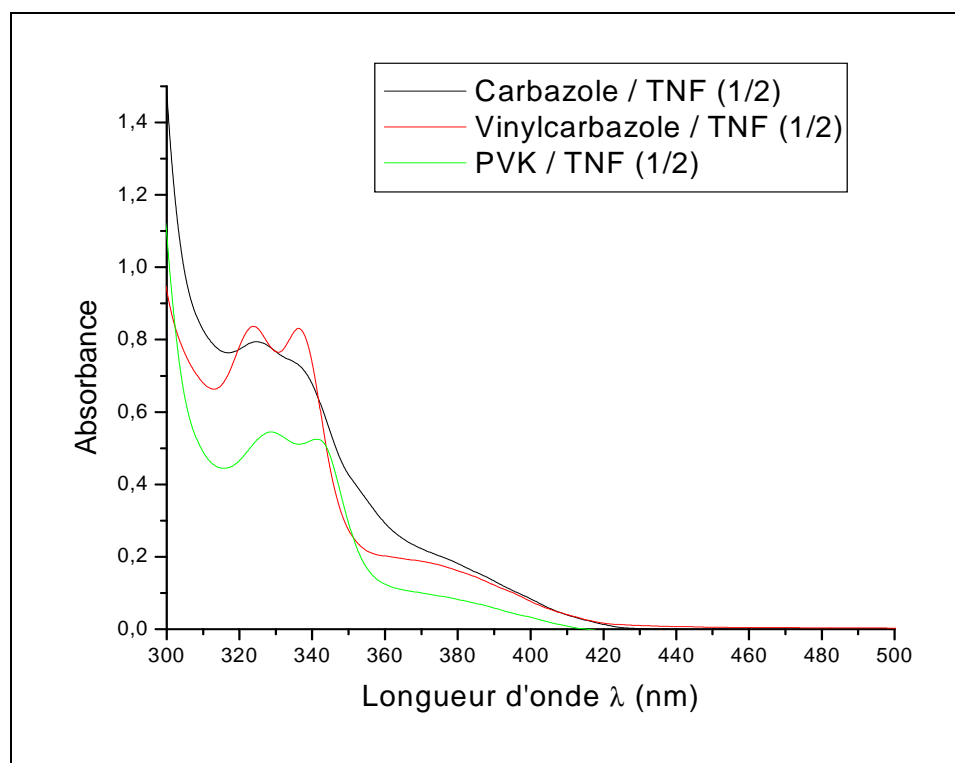


Figure II.16 : spectre d'absorption de dérivés carbazole /trinitrofluorenone (1/2).

.Le maximum d'absorption de polyvinylcarbazole décalé vers la plus grande longueur d'onde 341) par rapport à celles mesurée pour monomère et carbazole (respectivement 339 et 329 nm).

II.5.7. Dérivé carbazole/ Trinitrofluorenone (3/4)

La figure (II.17) représente les spectres d'absorption de dérivés carbazole /TNF (3/4) obtenus en solution diluée dans le chloroforme :

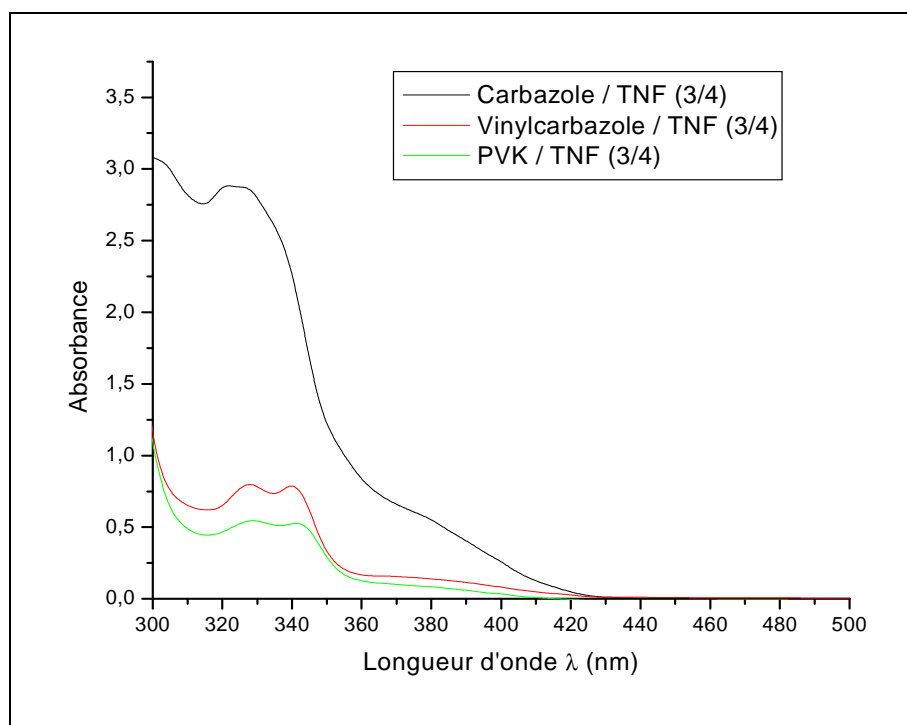


Figure II.17 : spectre d'absorption de dérivés carbazole /trinitrofluorenone (3/4).

