

Feuilleter (/chimie/journals/CRCHIM/) des articles, des auteurs

Rechercher

Précédent

Feuilleter



Tome 23 (2020)



non. 6-7





p. 403-414

Suivant

Plan ▾

Communication préliminaire

Propriétés optiques et photoélectroniques d'un nouveau matériau: application optoélectronique

J. Brahmi (/chimie/search/%22J.%20Brahmi%22-c/)  ; S. Nasri (/chimie/search/%22S.%20Nasri%22-c/)  ; H. Saidi (/chimie/search/%22H.%20Saidi%22-c/) ; K. Aouadi (/chimie/search/%22K.%20Aouadi%22-c/) ; R. Sanderson (/chimie/search/%22R.%20Sanderson%22-c/) ; M. Winter (/chimie/search/%22M.%20Winter%22-c/) ; D. Cruickshank (/chimie/search/%22D.%20Cruickshank%22-c/) ; S. Najmudin (/chimie/search/%22S.%20Najmudin%22-c/) ; H. Nasri (/chimie/search/%22H.%20Nasri%22-c/)

Comptes Rendus. Chimie, **2020**, 23, non. 6-7, p. 403-414




(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0.pdf)

Résumé

Dans le but d'étudier les propriétés optiques, électrochimiques et électroniques d'un nouveau matériau à base de porphyrine, nous avons synthétisé un nouveau complexe porphyrinique, à savoir le (4,4'-bipyridine)(*meso*-tetratetrafluorométhylphénylporphyrinato)zinc(II) 4,4'-bipyridine disolvate dihydrate complexe de formule $[Zn(TFMPP)(4,4'-bipy)] \cdot 2(4,4'-bipy) \cdot 2H_2O$ (**I**). Cette espèce est caractérisée par une structure moléculaire aux rayons X monocristallin. L'étude optique est réalisée par spectroscopie d'absorption UV-visible et de fluorescence. L'intensité de fluorescence présente une émission dans la gamme UV-visible, indiquant que ce composé peut être utilisé comme matériau optoélectronique. L'écart d'énergie optique est de 1,95 eV et les caractéristiques courant-tension et les mesures de spectroscopie d'impédance ont été étudiées pour définir les propriétés électroniques du complexe de porphyrine de zinc (II). La hauteur de la barrière ϕ_b est calculé, et le mécanisme de courant limité à charge d'espace contrôle la conductance. Les résultats de l'étude électronique confirment que notre dérivé de porphyrine peut être utilisé pour diverses applications optoélectroniques.

Matériel supplémentaire:

Le matériel supplémentaire pour cet article est fourni dans un fichier séparé: crchim-20-suppl.pdf

(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/attach/crchim-20-suppl.pdf) 

(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/attach/crchim-20-suppl.pdf)

Métadonnées

Détail

BibTeX

Comment citer

Reçu le : 2020-02-25

Accepté le : 2020-02-25

Publié le : 2020-11-10

DOI: <https://doi.org/10.5802/crchim.20> (<https://doi.org/10.5802/crchim.20>)

Mots clés: Spectroscopie UV-visible, Structure moléculaire des rayons X, Écart optique, Etude électronique,

Texte intégral

1. Introduction

Les complexes porphyriniques sont devenus d'une importance primordiale ces dernières années. Ils peuvent être appliqués dans plusieurs domaines tels que les matériaux photovoltaïques. L'imitation de systèmes de transfert d'énergie biologique de type chlorophylle a conduit à la préparation de nombreux composés porphyriniques présentant des caractéristiques de donneur d'électrons et d'accepteur d'électrons [1 , 2 , 3 , 4].

Parmi les métalloporphyrines, les espèces de coordination des porphyrines fer (II), fer (III) et zinc (II) sont les plus étudiées depuis la fin des années cinquante. Les porphyrines ferreuses et ferriques synthétiques ont été exceptionnellement étudiées, principalement en raison de leur ressemblance très étroite avec les protéines et enzymes du fer telles que l'hémoglobine, les cytochromes C et les cytochromes P450 pour lesquels elles ont été utilisées comme modèles. D'autre part, les métalloporphyrines de zinc (II) ont également été excessivement étudiées, principalement parce que ces espèces fournissent des systèmes plus simples (où l'ion métallique est sans ambiguïté dans l'état d'oxydation + II) que ceux du fer, du cobalt ou d'autres métaux de transition à évaluer. l'influence d'une large gamme de ligands différents sur les propriétés physico-chimiques des complexes de porphyrine. Puis, au cours de la dernière décennie, Les complexes de zinc-porphyrine ont été impliqués dans un large éventail de domaines de recherche de pointe. Il s'agit notamment du stockage ou de la conversion d'énergie, de l'optoélectronique moléculaire ou du domaine des capteurs [5 , 6 , 7 , 8] et des capteurs chimiques et biologiques [9 , 10].

Notre groupe de recherche a participé à plusieurs travaux sur les complexes de zinc (II) porphyrine. En effet, la synthèse et la caractérisation spectroscopique, électrochimique et structurale de ces espèces, ainsi que certaines applications physiques et catalytiques impliquant ces composés, ont été rapportées [11 , 12 , 13 , 14 , 15 , 16]. En 2019, nous avons rapporté la synthèse, l'IR, les données de RMN ¹ H, le titrage UV-visible, la photoluminescence et les résultats de voltamétrie cyclique du complexe hexaméthylènetétramine zinc (II) avec la *méso*-tétratrifluorométhylphénylporphyrine déficiente en électrons (H₂TFMPP) de formule [Zn (TFMPP) (HMTA)] (HMTA = hexaméthylènetétramine) [6]. Les propriétés électroniques du système [ITO / Porph-Zn / Al] ont été étudiées par des mesures de spectroscopie courant-tension (*I* - *V*) et d'impédance.

Afin de mieux comprendre le rôle de la porphyrine déficiente en électrons H₂ TFMPP ainsi que celui du ligand axial 4,4'-bipyridine dans les propriétés optiques et photoélectroniques des métalloporphyrines de zinc, la (4,4'-bipyridine) [*méso* -tétratrifluorométhylphénylporphyrinato] zinc (II) 4,4'-bipyridine disolvate dihydrate complexe, de formule [Zn (TFMPP) (4,4'-bpy)] · 2 (4,4'-bpy) · 2H₂ O, (**I**) a été synthétisé et entièrement caractérisé par la structure moléculaire des rayons X, la spectroscopie UV-visible, fluorescence, IR et RMN. Les propriétés électroniques de cette espèce indiquent que le complexe du titre peut être utilisé dans les dispositifs optoélectroniques. Les résultats de la comparaison de ces propriétés avec celles du composé de coordination [Zn (TFMPP) (HMTA)] apparenté sont également rapportés.

2. Experimental section

2.1. matériaux et méthodes

Tous les réactifs employés étaient disponibles dans le commerce et ont été utilisés tels quels sans autre purification. La *méso* - (tétratrifluorométhylphénylporphyrine) (H₂ TFMPP) a été synthétisée selon la littérature [17 , 18]. La matière de départ [Zn^{II} (TFMPP)] a été préparée selon la méthode standard de la littérature [19]. Toutes les réactions et manipulations pour la préparation du dérivé de porphyrine Zn (II) ont été réalisées dans des conditions aérobies. Les spectres et titrages UV-visible ont été enregistrés par un spectrophotomètre à balayage WinASPECT PLUS (validation pour SPECORD PLUS version 4.2). La caractérisation spectroscopique par RMN H a été réalisée en utilisant un spectromètre Bruker DPX 400. Des déplacements chimiques ont été signalés en ppm en aval du tétraméthylsilane interne (TMS).

2.2. Synthèse de [Zn (TFMPP) (4,4'-bipy)] · (4,4'-bipy) · 2H₂ O (**I**)

A une solution de [Zn (TFMPP)] (100 mg, 0,088 mmol) dans du dichlorométhane (5 ml) a été ajouté un excès de 4,4'-bipyridine (250 mg, 1,59 mmol). Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 8 h et ensuite recouvert de n-hexane. Des cristaux violet foncé, de (**I**) convenant à la diffraction des rayons X, ont été obtenus en 10

jours avec un rendement d'environ 86%.

Analyse élémentaire (%) pour $C_{78}H_{52}F_{12}N_{10}O_2Zn$: C 60,42, H 3,38, N 9,03%; trouvé: C 60,98, H 3,21, N 9,14%. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 7,06 (d, 8H, J 6,8 Hz), 8,00 (d, 8H, J 8 Hz), 8,31 (d, 8H, J 8,2 Hz), 8,82 (s, 8H, β -pyrrole-H). UV / vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-3} L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) 430 (958), 561 (65), 602 (41).

La réaction chimique dans la préparation de $[Zn^{II}(TFMPP)(4,4'-bipy)] \cdot 2(4,4'-bipy) \cdot H_2O$ (**I**) est représentée dans le schéma 1.

