
PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

8.4

PROPRIETES ELECTRIQUES
DES CRISTAUX MOLECULAIRES

par

André BARRAUD

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA - R - 3548

1968

Ba

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N.-SACLAY B.P. n°2, 91-GIF-sur-YVETTE-France

CEA-R-3548 - BARRAUD André

PROPRIETES ELECTRIQUES DES CRISTAUX
MOLECULAIRES

Sommaire. - Cette étude bibliographique résume les propriétés électriques des cristaux moléculaires : structure des cristaux moléculaires, mécanismes de transport et d'excitation des porteurs de charge et différences avec les semi-conducteurs minéraux. Les principaux résultats sur la conductibilité électrique des cristaux moléculaires les plus étudiés y sont exposés, ainsi que les propriétés optiques et photoélectriques de ces cristaux.

Enfin les différents types de mesures électriques utilisées sont passées en revue ainsi que les limites de chaque méthode.

1968

22 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R-3548 - BARRAUD André

ELECTRICAL PROPERTIES OF MOLECULAR
CRYSTALS

Summary. - This literature survey summarizes the electrical properties of molecular crystals : molecular crystal structure, transport and excitation mechanisms of charge-carriers, and differences compared to inorganic semi-conductors. The main results concerning the electrical conductivity of the most-studied molecular crystals are presented, together with the optical and photo-electrical properties of these crystals.

Finally the different types of electrical measurements used are reviewed, as well as the limits of each method.

1968

22 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7^e.

PLAN DE CLASSIFICATION

- | | |
|---|--|
| <p>1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS</p> <p>2. BIOLOGIE ET MEDECINE</p> <p>2. 1 Biologie générale
2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie
2. 3 Médecine du travail
2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie
2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine</p> <p>3. CHIMIE</p> <p>3. 1 Chimie générale
3. 2 Chimie analytique
3. 3 Procédés de séparation
3. 4 Radiochimie</p> <p>4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE</p> <p>5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE</p> <p>6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX</p> <p>6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux
6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux
6. 3 Corrosion</p> <p>7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS</p> <p>7. 1 Neutronique et physique des réacteurs
7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité
7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs</p> | <p>8. PHYSIQUE</p> <p>8. 1 Accélérateurs
8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements
8. 3 Physique des plasmas
8. 4 Physique des états condensés de la matière
8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie
8. 6 Physique nucléaire
8. 7 Electronique quantique, lasers</p> <p>9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES</p> <p>10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS</p> <p>10. 1 Protection sanitaire
10. 2 Contrôle des rayonnements
10. 3 Traitement des effluents</p> <p>11. SEPARATION DES ISOTOPES</p> <p>12. TECHNIQUES</p> <p>12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide
12. 2 Techniques des températures extrêmes
12. 3 Mécanique et outillage</p> <p>13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE</p> <p>13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines
13. 2 Etudes économiques, programmes
13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)</p> |
|---|--|

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2 200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

The C.E.A. reports starting with n° 2 200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

- Rapport CEA-R-3548 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Département d'Electronique Générale
Service d'Electronique des Réacteurs

PROPRIETES ELECTRIQUES DES CRISTAUX MOLECULAIRES

par

André BARRAUD

- Septembre 1968 -

TABLE DES MATIERES

	Pages
A - HISTORIQUE	3
B - THEORIE	3
I - Difficulté d'application de la théorie des bandes aux cristaux moléculaires	3
1) Structure des cristaux moléculaires	3
2) Relation entre cristal et molécule. Aspect général	3
3) Electrons σ . Electrons π	4
4) Distance intermoléculaire	4
5) Limites d'application de la théorie des bandes	4
II - Modèle de conduction par effet tunnel	5
1) Mécanisme	5
2) Application aux cristaux moléculaires à structure conjuguée	5
3) Application aux cristaux contenant des radicaux libres	6
III - Modèle de conduction par sauts (hopping)	6
1) Mécanisme	6
2) Domaine de validité	6
C - PRINCIPAUX RESULTATS	7
I - Conductibilité électrique	7
1) Remarques générales	7
2) Cristaux moléculaires à structure conjuguée	8
3) Complexes compensés	8
4) Radicaux libres	8
II - Propriétés optiques	8
1) Spectres d'absorption	8
2) Fluorescence et phosphorescence	9
3) Photoconductivité	9

III - Propriétés diélectriques	9
1) Ferroélectricité	9
2) Piézoélectricité	10
3) Electrets	10
D - METHODES DE MESURES ET DE PURIFICATION	10
I - Méthodes de mesures appliquées aux cristaux moléculaires	10
1) Mesures de résistivité	10
2) Effet Hall	10
3) Stimulation thermique de courant	10
4) Résonance paramagnétique électronique	10
5) Effet Dember	11
6) Effet thermoélectrique	11
II - Préparation et purification	11
1) Préparation et purification	11
2) Méthodes de purification	11
E - CONCLUSION	12