.Le maximum d'absorption de polyvinylcarbazole décalé vers la plus grande longueur d'onde (342 nm) par rapport à celles mesurée pour monomère et carbazole (respectivement 339 et 327 nm).

II.5.8. Dérivé carbazole/ Trinitrofluorenone (1/1)

La figure (II.18) représente les spectres d'absorption de dérivés carbazole /TNF (1/1) obtenus en solution diluée dans le chloroforme :

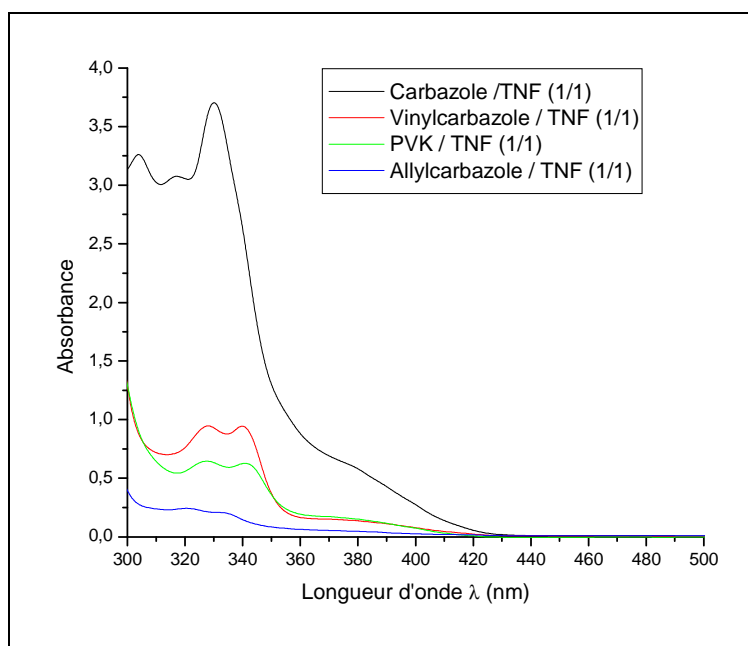


Figure II.18 : spectre d'absorption de dérivés carbazole /trinitrofluorenone (1/1).

.Le maximum d'absorption de polyvinylcarbazole décalé vers la plus grande longueur d'onde (342 nm) par rapport à celles mesurée pour monomère et carbazole (respectivement 339 et 330 et 327 nm).

-Nous avons représentés les longueurs d'onde en fonction des différents rapports donneurs/accepteur
Dans la figure Figure (II.19) :

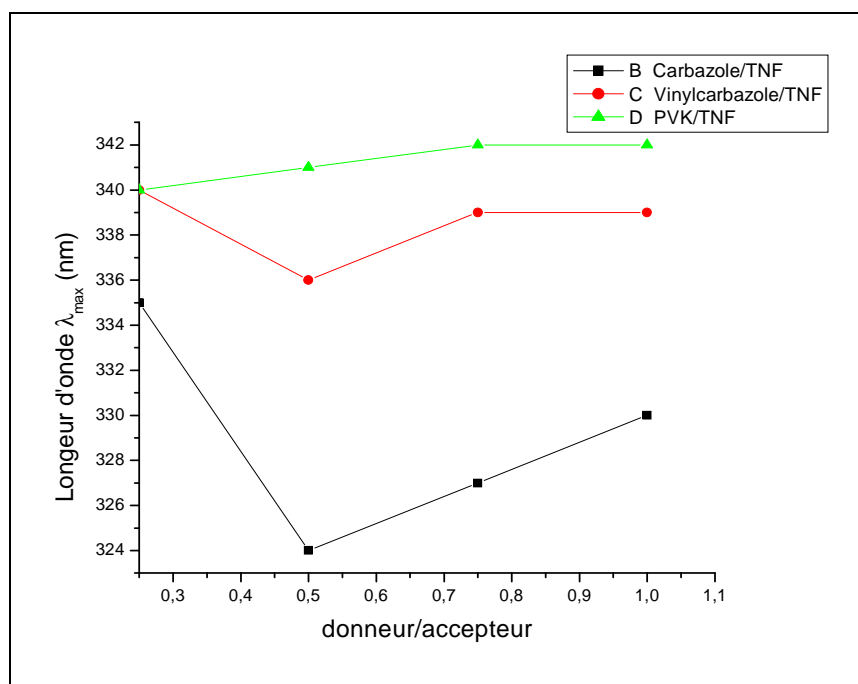


Figure II.19 : Représente les longueurs d'onde en fonction des différents rapports donneurs/accepteur

. Nous remarquons le maximum d'absorption de complexe PVK/TNF décalé vers les plus grandes longueurs d'ondes par rapport à celles pour les autres.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les recherches effectuées dans le cadre de cette thèse de Magister ont été axées sur la synthèse, la polymérisation et la complexations des alkénylcarbazoles avec des accepteurs d'électrons, les NitroFlurénones, dans le but de les appliquer dans les domaines de la xérogaphie, l'effet photovoltaïque entre autres.