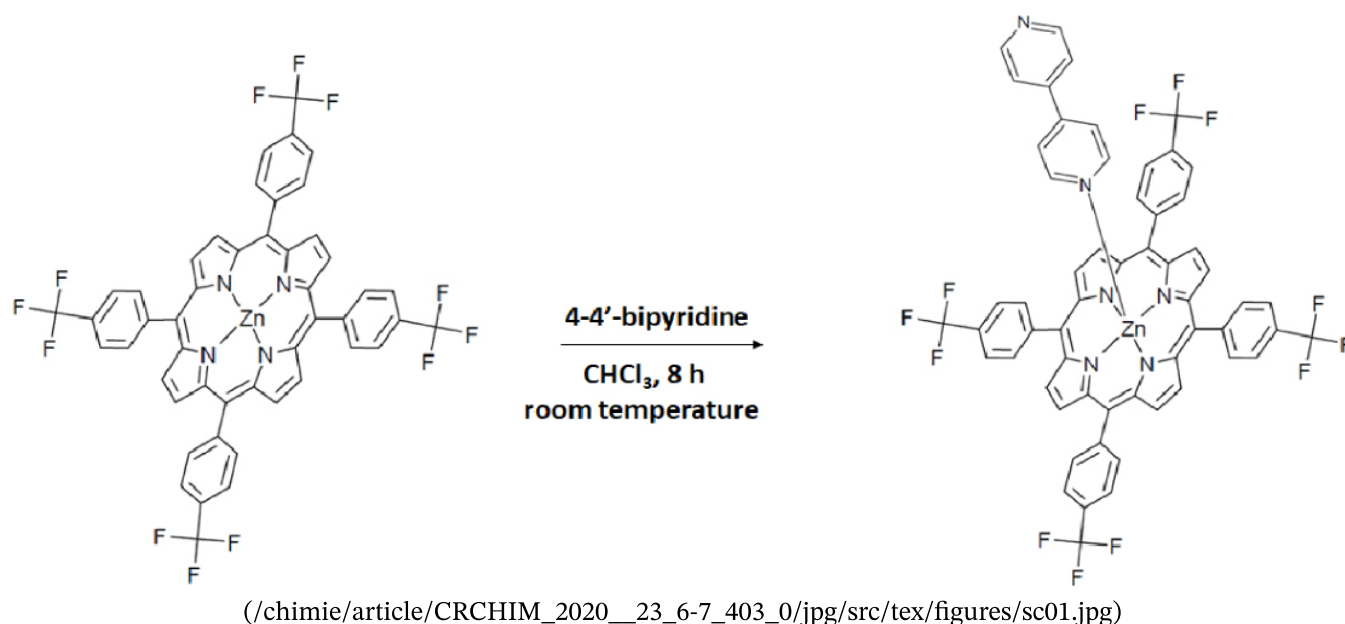


Schéma 1.

Synthèse de $[Zn(TFMPP)(4,4'-bipy)] \cdot 2(4,4'-bipy) \cdot 2H_2O$ (**I**).

2.3. Détermination de la structure aux rayons X

Les données cristallographiques et les longueurs et angles de liaison sélectionnés pour (**1**) sont répertoriés dans le tableau 1 et le tableau supplémentaire 1, respectivement. Les données d'intensité ont été recueillies à 100 (2) K sur un diffractomètre à détecteur de zone XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix en utilisant un rayonnement Mo K α monochromaté au graphite ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les réflexions ont été mises à l'échelle et corrigées des effets d'absorption avec SCALE3 ABSPACK dans le programme CrysAlisPRO [20]. Les structures cristallines ont été résolues par des méthodes directes utilisant SIR-2004-1.0 [21] et raffinées par les moindres carrés de matrice complète sur $|F|^2$ à l'aide du programme SHELXL-97 [22]. Tous les atomes non hydrogène ont été raffinés de manière anisotrope. Les atomes H pour (**I**) ont été inclus à des positions estimées à l'aide d'un modèle d'équitation sauf dans le cas de la molécule d'eau libre, où les atomes H étaient localisés à l'aide du programme CALC-OH [23 , 24].

Table 1.

Données de cristal et de raffinement de $[Zn^{II}(TFMPP)(4,4'-bipy)] \cdot 2(4,4'-bipy) \cdot 2H_2O$ (**I**)

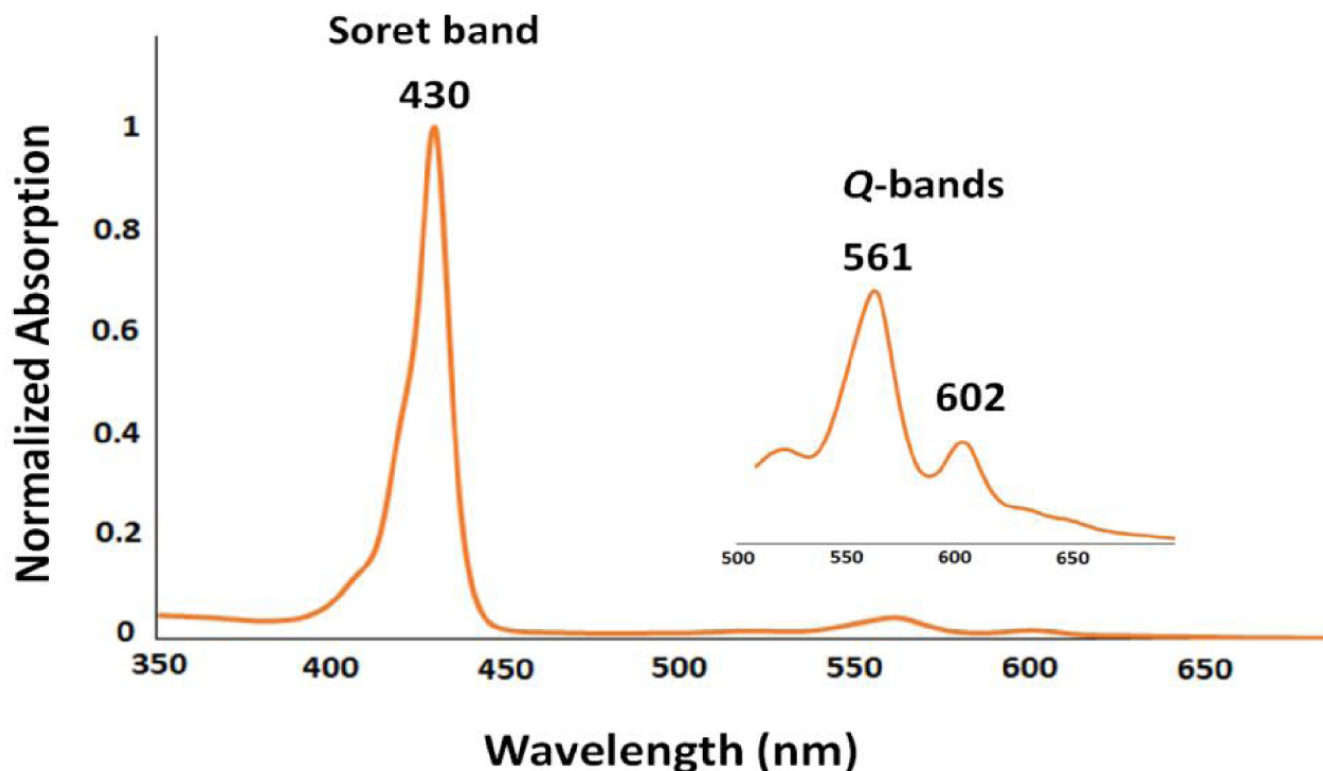
Composé	(JE)
Formule empirique	$C_{78}H_{52}F_{12}N_{10}O_2Zn$
Poids de la formule ($g \cdot mol^{-1}$)	1450.70
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2 / c
a (Å)	16.0350(5)
b (Å)	18.7235(5)
Californie)	21.6904(6)
β (°)	101.845(3)
V (Å ³)	6373.5(3)
AVEC	4

Composé	(JE)
μ (mm ⁻¹)	0.481
F(000)	2976
Taille du cristal (mm ³)	0.64 × 0.40 × 0.27
T (K)	100 (2)
θ gamme (°)	2.073–26.372
Limiting indices	$-20 \leq h \leq 20, -23 \leq k \leq 23, -27 \leq l \leq 27$
Reflec. collec./unique/observed	28933/6450/5890
Paramètres	469
S (qualité de l'ajustement)	1.086
R ₁ , wR ₂ (Fo > 4 σ (Fo))	0.0332, 0.0861
R ₁ , wR ₂ (toutes les données)	0.0371, 0.0919
Min max. du boeuf. (eÅ ⁻³)	-0.435/0.374
CCDC	1940323

3. Résultats et discussion

3.1. UV-visible absorption

Le spectre d'absorption du complexe porphyrinique synthétisé (4,4'-bipyridine) (*méso*-tétratrifluorométhylphénylporphyrinato) zinc (II) disolvate de 4,4'-bipyridine dihydraté de formule [Zn (TFMPP) (4,4'-bpy)] · Le 2 (4,4'-bpy) · 2H₂O (**I**) est caractéristique d'un composé de coordination *méso*- porphyrine pentacoordonné zinc (II) avec une bande Soret (bande B) à 430 nm et une bande Q dans la gamme 560–610 nm (figure 1) [13].



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig01.jpg)

Figure 1.

Spectre d'absorption UV-visible du [Zn (TFMPP) (4,4'-bpy)] · 2 (4,4'-bpy) · 2H₂O (**I**) enregistré dans le dichlorométhane à des concentrations d'environ 10⁻⁶ M.

La différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO), obtenue à partir des spectres UV-visible, définit l'énergie du gap optique (E_g). La valeur E_g a été calculée par la méthode du tracé de Tauc [25] en utilisant la relation