A - HISTORIQUE

L'étude des propriétés électriques des premiers cristaux moléculaires remonte au début du siècle : la photoconductivité dans l'anthracène solide a été découverte par POCCHETTI-NO [1] en 1906. Plus tard, KOENIGSBERG et SCHILLING [2] ont montré l'existence d'une conductivité faible, mais mesurable dans l'anthracène même en l'absence de lumière. Ce n'est qu'après la seconde guerre mondiale que l'étude des propriétés électriques des cristaux organiques s'est développée. En 1948, ELEY [3] et VARTANYAN ont montré que la conductivité de certaines phtalocyanines varie exponentiellement avec la température, comme dans les semi-conducteurs minéraux. L'intérêt suscité par ces résultats est à l'origine des études systématiques entreprises depuis lors par METTE et PICK [5] et par INOKUCHI [6] sur l'anthracène, par PICK et WISSMAN [7] sur le naphthalène, et par beaucoup d'autres équipes depuis.

B - THEORIE

I - Difficultés d'application de la théorie des bandes aux cristaux moléculaires

1) Structure des cristaux moléculaires

La structure des cristaux moléculaires est maintenant bien connue. Dès 1921, BRAGG [71] a déterminé par diffraction de rayons X les éléments de la structure des cristaux moléculaires les plus simples : naphthalène, anthracène, etc ... Depuis, on connaît l'orientation des différentes molécules dans la maille cristalline pour de nombreux cristaux organiques, et on sait tracer, à partir des spectres de diffraction de rayons X, la densité électronique dans tout l'espace de la maille élémentaire et de la molécule [72].

La figure 1 en donne un exemple pour le naphthalène et l'anthracène. On peut ainsi prévoir les directions privilégiées de conduction, et l'anisotropie des propriétés électriques et mécaniques.

2) Relation entre cristal et molécule. Aspect général

Un cristal moléculaire est donc un empilement géométrique de molécules organi-

ques, tout comme un monocristal minéral est un empilement d'atomes élémentaires. On doit donc s'attendre à retrouver, quand on passe de la molécule au cristal moléculaire, les mêmes types de modifications que celles qu'on rencontre quand on passe de l'atome au cristal inorganique. En particulier, on doit s'attendre à voir s'élargir, sous l'effet des molécules voisines, les niveaux d'énergie des différents électrons de la molécule, et à voir se former, grâce à la régularité du cristal, de véritables bandes d'énergies permises dans le cristal [8]. Malheureusement, l'analogie avec les semi-conducteurs minéraux est loin d'être aussi simple.

3) Electrons σ . Electrons π .

Tout d'abord les liaisons, en chimie organique, sont en général des liaisons covalentes, et l'énergie de liaison, dans le cas des simples liaisons par exemple (électrons σ), est très grande. On a donc affaire à des bandes pleines très profondes (10 eV ou plus), trop profondes pour en extraire un électron : les cristaux organiques saturés (c'est-à-dire où les molécules ne contiennent que des simples liaisons) sont d'excellents isolants et ne présentent pas de propriétés de transport [36] [37].

Pour espérer observer une certaine conductibilité électrique, il faut donc s'adresser à des cristaux dont les molécules contiennent des électrons peu liés : électrons π des doubles liaisons conjuguées linéaires ou cycliques, complexes à transfert de charge, ou radicaux libres.

4) Distance intermoléculaire

Une autre différence avec les cristaux minéraux est l'ordre de grandeur des dimensions de la maille cristalline. Alors que la distance interatomique est de 1 à 3 Å dans les corps minéraux, la distance qui sépare deux molécules d'un cristal organique est de l'ordre de 10 Å. Il en résulte des différences notables entre les propriétés électroniques de ces cristaux et celles des semi-conducteurs classiques. Les électrons des différentes molécules sont peu couplés entre eux et l'élargissement des niveaux d'énergie permis est faible. Si l'on applique la théorie des bandes à ces cristaux, on trouve des largeurs de bande très faibles [9] [10] [11] [12], (15 à 100 meV selon les auteurs), au lieu des quelques eV des cristaux minéraux. Il en résulte des masses effectives très grandes, et, par voie de conséquence, des mobilités de porteurs de charge très faibles [10] [11], souvent inférieures à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ces calculs fournissent des mobilités correctes à un ou deux ordres de grandeur près [5] [13], et la dépendance de la mobilité avec la pression, calculée à partir des changements de largeur de bande dus à la variation des dimensions de la cellule cristalline [14], est en assez bon accord avec l'expérience [13].

5) Limites d'application de la théorie des bandes

Les valeurs mêmes des mobilités trouvées mettent en cause l'application de la théorie des bandes aux cristaux moléculaires [15]. Le libre parcours moyen des électrons ou des trous n'est en effet que de quelques Å (4,6 Å et 2,2 Å selon les auteurs [11] [12] dans l'anthracène). Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de la distance entre deux molécules. La théorie des bandes n'a plus de sens dans ce cas, puisque dans cette théorie la diffusion par le réseau est traitée comme une petite perturbation.