La contribution du présent travail consiste à :

- 1- Un travail de documentation qui a couvert une large partie de ce domaine.
- 2- Une panoplie de matériaux naturels, synthétiques, minéral et organique, polymériques et organométalliques.
- 3- Toute une batterie de molécules de structures différentes de donneurs d'électrons organiques ou minéraux, ont été rapportées.
- 4- Une large documentation sur les différentes techniques expérimentales d'obtention de complexes de transfert de charges.
- 5- Synthèse des monomères, la polymérisation et des essais de complexations dans des conditions les plus rigoureuses possibles.
- 6- L'obtention de polymères solubles et non réticulés.
- 7- Les structures des polymères obtenus ont été établies par analyse spectroscopique d'IR et des RMN-H et de RMC¹⁴.
- 8- Des études Par UV-VIS sur les complexes carbazole-nitro flurénone-polyvinylcarbasole ont donné des possibilités d'applications dans le domaine des photoconversions.
- 9- Les monomères alkényles ont été polymérisés par voies radicalaires.
- 10- Les résultats des essais de complexages des polymères synthétisés donneurs d'électrons et l'accepteur d'électrons montrent que ces polymères peuvent être utilisés dans le domaine photovoltaïque et xérogaphique.
- 11- L'étude par spectroscopie UV-VIS a montré le caractère de complexes de transfert de charges.

Tels sont les conclusions en bref réalisés dans ce travail de recherche. Il est à signaler que ce travail de recherche n'est que le préambule d'un travail de recherche et d'applications pour une thèse de doctorat en perspective.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Bosenberg, *j. chem . phys.*, 31,238, **(1959)**
- [2] : M. Suche, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films*, 515, 551, **(2006)**.
- [3] : A. Kraft, A.C. Grimsdale and A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, p. 403, **1998**
- [4]: J. Chen, Y. Cao, *Accounts of Chem. Resch.*, **42**, (11), 1709, **(2009)**.
- [5]: Y.J. Cheng, S-H. Yang, Ch-S. Hsu, *Chem. Rev.*, **109**, 5868, **(2009)**.
- [6]::A.C. Arias, J.D. MacKenzie, I. McCulloch, *Chem. Rev.*, **110**, 3, **(2010)**.
- [7] : P. Jonkheijm, N. Stutzmann, Z. Chen, D. M. de Leeuw, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, (29), 9535, **(2006)**.
- [8] : S. Erten, F. Meghdadi, S. Gunes2, R. Koeppel, N.S. Sariciftci, S. Icli, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **36**, 225, **(2007)**.
- [9] : P.D. Jarowski, Y.Wu, W.B. Schweizer, F. Diederich, *Org. Lett.*, **10** (15), 3347, **(2008)**.
- [10] : V. Hrobarikova, P. Hrobarik, P. Gajdo, I. Fitis, M. Fakis, P. Persephonis, P. Zahradn, *J. Org. Chem.*, **75** (9), 3053, **(2010)**.
- [11] : H.E. Katz, A.J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, A. Dobadalapur, *Nature*, **404**, 478, **(2000)**.
- [12] : A. Moliton, Springer, **(2003)**
- [13] : Michel .Fontanille, Yves. Gnanou, 6,7, **(2005)**
- [14] : Tomalia, D. A., Fréchet, J. M. J. Wiley, New York, **2001**.
- [15] : Chimie organique et polymères par Pascal fragman, jean –Marc Urbian 2007.
- [16] : POLYMERES ORGANIQUES ARCHITECTURE ET PRORIETES PHYSICO-CHIMIQUES - CHIMIE SPE PC1 – POINCARÉ **2010**.
- [17] : P. Le Barny, C. M. Bouché-Wietzke et G. Vériot, *Matériaux organiques électroluminescents*, Technique de l'ingénieur, traité Électronique, 1, E 1 830-1, **2000**
- [18] : Aneli, J. N.; Zaikov, G. E.; Khananashvili, L. M. *J. Appl. Pol. Sci.*, **74**, 601-621, **1999**.
- [19] : Schön, J. H.; Kloc, C.; Bao, Z.; Batlogg, B. *Adv. Mater.*, **12**, 1539-1542, . **2000**.
- [20] : Jenekhe, S. A.; Yi, S. *Adv. Mater.*, **12**, 1274-1278, **2000**.