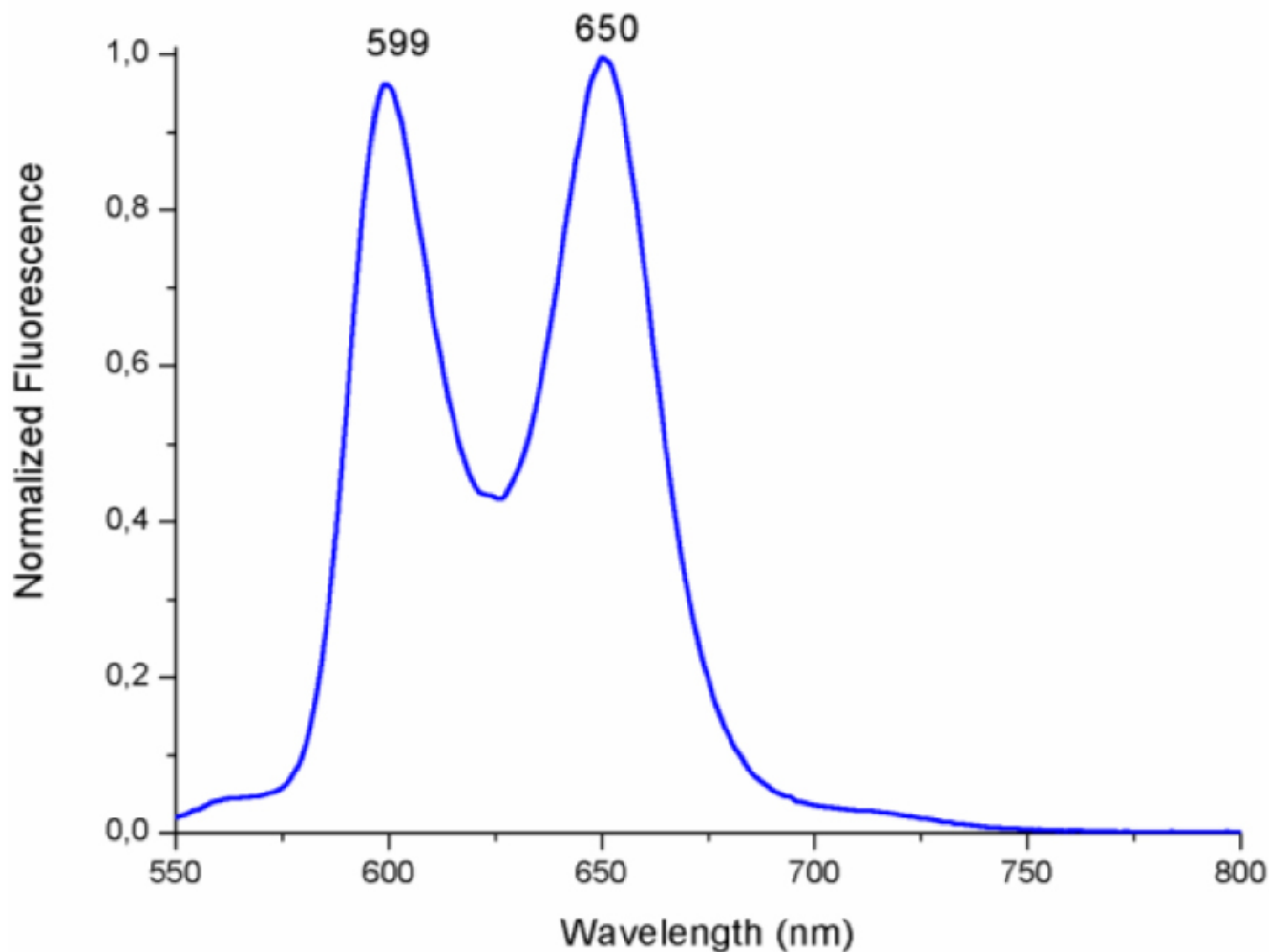
$$(\alpha h\nu)^2 = c(h\nu - E_g),$$

où α est le coefficient d'absorption du matériau, c est une constante et $h\nu$ est l'énergie photonique. La valeur E_g calculée pour (**I**) est de 1,95 eV, ce qui est normal pour une espèce de métalloporphyrine.

3.2. Spectroscopie de fluorescence

Les porphyrines et métalloporphyrines ont des propriétés photophysiques très intéressantes grâce à la conjugaison électronique du cycle aromatique. La figure 2 illustre les spectres de fluorescence de notre complexe de zinc synthétique enregistré dans du dichlorométhane à température ambiante. Suite à l'excitation laser ($\lambda_{exc} = 500$ nm) d'une solution de dichlorométhane de (**I**), un électron du HOMO est excité vers le LUMO, ce qui laisse un trou dans l'orbitale la plus élevée (HOMO). Ce trou peut être rempli par un transfert d'électrons intramoléculaire rapide. Ce phénomène fournit un mécanisme de désactivation non radiative de l'état excité. Ces résultats montrent que le complexe (**I**) peuvent être utilisées pour diverses applications optoélectroniques telles que les structures a priori à diodes électroluminescentes organiques (OLED) et photovoltaïques organiques (OPV).

Le spectre de fluorescence de (**I**) présente deux bandes d'émission: Q (0,0) et Q (0,1) avec des valeurs λ_{max} à 599 et 650 nm, respectivement.



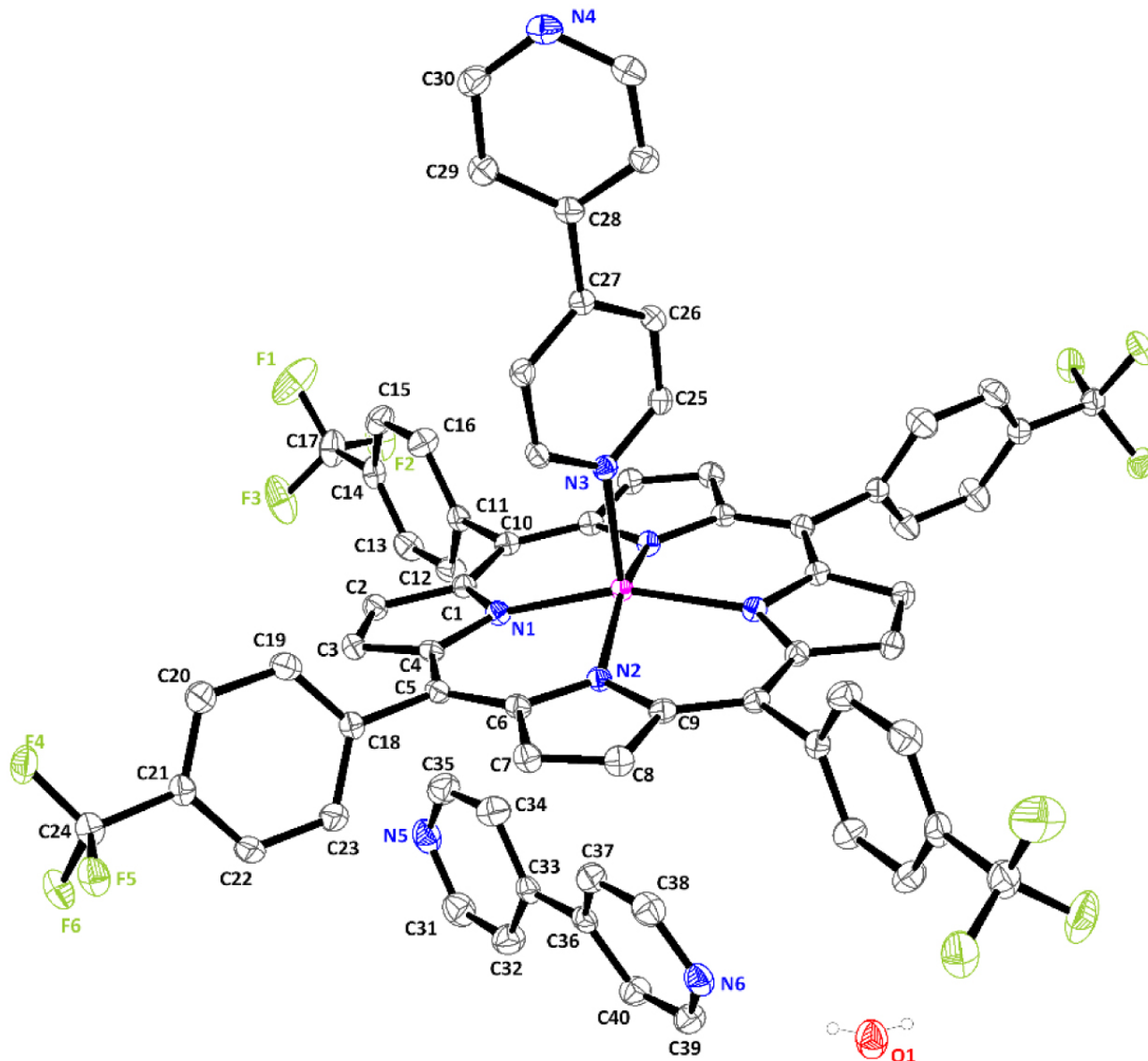
(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig02.jpg)

Figure 2.

Spectres de fluorescence normalisés du $[Zn(TFMPP)(4,4'-bipy)] \cdot 2(4,4'-bipy) \cdot 2H_2O$ (**I**) dans le dichlorométhane (concentration $\sim 10^{-6}$ M). La longueur d'onde d'excitation est de 500 nm.

3.3. Structure moléculaire aux rayons X

Le composé du titre cristallise dans le groupe spatial monoclinique avec le groupe spatial $C2/c$. L'unité asymétrique de (I) est constituée d'une demi-molécule de $[Zn(TFMP)(4,4'\text{-bipy})]$, d'une molécule de 4,4'-bipyridine libre et d'une molécule d'eau. La figure 3 est un diagramme ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) du complexe (I).



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig03.jpg)

Figure 3.

Diagramme ORTEP de $[Zn(TFMP)(4,4'\text{-bipy})] \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot H_2O$ avec le schéma de numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de déplacement sont dessinés au niveau de probabilité de 40%. Des atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

La géométrie de coordination autour du Zn (II) en (I) est pyramidale carrée, où les quatre atomes N-donneurs des anneaux pyrrole du TFPP porphyrinato occupent des positions équatoriales le long du noyau de porphyrine tandis qu'un atome N-donneur du 4,4'-bipyridine occupe la position axiale (figure 3). Une recherche dans la Cambridge Structural Database (CSD, version 5.40) [26] a montré que la majorité des structures rapportées des métalloporphyrines de zinc avec la 4,4'-bipyridine sont soit des dimères, soit des polymères et très peu sont à cinq coordonnées (tableau 2).

La distance entre le métal central Zn (II) et l'atome d'azote du ligand axial 4,4'-bipyridine (Zn – N (4,4'-bipy)) pour notre complexe (I) est de 2,1295 (18) Å, qui est légèrement plus courte que celle du dérivé TEBOP associé (Zn – N (4,4'-bipy) = 2,152 Å). Les valeurs de Zn – N (4,4'-bipy) pour les porphyrines de 4,4'-bipy zinc (II) rapportées se situent dans la plage (2,129–2,371) Å (tableau 2).