Pour des mobilités aussi faibles, une autre difficulté naît de l'application du prin-

cipe d'incertitude [IOFFE 15] [FROHLICH et SEWELL 16] :

$$\Delta E \cdot \tau \gg \hbar$$

où ΔE est la largeur de bande

τ est le temps de relaxation des porteurs de charge.

Avec les mobilités observées, cette relation conduit à des largeurs de bande minimales d'environ 40 meV, ce qui est l'ordre de grandeur des largeurs de bande observées. On est donc, là encore, à la limite de validité de la théorie des bandes [KATZ 11].

Enfin, une autre limitation à l'application de la théorie des bandes aux cristaux moléculaires est la nécessité de conserver à la fois l'énergie et le vecteur moment cinétique des électrons au cours d'une interaction avec le réseau. Pour des bandes très étroites, la vitesse des porteurs de charges est inférieure à la vitesse du son dans le cristal, et l'électron n'a qu'une faible probabilité d'absorber ou d'émettre un phonon [GLARUM 28].

Pour toutes ces raisons, il semble donc que la théorie des bandes soit un modèle assez mal adapté aux cristaux moléculaires et qu'il faille lui préférer des modèles d'électrons localisés (orbitales moléculaires).

II - Modèle de conduction par effet tunnel

1) Mécanisme

Ce modèle, mieux adapté aux cristaux organiques que le modèle des bandes, a été proposé par ELEY en 1955 [17]. Ce mécanisme comprend deux étapes (fig. 2) :

a) Excitation thermique ou optique d'une seule molécule dans le cristal, qui crée un électron dans les orbitales π normalement vides, et un trou dans les orbitales de l'état fondamental de la molécule.

b) Passage par effet tunnel du trou ou de l'électron à travers la barrière de potentiel qui sépare les molécules, pour venir occuper l'orbitale correspondante de la molécule adjacente.

2) Application aux cristaux moléculaires à structure conjuguée

La faiblesse de la probabilité de passage par effet tunnel explique la faible mobilité des porteurs de charge [21]. L'intervention d'une excitation thermique permet de rendre compte de la forme exponentielle de la conductivité électrique rencontrée dans tous les cristaux moléculaires [YAMAMOTO 22] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E'}{kT} \right)$$

On sait d'autre part que la probabilité de franchissement d'une barrière par effet tunnel croît quand la hauteur de la barrière décroît. Or, dans un cristal organique, plus le niveau excité sera haut, plus la barrière restant à franchir sera basse, donc plus la mobilité sera grande. Donc les grands E doivent correspondre aux grands μ . Pour tester cette précision, MANY, HARNICK et GERLICH, en 1955, ont rassemblé les résultats existants sur la semi-conduction de 29 substances aromatiques cristallisées [18] et ont montré (fig. 3) qu'une corrélation au moins

approximative existe entre μ et E' . La loi empirique est la suivante :

$$\text{Log}_{10} \mu \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \approx 10 E' \text{ (eV)}^{-13}$$

Elle s'avère vérifiée à mieux que deux ordres de grandeur par des mesures récentes de mobilités [19] [20]. Des relations similaires ont été trouvées par ELEY et WILLIS [21] pour les amino-acides et pour les protéines, mais trop peu de mesures satisfaisantes existent encore pour cette classe de corps.

ELEY et PARFITT [17] ont utilisé le modèle des puits de potentiel non seulement pour prévoir le mécanisme de transport de charges dans les cristaux moléculaires, mais aussi pour calculer les niveaux d'énergie des molécules individuelles. La concordance avec les niveaux mesurés est difficile à tester en raison du manque de mesures.

3) Application aux cristaux contenant des radicaux libres

Dans ces cristaux, il y a déjà un électron célibataire dans chacune des molécules du cristal, et il peut passer de molécule à molécule sans excitation préalable. On doit donc s'attendre [ELEY et PARFITT 17] à mesurer dans ces composés une énergie d'activation E' nulle. Ainsi, dans le $\alpha \alpha'$ diphényl - β picryl - hydrazyl (DPPH), E' n'est que de 0,26 eV, soit le $\frac{1}{10}$ environ de l'énergie d'activation trouvée dans les cristaux sans radicaux libres. Certains radicaux libres, cependant, comme le 2, 6, 3', 5' tétra-tert-butyl-4-phénoxy-4-méthylène-2,5-cyclohexadiène-1-one, ont l'électron célibataire trop localisé pour pouvoir passer d'une molécule à l'autre. La conduction est alors assurée par un autre électron, et l'énergie d'activation a sa valeur élevée normale [21]. Ces mécanismes trouvent une confirmation dans les mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) faites par INGRAM [24], où l'étrécissement de la raie de résonance du DPPH est attribuée à un échange électronique entre molécules, échange qui n'existe pas dans les autres cristaux de radicaux libres en raison de la plus grande valeur de la distance intermoléculaire.