- [21] : Yatabe, J. O.; Shimomura, M.; Kaito, A.; Minami, B.; Tanabe, Y. *Adv. Mater.* , 13, 72-76, **2001**.
- [22] : A.-J. Attias, *Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique E 1 862*
- [23]: J.L. Brédas, R.R. Chance, and R. Silbey, «*Physical Review B* **26**, 5843. (1982).
- [24]: MORT (J.) et PFISTER (G.). – *Electronic Properties of Polymers*. Wiley (1982).
- [25] : M. A. Reed, 1. N. Randall, R. 1. Aggarwa1, R. 1. Matyi, T. M Moore et A. E. Wetsel, *Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure*, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 535, 1988.
- [26] : A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg et W. E. Moerner , *Applied Physics Letters*; vol. 70(12), 1515–1517 (1997).
- [27] : S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott, T. J. Matray, R. J. Twieg, F. Hache, G. C. Bjorklund et W. E. Moerner, *Optics Letters*; vol. 17(16), 1107–1109, (1992).
- [28] : S. M. Silence, G. C. Bjorklund et W. E. Moerner, *Optics Letters*, vol. 19(22), 1822–1824, (1994).
- [29] : C. Poga, P. M. Lundquist, V. Lee, R. M. Shelby, R. J. Twieg et D. M. Burland , *Applied Physics Letters*; vol. 69(8), pages 1047–1049 (1996).
- [30] : S. Schloter, U. Hofmann, P. Strohrriegl, H.-W. Schidt et D. Haarer, *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 15(9), pages 2473–2475 (1998).
- [31] : Nespurek, S. *Synth. Met*, 61, 55-60, 1993
- [32] : Mattousi, H.; Rubner, M. F.; Zhou, F.; Kumar, J.; Tripathy, S. K.; Chiang, L. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 1540-1542.
- [33] : Mühlbacher, D.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Kotov, B. V.; Berendyaev, V. I.; Romyantsev, B. M.; Hummelen, J. C. *Synth. Met.* **2001**, 121, 1609-1610.
- [34] : Hertel, D.; Schweitzer, B.; Bässler, H.; Tillman, H.; Hörhold, H. H. *Chem. Phys.* **1998**, 227, 179-190.
- [35] : Lanzani, G.; Cerullo, G.; Stagira, S.; Silvestri, S. D.; Garnier, F. J. *Chem. Phys.* **1999**, 111, 6474-6480.
- [36] : Kraabel, B.; Klimov, V. I.; Kohlman, R.; Xu, S.; Wang, H.-L.; McBranch, D. W. *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 8501-8515.
- [37] : Chan, W. K.; Gong, X.; Ng, W. Y. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2919-2921.
- [38] : Salih, A. J.; Marshall, J. M.; Maud, J. M. *J. Non-crystalline Solids* **1998**, 227-

230, 1240-1244.

[10] : P. Günter et J. P. Huignard, ´editeurs; Photorefractive Materials and Their Applications II ; vol. 62 de Topics in Applied Physics; Springer- Verlag (1989). 1.1

[11] : M. P. Petrov, S. I. Stepanov et A. V. Khomenko; Photorefractive Crystals in Coherent Optical Systems; vol. 59 de Optical Sciences, ´editeur : Theodor Tamir; Springer-Verlag (1991).

[39] : Misurkin, I. A.; Titov, S. V.; Trakhtenberg, L. I.; Bondarenko, V. E.; Zhuravleva, T. S.; Ivanova, O. P. *Synth. Met.* , 119, 449-450. **2001**

[40] : Godlewski, J.; Jarosz, G.; Signerski, R. *Appl. Surf. Sci.* 175-176, 344-350. **2001**,

[41] : Lüer, L.; Ehelhaaf, H.-J.; Oelkrug, D. *Synth. Met.* **2001**, 119, 621-622.

[42] : Hoofman, R. J. O.; Gelinck, G. H.; Siebbeles, L. D. A.; deHaas, M. P.; Warman, J. M. *Macromolecules* **2000**, 33, 9289-9297.

[43] : Wohlgennant, M.; Graupnet, W.; Leising, G.; Vardeny, Z. V. *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 5321-5330.

[44] : Salih, A. J.; Marshall, J. M.; Maud, J. M. *J. Non-crystalline Solids* **1998**, 227-230, 1240-1244.

[45] : P. Günter et J. P. Huignard, ´editeurs; Photorefractive Materials and Their Applications II ; vol. 62 de Topics in Applied Physics; Springer- Verlag (1989).