L'angle dièdre (ϕ) entre les deux groupes pyridyle du ligand axial 4,4'-bipyridine pour (I) est de $42,09^\circ$, ce qui se situe dans la plage ($0,0^\circ - 47^\circ$) pour le (4,4'- complexes bipy) -zinc (II) porphyrine. La distance équatoriale moyenne zinc-azote pyrrole ($Zn - N_p$) de (I), qui est de $2,080(2) \text{ \AA}$, se situe dans la plage de ($2,032-2,081$) \AA de la [Zn (Porph) (4,4') -bipy] (tableau 2).

La figure 4 représente le diagramme formel des noyaux porphyrinato de (I), montrant les déplacements de chaque atome du plan moyen des 24 atomes de l'ion macrocycle porphyrine en unités de $0,01 \text{ \AA}$. Le macrocycle de la porphyrine de notre dérivé 4,4'-bipy présente un *froissement* majeur, comme indiqué par les valeurs élevées du déplacement des atomes de *méso*-carbone au-dessus et au-dessous du plan moyen de la porphyrine et une déformation majeure de la *selle* (déplacements alternatifs des anneaux de pyrrole au-dessus et au-dessous du plan moyen de la porphyrine). De plus, le déplacement du métal central de zinc par rapport au plan moyen du noyau de porphyrine (P_c) est de $0,4231(5) \text{ \AA}$. Ce $Zn - P_c$ la distance est bien plus longue que celles des complexes de type *méso*-arylporphyrine [Zn (Porph) (4,4'-bipy)] (Porph = *méso*-arylporphyrine) mais plus courte que celle du [Zn (OEP) (4,4'-bipy)], où OEP est l' octaéthylporphyrinato à substitution β - pyrrole.

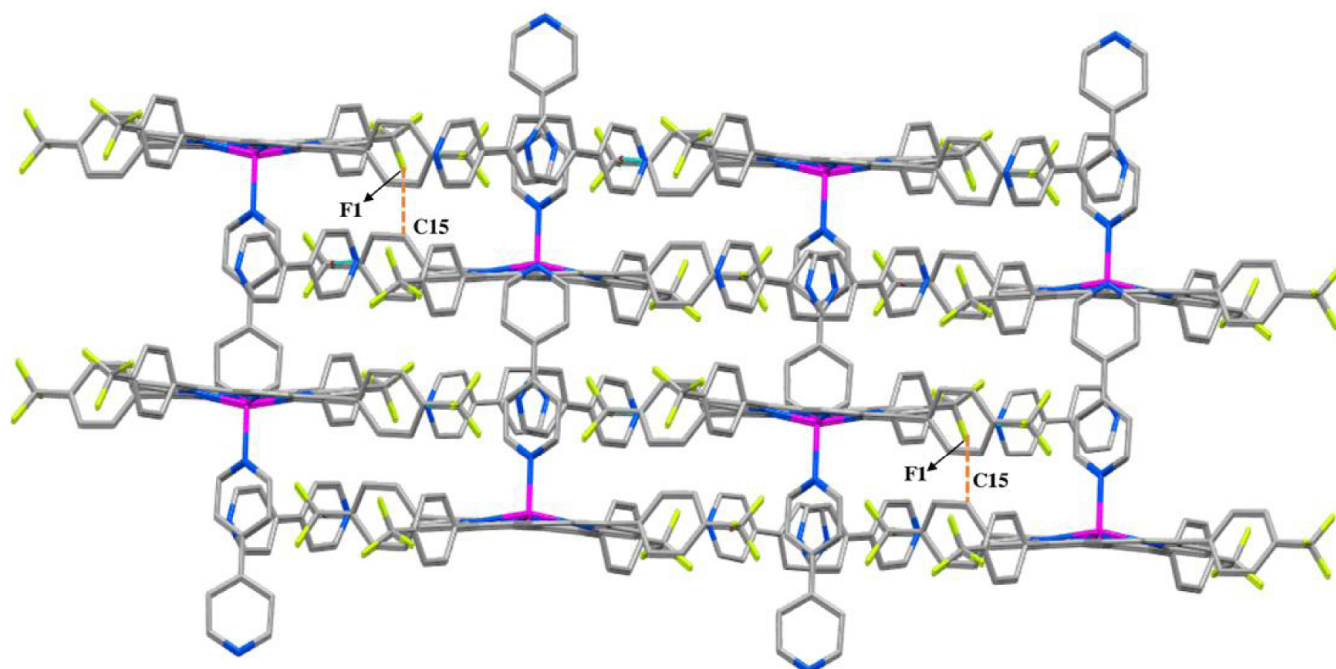


(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig04.jpg)

Figure 4.

Représentation schématique du macrocycle de la porphyrine du complexe [Zn (TFMPP) (4,4'-bipy)] montrant les déplacements de chaque atome du plan moyen à 24 atomes en unités de $0,01 \text{ \AA}$.

L'emballage cristallin de (I) est composé de paires de couches parallèles à l'axe c (figure 5). Au sein d'une paire de couches, les feuilletts bidimensionnels sont liés entre eux via de faibles interactions intermoléculaires de type $C - H \cdots F$ entre l'atome F1 d'un porphyrinato TFPP et l'hydrogène du carbone C15 d'un cycle phényle d'une porphyrine du second feuillet avec une distance $C15 - H \cdots F1$ de $3,231(2) \text{ \AA}$ (tableau supplémentaire 2).



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig05.jpg)

Figure 5.

Projection du réseau cristallin de (I) le long de l'axe c.

La couche bidimensionnelle est stabilisée via les interactions suivantes (figure 6) : (i) deux molécules libres de 4,4'-bipyridine sont liées entre elles par des $\pi - \pi$ faibles interactions entre les centres de deux cycles pyridyle à une distance $Cg \cdots Cg$ de 3,6771 (11) Å (tableau supplémentaire 3), (ii) les azotes N5 et N6 de deux paires des deux molécules libres de 4,4'-bipy sont H-lié à une molécule d'eau avec les interactions $O1 - H1O1 \cdots N5$ et $O1 - H2O1 \cdots N6$ à des distances de 2,984 (2) et 2,937 (2) Å, respectivement, (iii) l'atome d'oxygène O6 de la même molécule d'eau est impliqué dans une liaison H non conventionnelle faible avec l'hydrogène du carbone C26 d'un cycle phényl porphyrinato d'une molécule [Zn (TFPP) (4,4'-bipy)] voisine à une distance $C26 - H28 \cdots O6$ de 3,163 (2) Å, et (iv) le carbone C20 d'une phényl porphyrine et le centroïde $Cg1$ du pyrrole N1 / C1 - C4 sont impliqués dans une interaction intermoléculaire $C - H \cdots Cg$ à une distance $C20 - H20 \cdots Cg1$ de 3,638 (2) Å.

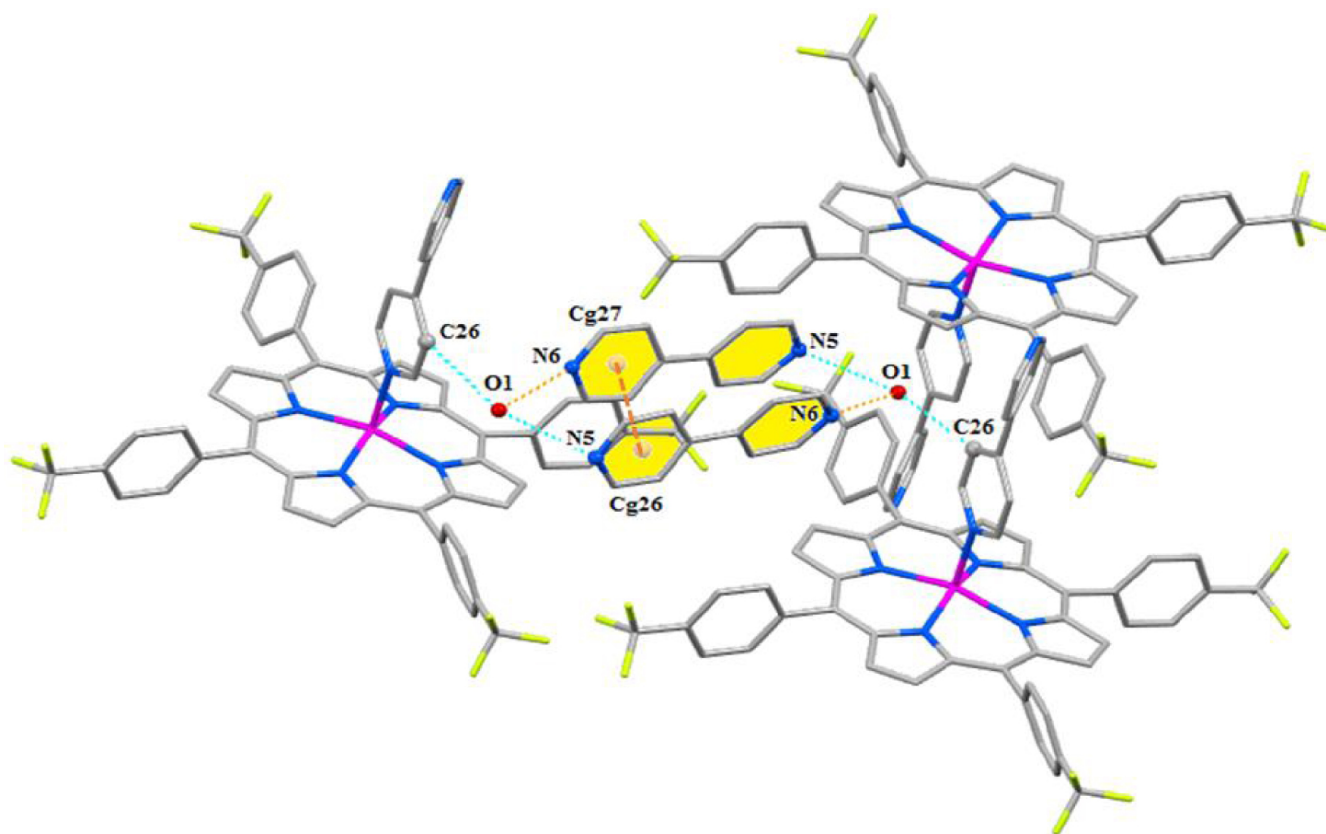
Table 2.