III - MODELE DE CONDUCTION PAR SAUTS (HOPPING)

1) Mécanisme

Si les deux molécules sont séparées par une barrière de potentiel, un porteur de charge peut passer de l'une à l'autre non seulement à travers la barrière (effet tunnel) mais aussi par dessus elle, en utilisant un état excité. Ce dernier processus porte le nom de conduction par sauts. Ce mécanisme a été développé par POHL [26] puis par POHL et OPP [27]. L'étude des interactions avec les vibrations du réseau est due à GLARUM [28] et à SIEBRAND [29]. Ces auteurs montrent que, à la différence de l'effet tunnel qui ne nécessite pas d'énergie, le transfert par sauts nécessite l'absorption de nombreux phonons sur le site de départ, et leur émission sur le site d'arrivée, c'est-à-dire une forte interaction avec les vibrations du milieu.

2) Domaine de validité

Faisant intervenir une très forte interaction avec le réseau, ce modèle est donc valable pour les cristaux où la mobilité des porteurs est $\ll 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, c'est-à-dire dans lesquels l'électron subit un choc à chaque distance intermoléculaire. On n'a plus affaire, comme

dans la conduction par bande ou par effet tunnel, à une propagation ondulatoire de l'électron, mais au déplacement désordonné d'une particule localisée. Des expériences récentes de R.P.E. sur le D.P.P.H. dues à MASUDA et YAMAGUCHI [25] semblent indiquer que dans ce corps la conduction se fait par sauts plutôt que par effet tunnel.

C - PRINCIPAUX RESULTATS

I - CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE

1) Remarques générales

En raison des fortes énergies nécessaires pour exciter un électron sur un niveau où la conduction est possible, et en raison des faibles mobilités rencontrées dans les cristaux moléculaires, la conductivité électrique de ceux-ci est faible. Pour les cristaux de molécules saturées, elle est inférieure à $10^{-18} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$, ce qui fait de ces corps d'excellents isolants. Pour les composés possédant des doubles liaisons, les énergies d'excitations relativement moins grandes abaissent la résistivité à un ordre de grandeur de $10^{12} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ [23]. Par exception, certains complexes compensés ont une résistivité beaucoup plus basse, descendant jusqu'à quelques ohm, cm [38]. La figure 4 montre la place des cristaux moléculaires dans l'échelle des résistivités.

Pour tous les cristaux moléculaires, la conductivité suit une loi de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E}{2kT} \right)$$

De façon générale, la conductivité croît avec le poids moléculaire de la cellule structurale [ELEY 3] [INOKUCHI 30].

Bien que l'exploration des propriétés électriques des cristaux moléculaires soit un domaine de recherches récent, on dispose maintenant d'un certain nombre de données expérimentales [23, GUTMANN and LYONS - "Organic Semi-Conductors" 1967].

Les corps les mieux étudiés sont les carbures aromatiques et leurs dérivés. Les formules des plus simples d'entre eux sont données sur la figure 5.

Ce qui frappe à la vue des tables qui résument les mesures faites sur les cristaux moléculaires, est le nombre de colonnes non remplies. Pour la plupart des corps, le signe et la concentration des porteurs, ainsi que leur mobilité sont encore inconnus. Ceci provient en grande partie des difficultés expérimentales rencontrées lors de la mesure de tensions minimales sous des impédances très élevées. Ce sont ces difficultés qui expliquent aussi le haut degré de dispersion des résultats, même dans le cas du cristal organique le plus mesuré, le plus connu, et le mieux purifié, l'anthracène, étudié par 35 auteurs [23]. L'énergie d'activation E varie de 1,0 à 2,8 eV, et la résistivité de 10^{14} à $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ selon les auteurs. Malgré ce haut degré de dispersion, de la lecture des tables de données numériques relatives aux divers composés organiques, se dégagent les remarques suivantes.

La conduction électrique est assurée le plus souvent par des trous, les électrons étant immobilisés dans des pièges [23]. Les mobilités des trous et des électrons sont comparables dans les cristaux moléculaires, et restent toujours faibles ($\mu < 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Comme prévu théoriquement par ELEY [17], l'énergie d'activation E décroît quand le nombre d'électrons π dans la molécule augmente. Cette variation est représentée sur la figure 6, où figurent à la fois les prévisions théoriques de ELEY et les données expérimentales.

Des substitutions sur la périphérie de la molécule de base peuvent favoriser (ou défavoriser) la conduction, en favorisant le recouvrement des orbitales moléculaires ou en diminuant l'énergie nécessaire pour exciter un porteur de charge [34] [35]. C'est le cas de la phtalocyanine dont on a substitué les anneaux benzène périphériques par un anneau pyridine.

2) Cristaux moléculaires à structure conjuguée

La conductivité de ces cristaux provient de la délocalisation des électrons π des doubles liaisons (anthracène, naphthalène, etc...). Dans tous ces composés, la conductivité reste faible ($\rho \gg 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$), et l'énergie d'ionisation élevée (1 à 3 eV) [23]. La mobilité, comme dans tous les cristaux moléculaires, reste $\ll 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces cristaux sont cependant à l'heure actuelle les plus étudiés en raison de leur grande stabilité et de leur aptitude à être purifiés, ainsi que de leur simplicité de structure.