[46] : M. P. Petrov, S. I. Stepanov et A. V. Khomenko; Photorefractive Crystals

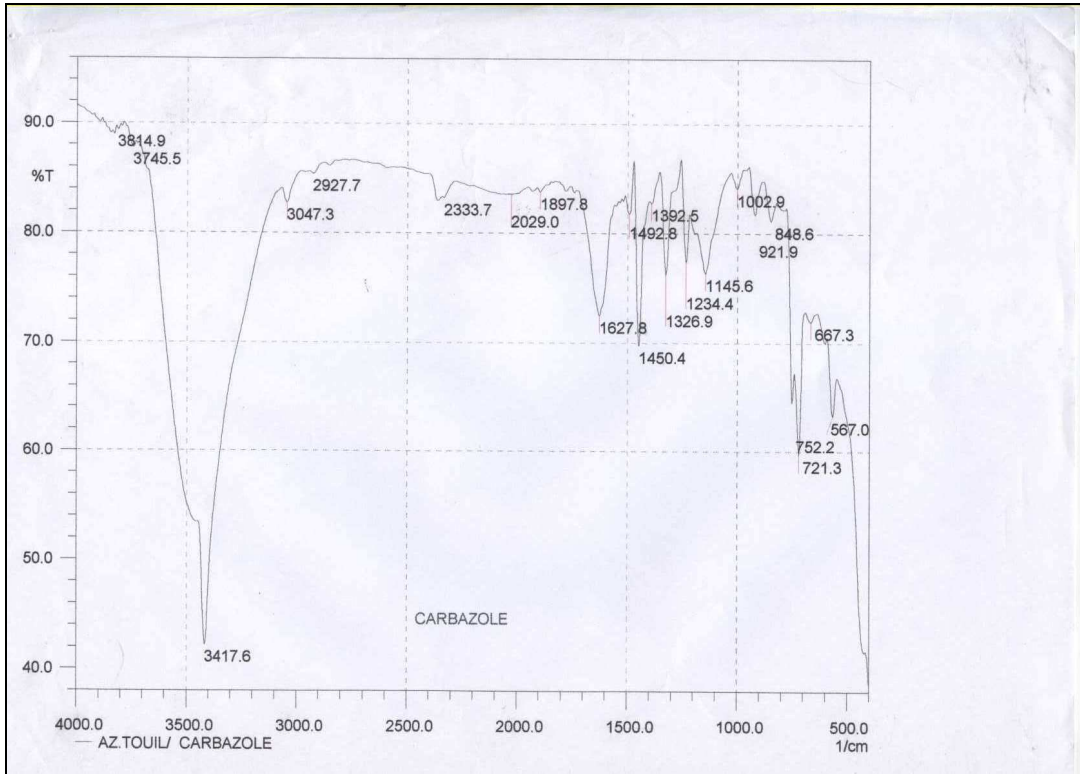
[47] : C. Poga, P. M. Lundquist, V. Lee, R. M. Shelby, R. J. Twieg et D. M. Burland; _ Polysiloxane-based photorefractive polymers for digital holographic data storage _; Applied Physics Letters; vol. 69(8), pages 1047–1049 (1996).

[48] : Y. S. Bulyshev, I. M. Kashirskii, V. V. Sinitskii, A. M. Andreievskii, A. N. Poplavskii et K. M. Dyumaev; _ Relationship between molecular structure and photoelectric properties in a series of nitro-substituted fluorenone derivatives _; Khimiya Vysokikh Enregii ; vol. 20(1), pages 43–47 (1986).

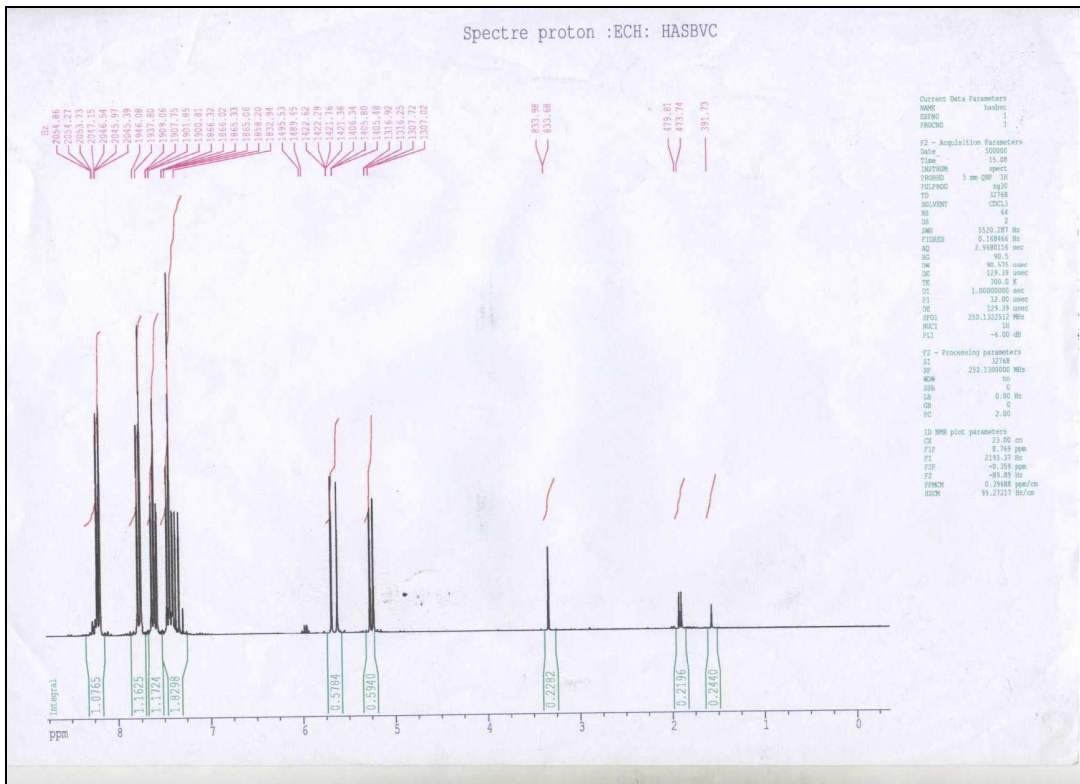
[49] : Y. Zhang, Y. Cui et P. N. Prasad; _ Observation of photorefractivity in a fullerene doped polymer composite _; Physical Review; vol. 46(15), pages 9900–9902 (octobre 1992).