Longueurs de liaison (Å) et angles (°) sélectionnés pour plusieurs complexes porphyriniques et non porphyriniques de zinc (II)

Complexe	Zn - N _p ^a	Zn - N _L ^b	Zn - P _C ^c	ϕ ^d	Ref.
<i>Complexes de porphyrine de zinc (II)</i>					
[Zn ^{II} (TBPP) (pipz)] ^{e, f}	2.078(7)	2.078(7)	0.4365(4)	-	[27]
[Zn (TPBP) (dabco)] ^{e, g}	2.078(2)	2.185(2)	0.4324(5)	-	[27]
[{Zn (TPBP)} ₂ (μ -2-dabco)] ^{e, g}	2.075(4)	2.182(4)	0.4151(1)	-	[27]
[Zn (TPBP) (pyz) ₂] ^{e, h}	2.027(3)	2.459(5)	0.012(2)	-	[27]
<i>Complexes de zinc (II) 4,4'-bipyridine porphyrine</i>					
[{Zn (TPP)} ₂ (μ -2-4,4'-bpy)] ⁱ	2.081(2), 2.065(1)	2.169(6), 2.270(7)	0.327, 0.286	46.86	[28]
[{Zn (TPP)} ₃ (μ -2-4,4'-bpy)] ₂ ⁱ	2.049(8), 2.058	2.185(8), 2.490	-	21.63 23.61	[28]
[{Zn (TOHPP)} ₂ (μ -2-4,4'-bpy)] ^k	2.032, 2.097	2.134, 2.144	0.306, 0.308	3.05	[29]
[{Zn (OEP)} ₂ (μ -2-4,4'-bpy)] ^l	2.080(3)	2.173(4)	0.517	0.0	[30]
[{Zn (TPBP)} ₂ (μ -2-4,4'-bpy)] ^e	2.063(6)	2.178(6)	0.329(2)	0.0	[13]
[Zn (TFMPP) (4,4'-bipy)]	2.080(2)	2.1295(18)	0.4231(5)	42.09	tw

^a : Zn - N_p = distance moyenne équatoriale M - N_{pyrrole}, ^b : Zn - N_L = distance entre Zn (II) et l'atome d'azote du ligand N-donneur, ^c : Zn - P_C = distance entre Zn (II) et le plan moyen à 24 atomes, ^d : ϕ = angle dièdre entre les deux groupes pyridyle du ligand axial 4,4'-bipy, ^e : pipz = ligand pipérazine, ^f : TBPP = *méso*- tétrakis- [4- (benzoyloxy)

phényl] porphyrinato, ^g : dabco = ligand 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane, ^h : pyz = ligand pyrazine, ⁱ : TPP = *méso*-tétraphénylporphyrinato, ^k : TOHPP = *méso* -tétrakis (4-hydroxyphényl) porphyrinato, ^l : OEP = octaéthylporphyrinato.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig06.jpg)

Figure 6.

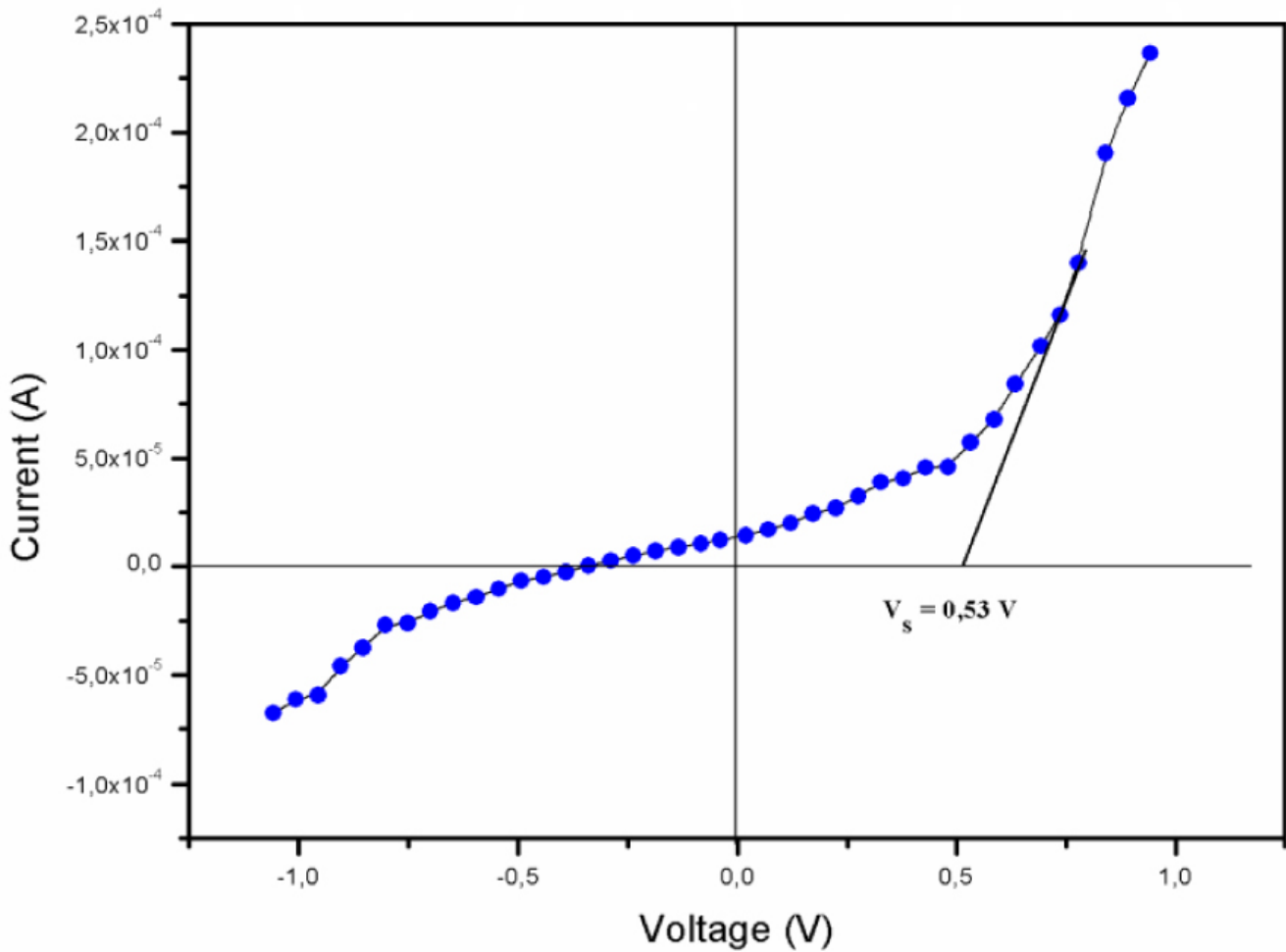
Emballage montrant les interactions intermoléculaires dans une couche de (I).

4. Étude électronique

Dans cette étude, les dispositifs sont constitués d'une couche active composée du complexe de porphyrine (I) situé entre le verre enduit d'ITO et le contact en aluminium. Afin d'assurer une bonne qualité de la surface du film, une image AFM a été enregistrée, affichant un film mince uniforme avec une très bonne structure en couches (1,98 nm).

Le Complexe (I) possède des propriétés électroniques importantes et une énergie d'intervalle optique de l'ordre de celle des semi-conducteurs. Les mesures *I - V* ont été effectuées entre -1 et 1 V à l'aide de l'unité de mesure Keithley 236 et les mesures d'impédance ont été effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance (Hewlett Packard 4192ALF). La caractérisation électronique de la structure de la diode est un moyen important de fournir des informations utiles sur les propriétés de transport dans les matériaux organiques.

La figure 7 affiche la courbe *I - V* mesurée à température ambiante pour ITO / P i / Al (P i = [Zn (TFMPP) (4,4'-bipy)] · 2 (4,4'-bipy) · 2H₂O, qui présente un comportement typique de celui de la diode de polarisation directe et inverse. La valeur de la tension de seuil est d'environ 0,53 V.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig07.jpg)

Figure 7.

($I - V$) caractéristiques du système ITO / [Zn (TFMPP) (4,4'-bipy)] · 2 (4,4'-bipy) · 2H₂O / Al.