3) Complexes compensés

A une molécule ayant tendance à donner des électrons (D) on peut associer une autre molécule ayant tendance à en accepter (A). On forme alors un cristal D-A où les molécules sont alternées (à la manière des composés intermétalliques III - V). Ce groupe de composés a fait l'objet d'études extensives récentes. La théorie de base est due à MULLIKEN [31] : la molécule donneuse fournit un électron (liaison ionique) à la molécule acceptrice qui se trouve alors avoir un électron supplémentaire, donc peu lié. Plus l'interaction entre D et A est forte, plus faible est la résistivité [UCHIDA et AKAMATU, 32]. Ainsi, les complexes violanthrène-iodure atteignent 20 ohm.cm et une énergie d'activation de 0,15 eV seulement [32]. Les mobilités restent faibles.

4) Radicaux libres

Très peu de radicaux libres sont stables à la température ambiante. Le D.P.P.H. a, comme prévu théoriquement, une énergie d'activation très basse : 0,26 eV [49] ; le radical de Coppinger a une énergie d'activation beaucoup plus élevée que prévu en raison d'empêchements stériques [21].

Quant aux sels de tétracyanoquinodiméthane (T.C.N.Q.), ils sont très conducteurs, mais ils appartiennent plutôt à la classe des complexes compensés : en effet, l'électron célibataire qui apparaît sur le radical (T.C.N.Q.) est dû à l'ionicté de la liaison avec le cation [LEBLANC, 33].

II - PROPRIETES OPTIQUES

1) Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des cristaux moléculaires ont été étudiés par de nombreux auteurs. Ces mesures et leurs interprétations sont résumées dans [39] [40] [41]. Les bandes d'absorption se produisent le plus souvent approximativement à la même énergie que pour la molécule isolée (gaz ou solution). Ceci était prévisible en raison du faible couplage entre les

molécules (voir A-1-3). Il est donc habituellement aisé de corrélérer les niveaux d'énergie dans le cristal avec les différentes transitions électroniques dans la molécule. Un exemple de cette ressemblance est donné par la figure 7 [LYONS, 74].

Mais il faut ajouter certaines transitions interdites en milieu gazeux, (transitions entre l'état fondamental et l'état excité triplet). Certaines raies de vibration cristalline, et le dédoublement des niveaux accompagné d'un léger déplacement quand l'interaction avec les molécules voisines est forte. Dans le cas des complexes compensés, il apparaît aussi des bandes d'absorption dues au transfert de charge, non prévisibles à la vue du spectre des molécules de départ (figure 8) [43].

Les spectres ne peuvent pas s'interpréter, comme dans le cas des semi-conducteurs minéraux, par l'excitation d'un électron d'une bande de valence vers une bande de conduction, l'électron restant, dans les cristaux moléculaires, localisé sur la molécule excitée.

2) Fluorescence et phosphorescence.

La plupart des cristaux moléculaires présentent un spectre de fluorescence, qui est dû au retour à l'état de base des molécules excitées. Ces spectres correspondent en général à la transition du premier état excité singulet vers l'état fondamental [41].

Les spectres de phosphorescence (émission retardée) sont dus à des impuretés et disparaissent progressivement au cours de la purification [42].

3) Photoconductivité

Dans les cristaux purifiés, la photoconductivité s'établit en des temps très courts, inférieurs à 1 μs [44] [45] [46]. Le seuil spectral de photoconductivité se situe en général dans le violet et l'ultraviolet [tableau 8. 15. Réf. 23] plus rarement dans le visible (complexes compensés), et correspond au spectre d'absorption des niveaux excités de la molécule dans le cristal [47] (fig. 9). La libération des porteurs de charge n'a, en général, pas lieu directement, mais par l'intermédiaire d'excitons [LYONS, 48]. Les expériences permettant de connaître les mécanismes de libération des porteurs sont rendues très imprécises par les états de surface et par le peu de dureté des corps étudiés.

III - PROPRIETES DIELECTRIQUES

1) Ferroélectricité

Les propriétés ferroélectriques d'un corps sont dues au retournement en bloc par le champ électrique de domaines où les dipôles élémentaires ont tous la même orientation. La conséquence est un cycle d'hystérésis électrique analogue au cycle d'hystérésis magnétique des substances ferromagnétiques.

La découverte des propriétés ferroélectriques du sulfate de guanidine-aluminium hexahydraté par HOLDEN, MATTHIAS, MERZ et REMEIKI [57] a montré que de nombreux composés ayant des liaisons hydrogènes du type O-H-O et O-H-N sont ferroélectriques. Le résultat a été la découverte de nombreux composés ferroélectriques depuis 1953 [ALLEN, 58]. L'un des cristaux moléculaires ferroélectriques les mieux étudiés est la thiourée [GOLDSCHMITH, 59], qui présente une forte ferroélectricité au-dessous de son point de Curie (170°K).