- [50] : S. M. Silence, J. C. Scott, F. Hache, E. J. Ginsburg, P. K. Jenkner, R. D. Millre, R. J. Twieg et W. E. Moerner; _ Poly(silane)-based highmobility photorefractive polymers _; Journal of the Optical Society of America B; vol. 10(12), pages 2306–2312 (d'ecembre 1993).
- [51]: MOREL (D.L.), GHOST (A.K.), FENG (T.J.), STOGRIN (E.L.), PURWIN (P.E.) , FISHMAN (C.). – High efficiency organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 8, 495-497 (1978).
- [52]: FAN (F.R.) et FAULKNER (L.R.). *J. Chem. Phys.*, **69**, 7, 3341- 3349 (1978).
- [53]: N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, and S. Yoo. *Thin Solid Films*, **445**, 342, (2003).
- [54] : C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod Université, 5e édition, page 335, (1994).
- [55] : http://www.cnrs-imn.fr/PCM/popups/popupTh2_2_F1.htm.
- [56] J. Bouclé, P. Ravirajan, J. Nelson, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3141, (2007).
- [57] M. Skompska, *Synth. Metals*. **160**, 1, (2010).
- [58] T. Makino, T. Segawa, Y. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, *Apply, Phys, Lett*, **87**, 022101, (2003).
- [59] : R- M. Sil Verstein, G.C. Basler, T. C.Mril, Identification spectrométrique de composés organique, Editeur WILEY & SONS 1991.
- [60] : Herbert Giesche, Journal of the European Ceramic Society, Volume 14, Issue 3,pp 189- 204, 1994.