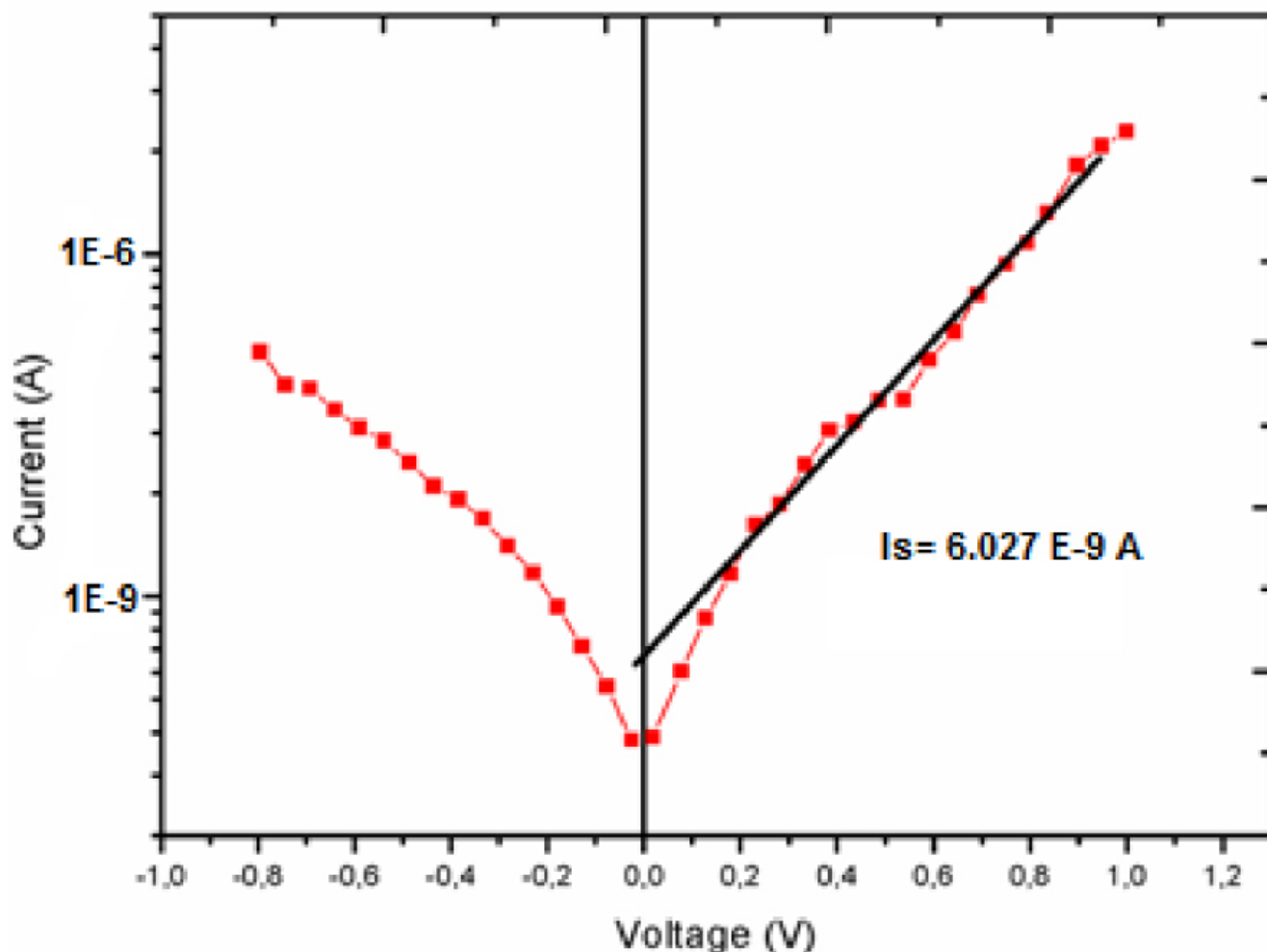
Selon la forme de la courbe $I - V$, il existe deux régimes différents en fonction de la tension. Dans le premier régime, pour des tensions élevées, la courbe électronique $I - V$ présente une caractéristique asymétrique, qui pourrait résulter de la manière d'injection des électrons et des trous dans les barrières. Cela est dû à la différence entre les fonctions de travail de la cathode et de l'anode. Dans le second régime, pour les basses tensions, la courbe $I - V$ présente une caractéristique symétrique, qui peut s'expliquer par l'état localisé avec des défauts induisant des états d'intervalle localisés.

Afin de calculer la hauteur de la barrière et les valeurs de courant de saturation, la courbe $I - V$ est présentée sur une échelle semi-logarithmique. Comme le montre la figure 8, le comportement du courant en fonction du potentiel est sensible à la présence de la résistance série R_s liée aux fils et aux contacts, à la résistance de shunt R_{sh} et aux états de l'interface. La hauteur effective de la barrière Φ_b et le courant de saturation I_s sont calculés à l'aide de l'équation (1) [32]:

$$\Phi_b = \frac{K \cdot T}{q} \ln \left(\frac{S \cdot A^* \cdot T^2}{I_s} \right). \quad (1)$$

Ici K est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), A^* est la constante effective de Richardson ($120 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$), T est la température ambiante et q fait référence à la charge électronique.

De cette enquête, nous concluons que le système contenant le complexe [Zn (TFMPP) (4,4'-bipy)] · 2 (4,4'-bipy) · 2H₂O présente une hauteur de barrière de 1,2533 V et une saturation courant (I_s) de $6,027 \times 10^{-9} \text{ A}$ (figure 8 et tableau 3).



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig08.jpg)

Figure 8.

Courbes courant-tension de [ITO / ZnPi / Al] (P i = (I)) en représentation semi-logarithmique.

Table 3.

Paramètres électriques du système [TiO / Pi / Al]

Complexe	I_{de} (I/A)	ϕ_b (V)
[Zn (TFMPP) (4,4'-bipy)] · 2 (4,4'-bipy) · 2H ₂ O	6.027×10^{-9}	1.2533

Sur la base de ces résultats et en comparaison avec ceux du complexe d'espèces apparentées [Zn^{II} (TFMPP) (HMTA)], nous notons que notre complexe (I) a une hauteur de barrière ϕ_b élevée par rapport au dérivé zinc-HMTA associé. Ceci est très probablement dû au ligand aromatique 4,4'-bpy pour (I), qui peut empêcher la distribution de la charge contrairement au cas des espèces apparentées contenant le ligand non aromatique HMTA.

Il en est de même pour le courant de saturation $6,027 \times 10^{-9}$ pour notre dérivé zinc (II) -4,4'-bipy, qui est très faible par rapport à celui du complexe [Zn^{II} (TFMPP) (HMTA)] apparenté dont la valeur est égale à $6,57 \times 10^{-6}$. Ces résultats montrent que la nature du ligand axial joue un rôle très important dans les propriétés optoélectroniques de ce type de composé porphyrine.

La variation de I en fonction de V a été représentée dans un graphique log-log pour mieux étudier le mécanisme de conductance électrique à travers la jonction (Figure 9).

Pour le complexe (I), comme le montre cette figure, il existe différentes régions où le courant varie en fonction du potentiel selon la relation $I \approx V^m$, où m représente la pente pour chaque région et fournit des informations sur le type de mécanisme de conduction.

La valeur de la pente est proche de l'unité à basse tension définissant la région ohmique. Dans cette région, la présence d'une petite quantité de barrière d'interface empêche l'injection de charge. Dans ce cas, la densité des supports de charge excités thermiquement est insuffisante et les niveaux de piège sont vides [32]. La densité de courant est donnée par l'équation (2):

$$J_{\Omega} = q \cdot p_o \cdot \mu \cdot \frac{V}{d}. \quad (2)$$

Ici q est la charge électronique, μ est la mobilité de charge, p_o est la densité des porteurs libres, d est l'épaisseur du film et V est la tension appliquée.

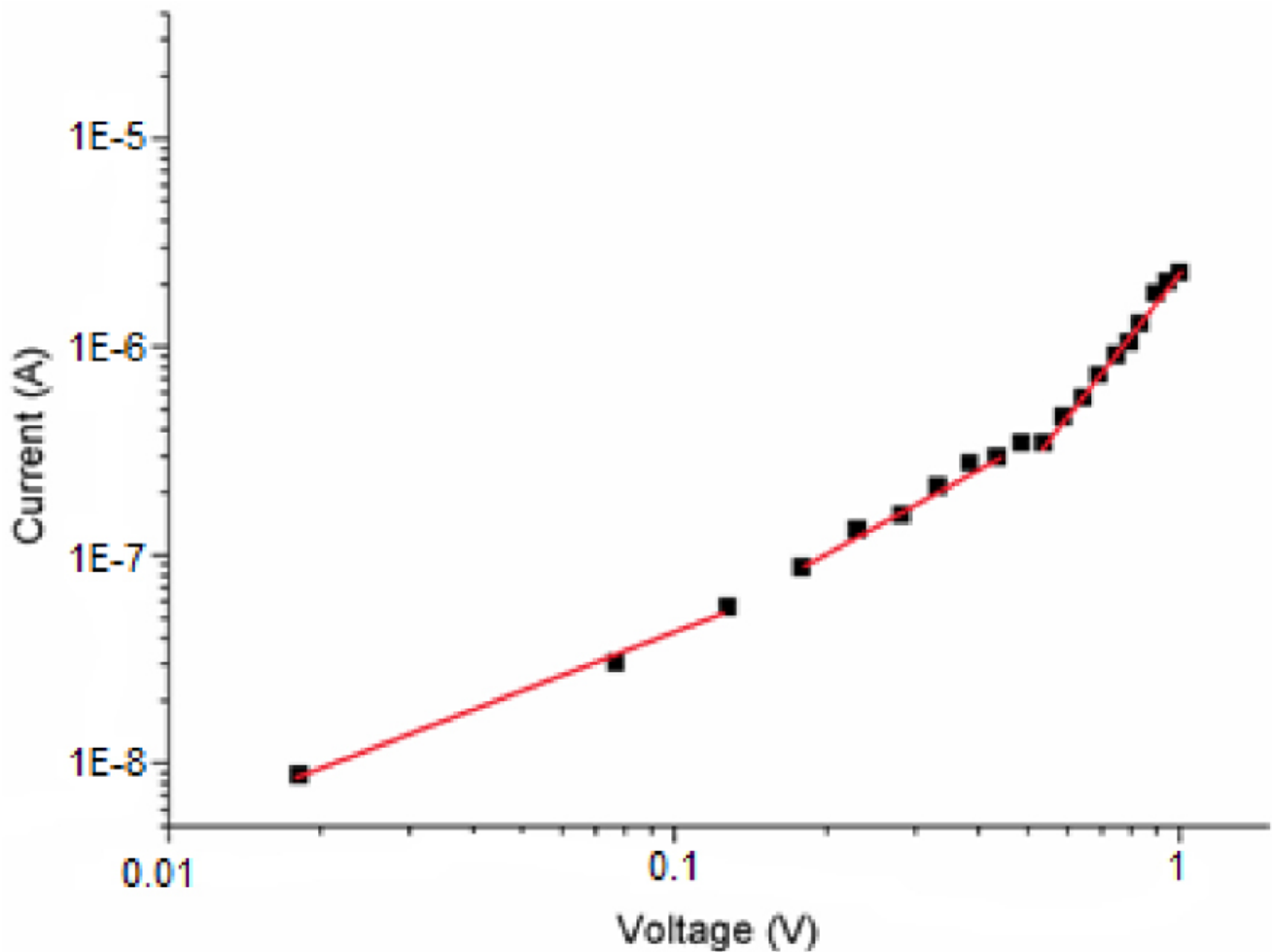
La valeur de la pente est d'environ 1,6 à moyenne tension dans le cas de notre complexe de porphyrine de zinc, où la tension suit la dépendance de la loi de puissance ($I - V$), qui est liée au mécanisme de courant limité de charge d'espace (SCLC). De plus, la densité des charges injectées à partir des électrodes augmente. Puisque la tension appliquée passe par la tension de transition $V = 0,53$ V, la densité des charges injectées dominera la capacité de transport du [Zn (TFMPP) (4,4'-bipy)] · (4,4'-bipy) Couche · 2H₂O. Dans ce régime, la densité de courant varie selon l'équation (3):

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon \cdot \mu_{\text{eff}} \cdot \frac{V^2}{d^3}. \quad (3)$$

Ici ε est la permittivité du matériau (supposée égale à $4\varepsilon_o$, où ε_o est la permittivité du vide) et μ_{eff} est la mobilité effective des porteurs égale à $\theta\mu \cdot \theta$, qui est la fraction de charge libre avec $\theta = p / (p + p_t)$. Les paramètres p et p_t représentent respectivement les densités de porteurs de charge libres et piégés; d est l'épaisseur du film et V est la tension appliquée.