2) Piézoélectricité

Une des conditions nécessaires pour observer la piézoélectricité dans un cristal est qu'il existe un système de dipôles permanents ou induits sans symétrie centrale [REZ, 60]. De nombreux cristaux moléculaires sont piézoélectriques [60] [61] [62] [63]. Certains sont fortement piézoélectriques comme le phénanthrène [63] ou le résorcinol [64], dans lesquels l'effet piézoélectrique est aussi important que dans le quartz. Notons que la haute résistivité des cristaux moléculaires se prête particulièrement bien à la piézoélectricité.

3) Electrets

Le mécanisme de formation des électrets est le suivant : excitation d'une paire + - de charges par la chaleur ou la lumière, séparation des charges (formation d'un dipôle) par un champ électrique extérieur qu'on applique pendant l'excitation, et enfin immobilisation de ce dipôle par capture des charges dans des pièges profonds [KALLMANN and ROSENBERG 65], [FREEMAN, KALLMANN et SILVER, 66]. Les cristaux les plus étudiés sont le naphthalène [67] et l'anthracène [65] qui donnent des électrets très stables.

D - METHODES DE MESURE ET DE PURIFICATION

I - METHODES DE MESURES APPLIQUEES AUX CRISTAUX MOLECULAIRES

1) Mesures de résistivité

Les mesures de conductivité électrique sont rendues difficiles par la présence de porteurs injectés par les contacts [FORSTER, 50], et de charges d'espace qui polarisent les cristaux au cours de la mesure [LYONS and MORRIS, 51]. Ces phénomènes se manifestent par le fait que les courants de conductivité ou photoélectriques varient avec le temps. Ils sont une des causes principales de la dispersion des résultats concernant la conductivité des matériaux de haute résistivité.

2) Effet Hall

Il n'est en général pas mesurable en raison des très faibles tensions mises en jeu et des très hautes résistivités des matériaux. De plus, son interprétation est difficile dans le cas des bandes très étroites où la mobilité est très faible [LEBLANC, 52].

3) Stimulation thermique de courant

La technique classique d'illumination à basse température puis de mesure de la conductivité en fonction de T au cours du réchauffage peut être appliquée aux cristaux moléculaires pour déterminer la profondeur des niveaux-pièges [BRYANT, 53]. La figure 10 donne un exemple de ces courants de stimulation thermique dans l'anthracène.

4) Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Très utile dans le cas des radicaux libres [INGRAM, 24], elle est également utilisée pour détecter les électrons piégés, car ceux-ci ont en général des spins non appariés

[NELSON, 54]. Appliquée aux complexes compensés, la RPE fournit en général deux raies, chacune des deux molécules de départ ayant un électron non apparié [MATSUNAGA, 73].

5) Effet Dember

Il permet de connaître par diffusion différentielle des porteurs de charge photoélectriques, le rapport des mobilités des trous et des électrons, et de savoir lesquels assurent la conduction dans le cristal. Il a été utilisé dans l'anthracène par KOMMANDEUR [55] et par KALLMANN et POPE [56].

6) Effet thermoélectrique

Il permet lui aussi de déterminer le signe des porteurs majoritaires, mais sa mesure présente les mêmes difficultés que celles de l'effet Hall ou de la résistivité, et les résultats ne doivent être considérés que comme des ordres de grandeur, souvent mesurés avec de grands écarts de température et des gradients de forme inconnue. Les valeurs s'étalent de quelques microvolts à 2 millivolts par degré environ [23].

II - PREPARATION ET PURIFICATION

1) Importance des impuretés

En règle générale, les cristaux organiques sont loin d'atteindre les puretés "semi-conducteurs" du Ge ou du Si. Dans les meilleurs cas, la pureté est de 1 ppm [68] [69].

Seules les impuretés aisément ionisables (métaux) entraîneront de grandes modifications de conductivité, les impuretés constituées par des molécules peu ionisables affectant peu la conductivité [POHL, 70]. En effet, dans un réseau d'hydrocarbure par exemple, l'introduction d'une autre molécule hydrocarbonée produit à la fois un niveau donneur et un niveau accepteur symétriques par rapport au milieu de la bande interdite [GUTMANN et LYONS, 23] de sorte que la place du niveau de Fermi n'est pas modifiée. C'est le cas par exemple pour l'anthracène dopé au naphthalène [23].

Dans le cas d'impuretés non hydrocarbonées comme l'antraquinone, un seul niveau (accepteur profond) est introduit dans la bande interdite de l'anthracène, niveau dont l'effet est de piéger les électrons sans modifier le comportement des trous.

2) Méthodes de purification

Ce sont les méthodes classiques de la chimie organique : recristallisation, distillation, précipitation, extraction et adsorption, auxquelles font suite des méthodes plus élaborées : fusion de zone, solidification fractionnée, sublimation, électrophorèse et surtout chromatographie. Ces méthodes, maintenant conventionnelles, sont résumées dans "Organic Semi-Conductors" de GUTMANN et LYONS [23].