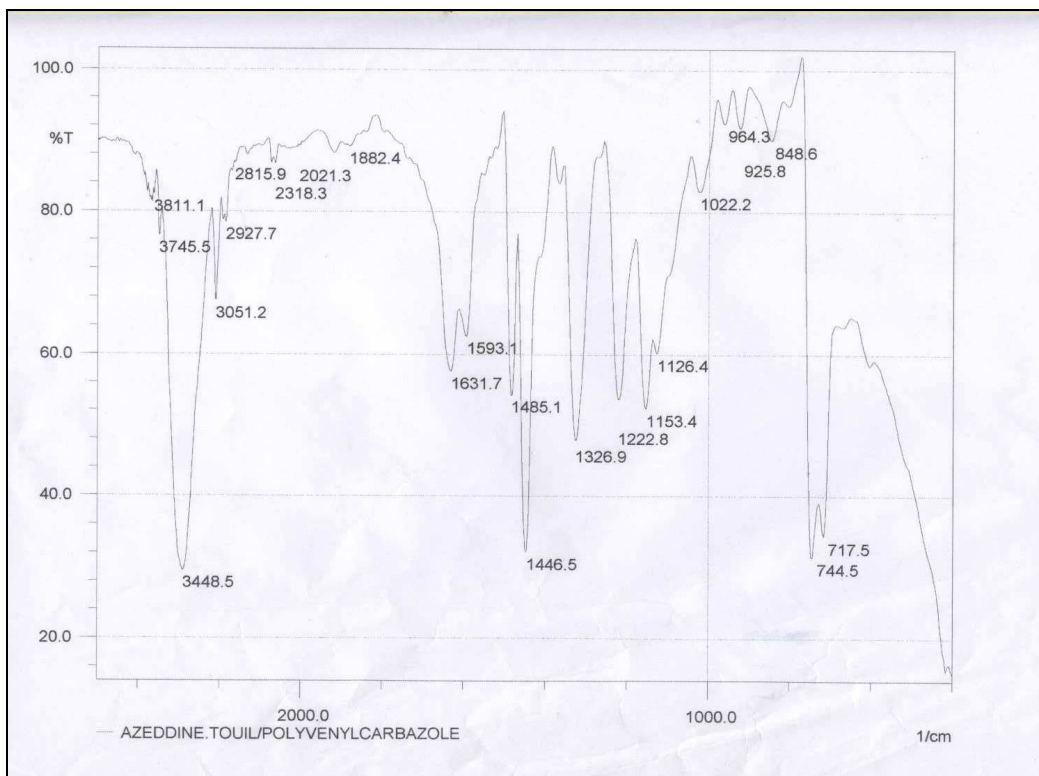
ANNEXE



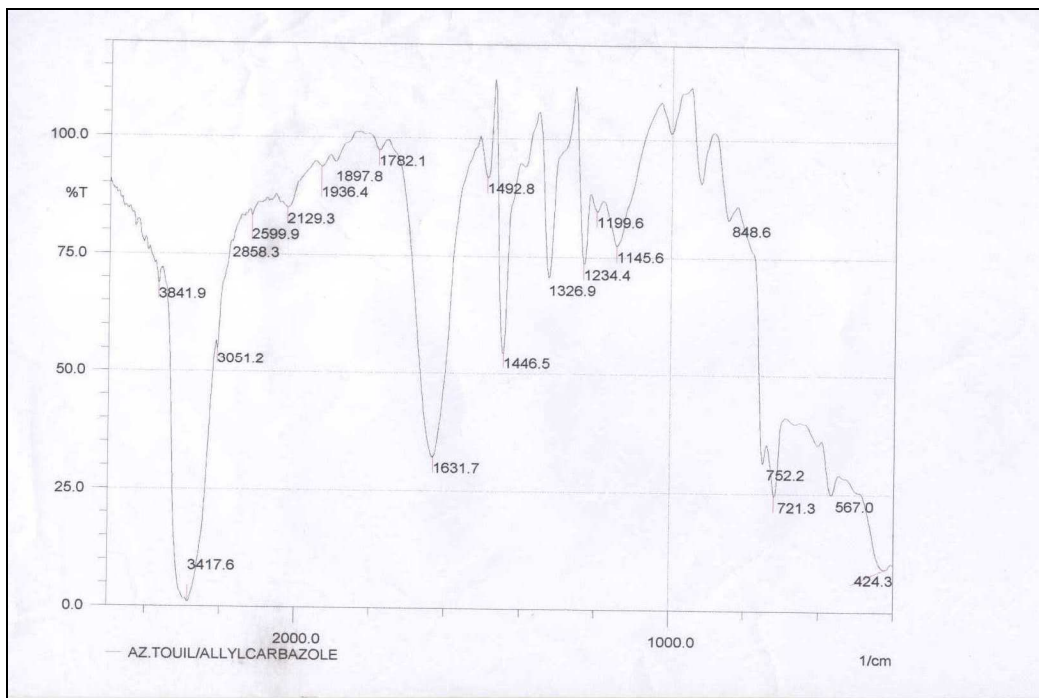
Spectre IR du Carbazole



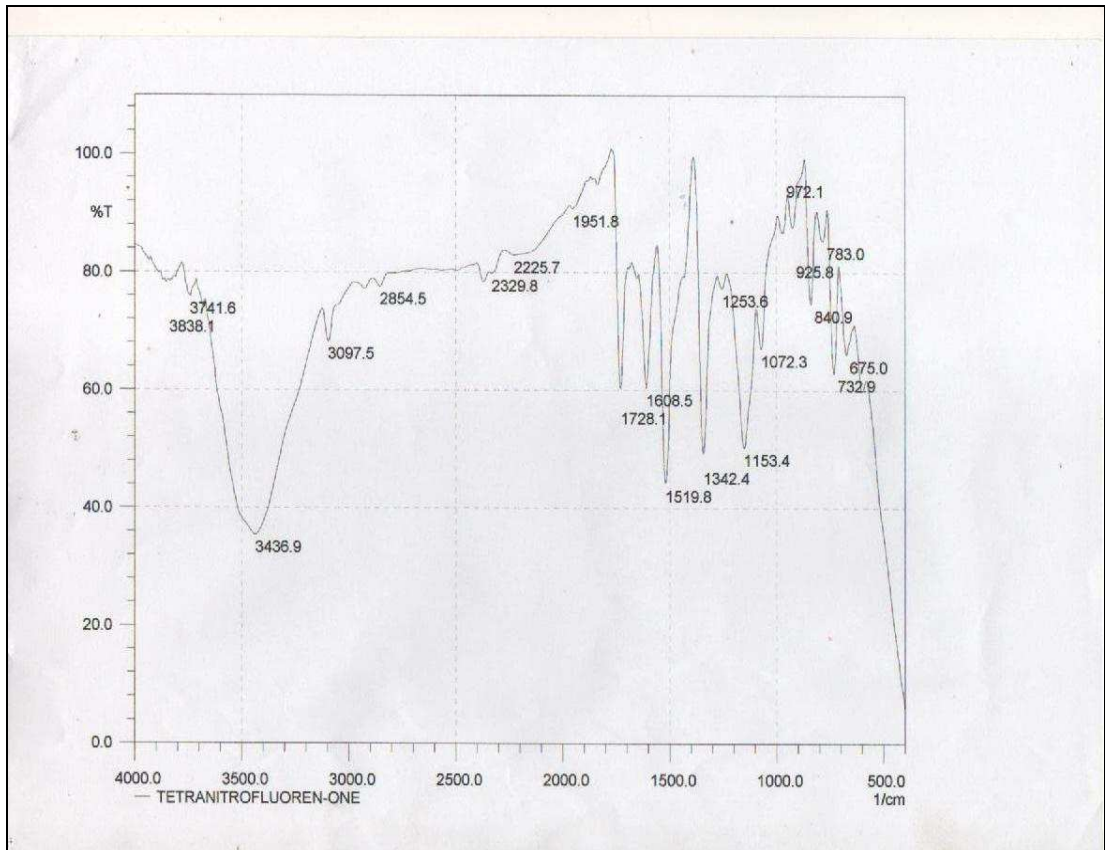
Spectre RMN ¹H du vinylcarbazole.