Selon le modèle SCLC (3), μ_{eff} pour le film contenant le complexe (**I**) a été calculé avec une valeur de $0,45 (10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs})$. Ce résultat est comparable à la valeur de la littérature d'environ $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ pour les espèces de type *p* 2,7-distyrylcarbazole [33 , 34 , 35]. Pour les tensions élevées, nous avons observé la troisième région linéaire, où la valeur de pente de *mest* 2,7, qui représente la région de courant de limitation de charge piégée (TCLC), où les distributions de piège varient de façon exponentielle. Dans ce cas, les niveaux de piégeage affecteront la transition du mécanisme SCLC au mécanisme TCLC. Cette transition se produit lorsque la densité de porteurs injectés dépasse la densité de porteurs libres.

Comme le montre la figure 9 , nous avons noté que la forme de la courbe et les valeurs de courant I en tant que fonctions des valeurs de tension V sont très différentes de celles des espèces Zn (II) -HMTA apparentées [6]. De plus, cette dernière espèce présente de meilleures propriétés optoélectroniques que celles de notre dérivé de Zn (II) -4,4'-bpy.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig09.jpg)

Figure 9.

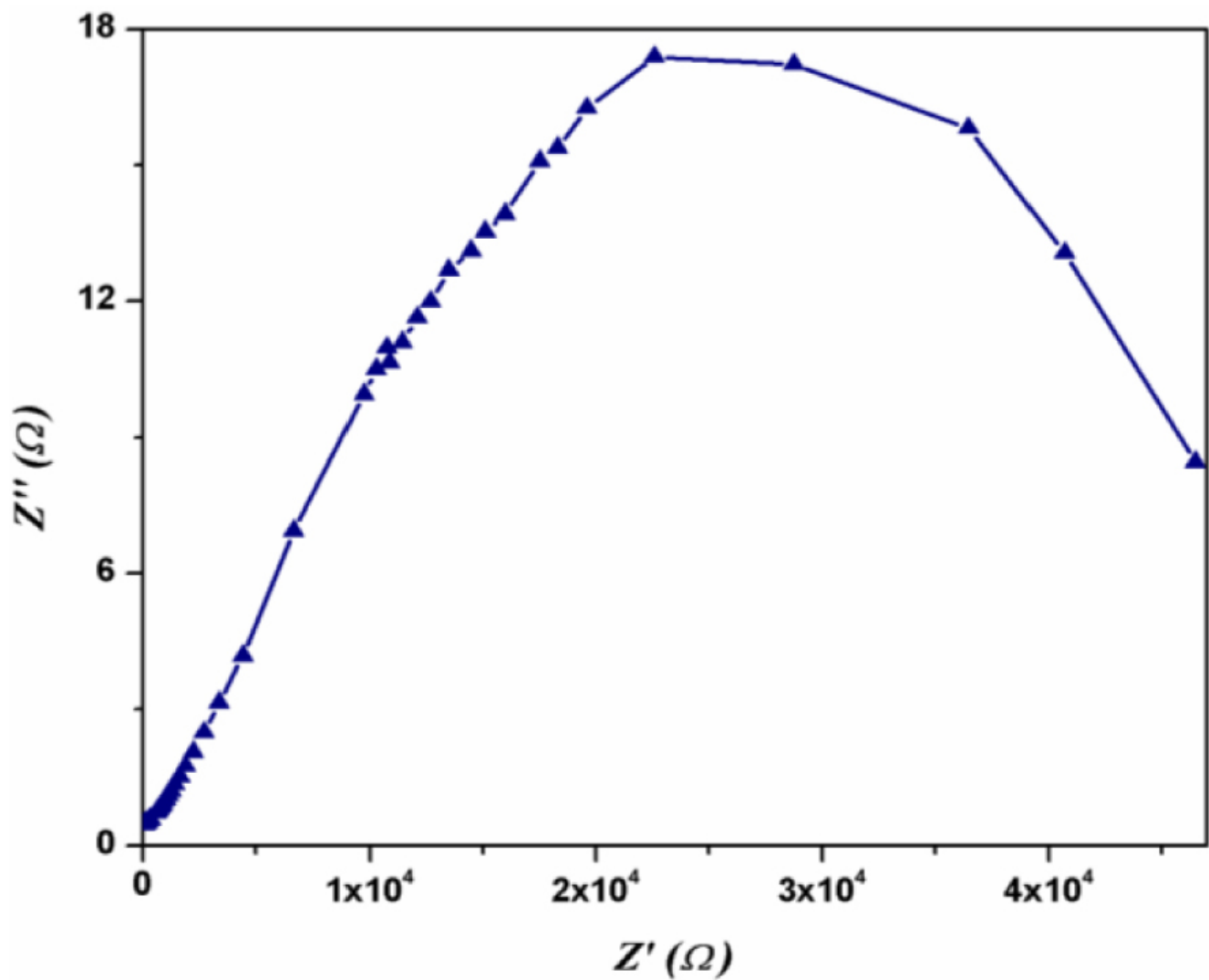
Courbe log - log $I - V$ pour le dispositif [TiO / P i / Al] (Pi = (I)).

4.1. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance complexe est un outil puissant pour étudier les propriétés diélectriques des matériaux [36 , 37 , 38]. L'impédance complexe $Z(\omega)$ est divisée en deux parties: la partie réelle ($\text{Re}(Z) = Z'$) et sa partie imaginaire ($\text{Im}(Z) = Z''$). L'impédance $Z(\omega)$ du système [TiO / Pi / Al] (Pi = complexe (I)) peut être définie en fonction de la fréquence selon l'équation (4):

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) = Z'(\omega) + jZ''(\omega). \quad (4)$$

Le tracé de Nyquist du film [TiO / Pi / Al] contenant le film [Zn (TFMPP) (4,4'-bipy)] · 2 (4,4'-bipy) · 2H₂O apparaît comme un demi-cercle. Cette réponse indique le caractère homogène de l'interface électrode-organique. La réponse haute fréquence peut contenir des indices sur les éléments de résistance de transport et en série ainsi que sur les contributions diélectriques (figure 10).



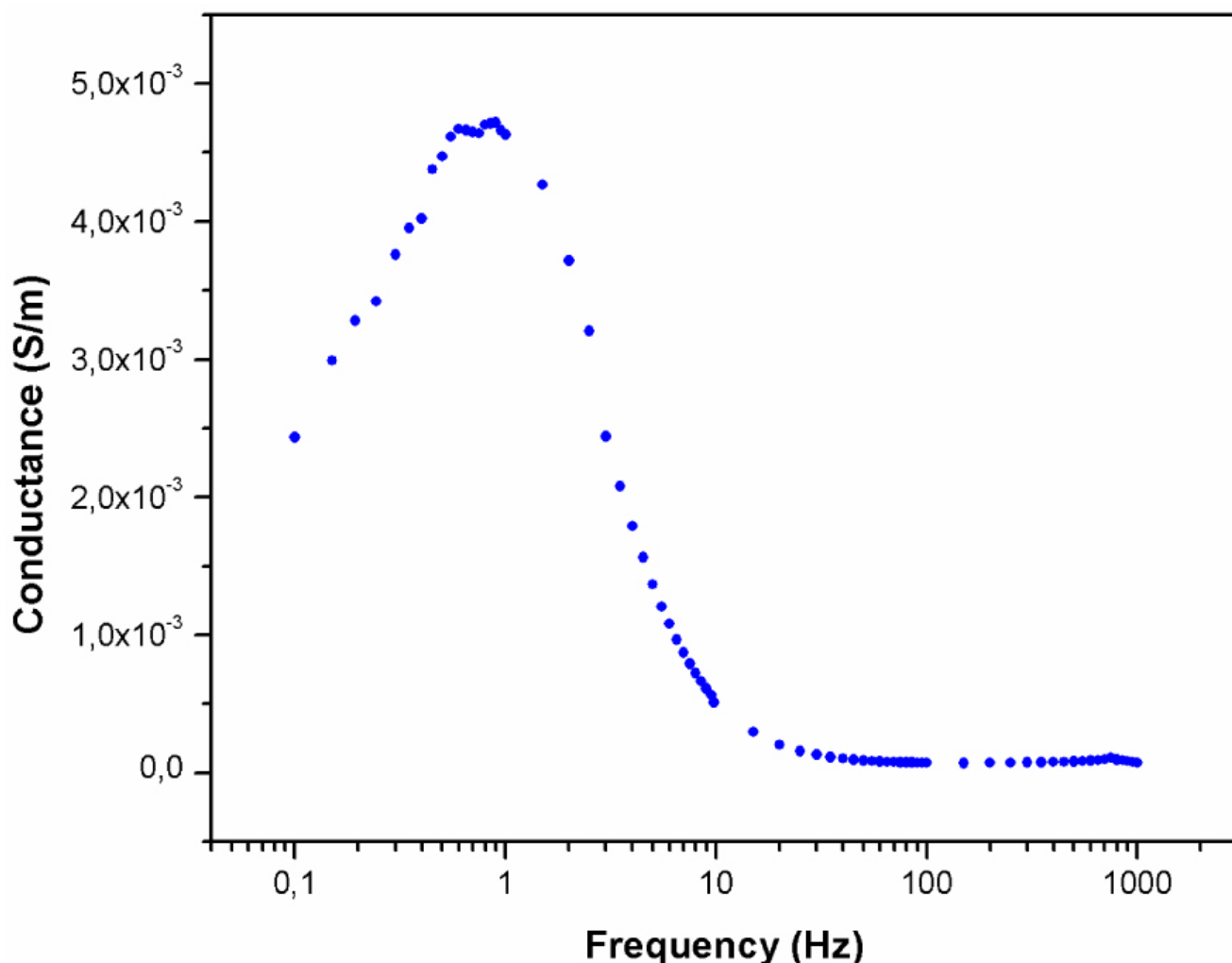
(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig10.jpg)

Figure 10.