Néanmoins, peu de corps ont été préparés à l'état de monocristaux, et beaucoup de mesures sont faites sur des poudres microcristallines comprimées ou sur des films déposés sur un substrat isolant.

E - CONCLUSION

La théorie des phénomènes de transport dans les cristaux moléculaires est encore assez élémentaire et aucun modèle ne permet d'expliquer toutes les propriétés élémentaires des cristaux moléculaires.

En ce qui concerne les mesures faites sur ces corps, elles ont été faites sur des corps toujours très impurs, souvent polycristallins, et elles sont rendues difficiles par la haute résistivité des matériaux.

Néanmoins se dégagent les propriétés électriques suivantes : la conduction se fait par électrons ou par trous (conduction ni ionique ni protonique) avec une très faible mobilité, et une densité de porteurs excités souvent très faible aussi.

Bien que les résistivités soient en général très élevées, certains complexes compensés sont très conducteurs en raison du très grand nombre d'électrons non appariés qu'ils contiennent.

Mais le domaine le plus prometteur semble l'étude des propriétés diélectriques de ces corps où l'orientation des doublets électriques portés par les molécules à l'intérieur de la maille cristalline permet à la ferroélectricité, à la piézoélectricité et à la pyroélectricité de se manifester aussi fortement que dans le domaine inorganique. Ce domaine semble d'autant plus intéressant que ces propriétés ne demandent pas une purification absolue, et que les voies de recherches peuvent être orientées par les études de chimie structurale et de cristallographie.

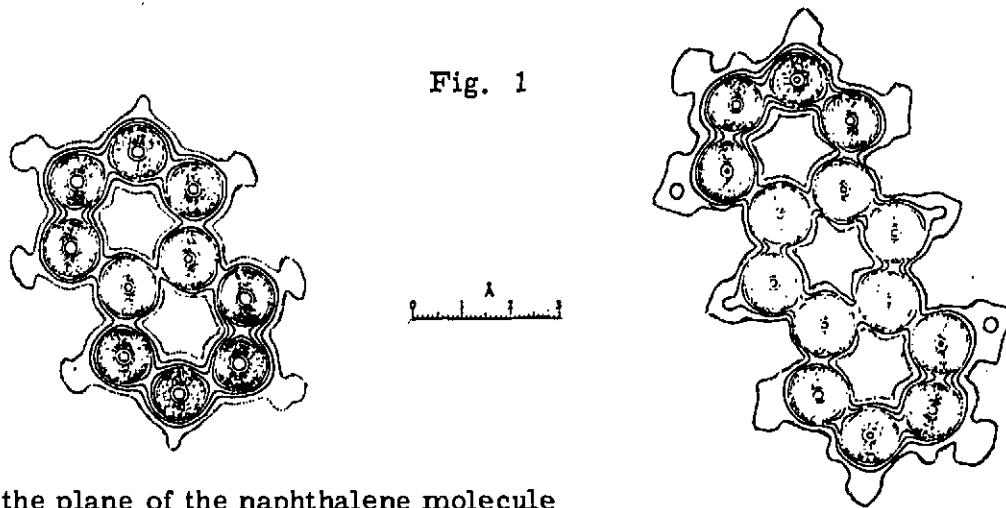
Manuscrit reçu le 19 avril 1968

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. POCHETTINO, Acad. Lincei Rendiconti 15 (1), 355 (1906)
- [2] J. KOENIGSBERG and K. SCHILLING, Ann. Physik, 32, 179 (1910)
- [3] D. D. ELEY, Nature (G.B.) 162, 819 (1948)
- [4] VARTANYAN, Zh. Fiz. Khim (U.R.S.S.) 22, 769 (1948)
- [5] METTE et H. PICK, Z. Phys. (Dtsch.) 134, 566 (1953)
- [6] INOKUCHI H., Bull. Chem. Soc. Japan 29, 131 (1956)
- [7] H. PICK et W. WISSMAN, Z. Phys (Dtsch.) 138, 436 (1954)
- [8] F. SEITZ, The modern Theory of Solids, Mc Graw Hill, N. Yand London (1940)
- [9] O. H. LEBLANC, J. Chem. Phys. 35, 1275 (1961) et 36, 1082 (1962)
- [10] G. D. THAXTON, R. C. JARNAGIN, and M. SILVER, J. Phys. Chem. 66, 2461 (1962)
- [11] J. L. KATZ, S. A. RICE, S. I. CHOI, J. JORTNER, J. Chem. Phys., 39, 1683 (1963)
- [12] R. SILBEY, J. JORTNER, S. A. RICE, M. T. VALA, J. Chem. Phys. 42, 733 (1965)
- [13] R. G. KEPLER, Phys. Rev. 119, 566 (1960) et Organic Semi-Cond., Macmillan, N. Y. 1962
- [14] Y. HARADA, Y. MARUYAMA, L. SHEROTANI, H. INOKUCHI, Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1378 (1964)
- [15] A. F. IOFFE, Can. J. Phys. 34, 1342 (1956), et Phys. Chem. Solids, 8, 6 (1959)
- [16] H. FROHLICH and G. L. SEWELL, Proc. Phys. Soc., 74, 643 (1959)
- [17] D. D. ELEY and G. D. PARFITT, Trans. Faraday Soc., 51, 1529 (1955)
- [18] A. MANY, E. HARNICK, D. GERLICH, J. Chem. Phys. 23, 1733 (1955)
- [19] R. G. KEPLER, J. J. BROPHY, J. W. BUTTREY, Organic Semi-Conductors Conference, Macmillan, New-York, 1962, p. 1
- [20] O. H. LEBLANC, J. Chem. Phys. 33, 626 (1960)
- [21] D. D. ELEY and M. R. WILLIS, Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids, Interscience, New-York, 1961, p. 257