Spectre IR du polyvinylcarbazole



Spectre IR de l'allylcarbazole



Spectre IR du 2,4,7- trinitrofluorenone

RESUME

ملخص

البوليفينيل كربزول من البوليميرات المستعملة كثيرا في الاجهزة الالكتروضوئية المبنية على الانظمة ذات التنشيط الجزئي ، اذ يملك خصائص جيدة لتشكيل طبقة رقيقة ، ويتميز بحركة فجوائية عالية نسبيا ، واتساع بين مدراته الجزيئية والغير مملوءة. وبهذا يكون البوليفينيل كربزول النقي يملك خاصية ضعيفة لانتقال الالكترونات.

في هذا البحث قدمنا بعض مونيميرات الكربزول مستبدلة الالكثيل والغير مستبدلة على مجموعة الكربزول.

هذه المونيميرات تم اصطناعها لتكوين بلميرات التي تستعمل في انتاج معقدات نقل الشحن.

الالكثيل كربزول يملك سلسلة اليفاتية قصيرة ، عملية بلمرته اما عن طريق انظمة جدرية او انيونية او عن طريق زيغلر-ناتا

قلة نشاط الاليل كربزول بسبب التأثير الثانوي واستقراره غير فعال للرنين. من اجل رفع الفعالية قمنا بتصنيع بعض المركبات مناجل استعمال الالكترونات ذلك حتى ينقص تاثير مجموعة الكربزوليك على الروابط الثنائية المركبة للبوليمير الذي يقدم نشاط كهروضوئية

ABSTRACT

Poly N-Vinylcarbazole (PVK) is one of the most often used polymer host materials for optoelectronic devices based on molecularly doped systems, due to its good film forming properties, relatively high hole mobility, and large highestoccupied molecular orbital, lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO). Since pur PVK has poor electrontransporting properties.

In this work, we present an important synthesis of some of monomers of alkenyl carbazole unsubstituted and substituted in pendent carbazolic group.

These monomers are synthesized, in order to put other functions, to polymerize them and to use them in making charge transfer complexes materials. The N-alkenylcarbazole having a short aliphatic chain has been polymerized before, with a great difficulty; either by radical, anionic or by Ziegler-natta systems. The less activity of N-Allyl carbazole is due to the steric effects and to its deficiency in stability by resonance. Aiming to enhance the reactivity of the monomer, we introduced some constituents, attractor of electron; aiming by this to diminish the influence of the carbazolic groupe on the double bonds of the aliphatic chain and hopping that we will obtain polymers that manifest some photoelectric activities.

Key word:

Poly N-vinylcarbazole; Substitution; Radical; polymerization; photoconduction; Copolymerization; Photoelectric

RESUME

Le (PVK) est l'un des matériaux hôtes polymères le plus souvent utilisés par les utiles optoélectroniques basé sur les systèmes moléculaires dopés, on réseaue de ses bonnes propriétés a formé un film, sa mobilité de trou relativement élevé, et son orbite, moléculaire orbital la plus faiblement occupé, et se de faire que le PVK pur possède des propriétés de électronique faible.

Dans cette étude, nous présentons une synthèse importante de plusieurs de monomères de carbazole Alkynil substitué et non substitué dans le groupe carbazolique on suspense.

Ces monomères sont synthétisés dans le bute de permettre a d'autre fonction de les polymérisé et de les utiliser dans pour produire des matériaux complexes de transfert de charge. Le N-alkenylcarbazole, possèdent une courte chaine aliphatique a été antérieurement polymérisé difficilement soit par des systèmes radicaux, anionique ou par systèmes Ziegler-natta.

La Moindre d'activité de N-Allylcarbazole due a l'effet de secondaire et sa stabilité inefficace par résonnance.

Dans le but d'augmenter la réactivité de monomère, nous nous introduit quelques constituent, pour capté les électrons, ceci par ceci afin de diminuer l'influence du groupe carbazolique sur les doubles liaisons de la chaine aliphatique en espérant obtenir des polymères des dotés d'activités photoélectrique.

Mots clés :

Polyvinylcarbazole PVK; substitution; polymérisation; molaire basse; photoconduction; photoélectrique.