Graphique de Nyquist du périphérique [TiO / Pi / Al].

4.2. Conductance

La courbe de conductance montre deux pics aux basses et hautes fréquences (Figure 11). La conductance du complexe (I) à basse fréquence est de $4,7 \times 10^{-3}$ S / m. À basse fréquence, la conductance dépend fortement de la fréquence, qui est caractéristique d'un système désordonné. Cependant, à haute fréquence, la conductance tend vers zéro, là où les dipôles ignorent la fréquence. Le passage des régions dépendantes de la fréquence aux régions indépendantes de la fréquence est lié au mécanisme de transport de sauts car les dipôles seront orientés avec le champ appliqué, conduisant à une augmentation du saut de charge.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_403_0/jpg/src/tex/figures/fig11.jpg)

Figure 11.

Courbe de conductance du dispositif [TiO / Pi / Al].

5. Conclusion

En conclusion, nous rapportons la synthèse d'un nouveau matériau basé sur l'espèce porphyrine, qui est caractérisée par UV-visible, spectroscopie de fluorescence et structure moléculaire aux rayons X. A partir de la valeur d'énergie de l'entrefer optique calculée, il est clair que ce matériau peut être utilisé dans des structures de diodes électroluminescentes organiques. Pour étudier les caractéristiques de transport de la structure de la diode [ITO / P i / Al] (P i = complexe (I)), des mesures de courant-tension et d'impédance électrique ont été effectuées. La comparaison des valeurs de paramètres électroniques obtenues dans le cas de notre dérivé Zn-4,4'-bpy avec celles du dérivé déjà connu Zn-HMTA (hexaméthylènetétramine) avec le même *méso*-tétratrifluorométhylphénylporphyrine montre une nette différence entre ces valeurs, ce qui indique clairement que les propriétés optoélectroniques des complexes de zinc (II) porphyrine ne dépendent pas de la nature de la *méso*-arylporphyrine mais plutôt de la nature du ligand axial coordonné au zinc (II).

Bibliographie

- [1] H. Imahori; S. Hayashi; H. Hayashi; A. Oguro; S. Eu; T. Umeyama; Y. Matano **J. Phys. Chem. C** Volume 113 (2009), pp. 18406-18411
- [2] M. Speck; H. Kurreck; M.-O. Senge **Eur. J. Org. Chem.** (2000), pp. 2303-2314
- [3] C.-L. Mai; W.-K. Huang; H.-P. Lu; C.-W. Lee; C.-L. Chiu; Y.-R. Liang; W.-G. Eric Diau; C.-Y. Yeh **Chem. Comm.** Volume 46 (2010), pp. 809-811
- [4] V. Srinivasan; N. Pavithra; S. Anandan; M. Jaccob; A. **Kathiravan J. M. Struct.** Volume 1134 (2017), p. 112-120
- [5] A.-W. Nevin; GA Chamberlain **J. Appl. Phys.** Volume 69 (1991), pp. 4324-4332

- [6] J. Brahmi; S. Nasri; H. Saidi; H. Nasri; K. Aouadi **Chem. Sélectionner**. Volume 4 (2019), p. 1350-1359
- [7] Y. Ding; WH Zhu; Y. Xie **Chem. Rev.** Volume 117 (2017), pp. 2203-2256
- [8] D. Khusnutdinova; AM Beiler; BL Wadsworth; SI Jacob; GF Moore **Chem. Sci.** Volume 8 (2017), pp. 253-258
- [9] F. C. Gong; D. X. Wu; Z. Cao; X. C. He **Biosens. Bioelectron.** Volume 22 (2006), pp. 423-428
- [10] R. Paolesse; S. Nardis; D. Monti; M. Stefanelli; CD Noël **Chem. Tour.** Volume 117 (2017), p. 2517-2583
- [11] Z. Denden; K. Ezzayani; E. Saint-Aman; F. Loiseau; S. Najmudin; C. Bonifácio; J.-C. Daran; H. Nasri **Eur. J. Inorg. Chem.** (2015), pp. 2596-2610
- [12] Z. Denden; W. Harhour; L. Ben Haj Hassen; Y. Rousselin; E. Saint-Aman; H. Nasri **J. Mol. Struct.** Volume 1133 (2017), p. 472-478
- [13] S. Nasri; I. Zahou; I. Turowska-Tyrk; T. Roisnel; F. Loiseau; E. Saint-Amant; H. Nasri **Eur. J. Inorg. Chem.** (2016), pp. 5004-5019
- [14] R. Soury; M. Jabli; TA Saleh; WS Abdul-Hassand; E. Saint-Amand; F. Loiseaud; C. Philouze; A. Bujacz; H. Nasri **J. Mol. Liq.** Volume 264 (2018), p. 134-142
- [15] R. Soury; M. Jabli; TA Saleh; WS Abdul-Hassan; E. Saint-Aman; F. Loiseau; C. Philouze; H. Nasri **RSC Adv.** Volume 8 (2018), p. 20143-20156
- [16] J. Brahmi; S. Nasri; H. Saidi; H. Nasri; K. Aouadi **Chem. Sélectionnez** Volume 4 (2019), pp. 1350-1359
- [17] A. D. Adler; F. R. Longo; J. D. Finarelli; J. Goldmacher; J. Assour; L. J. Korsakoff **Org. Chem.** Volume 32 (1967), p. 476-476
- [18] SG DiMugno; RA Williams; MJ Therien **J. Org. Chem.** Volume 59 (1994), pp. 6943-6948
- [19] JL Hoard; KM Smith **Porphyrins and Metalloporphyrins**, Elsevier, Amsterdam, 1975
- [20] Agilent **CRYSTALIS PRO, version 1.171.37.33c**, Agilent Technologies, Wrocław, Pologne, 2014
- [21] A. Altomare; G. Casaciarano; C. Giacovazzo; A. Guagliardi; MC Burla; G. Polidori; M. Camalli **J. Appl. Crystallogr.** Volume 27 (1994), pp. 435-441
- [22] GM Sheldrick **Acta Crystallogr. C** Volume 71 (2015), p. 3-8
- [23] M. Nardelli **J. Appl. Crystallogr.** Volume 32 (1999), pp. 563-571
- [24] CC Ong; V. McKee; GA Rodley **Inorg. Chim. Acta** Volume 123 (1986), p. L11-L14
- [25] J. Tauc **Mater. Res. Taureau.** Volume 3 (1968), p. 37-46
- [26] CR Groom; IJ Bruno; MP Lightfoot; SC Ward **Acta Crystallogr. B** Volume 72 (2016), pp. 171-179
- [27] S. Nasri; K. Ezzayani; I. Turowska-Tyrk; T. Roisnel; H. Nasri **Acta Crystallogr.** Volume E72 (2016), pp. 937-942
- [28] AD Shukla; PC Dave; E. Suresh; A. Das; P. Dastidar **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** (2000), pp. 4459-4463
- [29] Y. Diskin-Posner; GK Patra; I. Goldberg **Chem. Commun.** (2002), p. 1420-1421
- [30] DV Konarev; SS Khasanov; Yu. L. Slovokhotov; G. Saito; RN Lyubovskaya **Cryst. Eng. Comm.** Volume 10 (2008), pp. 48-53
- [31] S. Hamza; A. Walid; A. Bouazizi; B. R. Herrero; S. Faouzi **Mater. Res. Express** Volume 4 (2017), pp. 18051-18058
- [32] Z. Çaldıran; AR Deniz; S. Aydoğan; A. Yesildag; D. **Microstruct super- réseaux** Ekinci . Volume 56 (2013), p. 45-54
- [33] A. Jebnoui; M. Chemli; P. Lévêque; S. Fall; M. Majdoub; N. Leclerc **Org. Electron.** Volume 56 (2018), pp. 96-110
- [34] CA Amorim; MR Cavallari; G. Santos; FJ Fonseca; AM Andrade; S. Mergulhão **J. Non-Cryst. Solides** Volume 358 (2012), pp. 484-491
- [35] S. Hamza; D. Neje; A. Walid; B. Abdelaziz; B. Taoufik; M. Regis **Superlattices Microstruct.** Volume 120 (2018), p. 193-198
- [36] S. Hajra; M. Sahu; V. Purohit; RNP Choudhary **Helyon.** Volume 5 (2019), p. 1-7

[37] CY Hao; ZF Gu; G. Cheng; L. Li; JW Zhang; JG Song; YF Yan; MH Jiang **Mater. Élire.** Volume 28 (2017), pp. 18357-18365

[38] CH Sameera Devi; MB Suresh; GS Kumar; G. Prasad **J. Adv. Dielectr.** (2012), pp. 1-12



(<http://www.centre-mersenne.org>)



(<https://www.academie-sciences.fr>)



Mathdoc

(<http://www.mathdoc.fr>)

ISSN: 1631-0748 - e-ISSN: 1878-1543

© 2019-2020 Centre Mersenne (<http://www.centre-mersenne.org>) , l'Académie des Sciences (/chimie/) , et les auteurs