- [22] D. YAMAMOTO, Bull. Fac. Agr. Mei. Univ. 4, 98 (1955)
- [23] F. GUTMANN and L.E. LYONS, Organic Semi-Conductors, J. Wiley (1967)
- [24] D. J. E. INGRAM, Butterworth, London 1958, p. 127
- [25] K. MASUDA and J. YAMAGUCHI, J. Phys. Soc. Japan, 20, 359 (1965)
- [26] H. A. POHL, J. D. MACKENSIE, Modern Aspects of the Vitreous State, Butterworth, London 1962, p. 105
- [27] H. A. POHL and D.A. OPP, J. Phys. Chem., 66, 2121 (1962)
- [28] S. H. GLARUM, Phys. Chem. Solids, 24, 1577 (1963)
- [29] W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. 41, 3574 (1964)
- [30] H. INOKUCHI, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 222 (1951) et 27, 22 (1954)
- [31] R. S. MULLIKEN, Rec. Trav. Chim. 75, 845 (1956)
- [32] T. UCHIDA and H. AKAMATU, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 981 (1962)
- [33] O. H. LEBLANC, J. Chem. Phys., 42, 4307 (1965)
- [34] M. J. DANZIG, C. Y. LIANG, and E. PASSAGLIA, J. Am. Chem. Soc., 85, 668 (1963)
- [35] R. C. NELSON, J. Chem. Phys. 19, 798 (1951)
- [36] G. G. HALL and J. E. LENNARD-JONES, Discussions Faraday Soc. 10, 22 (1951)
- [37] E. O. FORSTER, J. Chem. Phys. 37, 1021 (1962); 40, 86 (1964)
- [38] H. KUSAKAWA and S. NISHIZAKI, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 313 (1965)
- [39] A. F. PRIKHOTJKO, Tr. Inst. Fiz. Akad. Nauk SSSR, 6, 43 (1955)
- [40] D. P. CRAIG and S. H. WALMSLEY, in Fox, Labes and Weissberger, eds, Physics and Chemistry of the Organic Physic State, Vol. 1, Interscience, New-York (1963)
- [41] A. S. DAVYDOV, Theory of Molecular Excitons, Mc Graw-Hill, New-York, 1962
- [42] J. TANAKA and S. IWATA, Third Organic Crystal Symposium, Chicago, 1965, Paper n° 11
- [43] H. KURODA, Y. YOSHIHARA, H. AKAMATU, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1604 (1962)
- [44] A. TERENCE, in H. KALLMANN and M. SILVER eds, Electrical conductivity of Organic Solids, Interscience, New-York (1961)
- [45] G. TOLLIN, D. KEARNS, and M. CALVIN, J. Chem. Phys. 32, 1013 (1960)
- [46] G. CASTRO and J.F. HORNIG, J. Chem. Phys. 42, 1459 (1965)
- [47] I. NAKADA, Third Organic Crystal Symposium, Chicago (1965) Paper n° 35, et BREE, CARSWELL et LYONS, J. Chem. Soc. London, 1728 (1955)
- [48] L. E. LYONS, J. Chem. Soc. 5001, 1957
- [49] D. D. ELEY and H. INOKUCHI, Z. Elektrochem. 63, 29 (1959)
- [50] E. O. FORSTER and F. GUTMANN, dans J.L. BREGMAN and A. DRAVNIEKS, eds, Conference on Surface Effects and Their Detection, Chicago (1965)
- [51] L. E. LYONS and G.G. MORRIS, J. Chem. Soc., 3648 (1957)

- [52] O. H. LEBLANC, J. Chem. Phys. 39, 2395 (1963)
- [53] F. J. BRYANT, A. BREE, P.E. FIELDING, and W.G. SCHNEIDER, Discussions Faraday Society, 28, 48 (1959)
- [54] B. Y. CHO, R.C. NELSON, and L. C. BROWN, J. Chem. Phys. 39, 499 (1963)
- [55] J. KOMMANDEUR, Phys. Chem. Solids, 22, 339 (1961)
- [56] H. KALLMANN et M. POPE, J. Chem. Phys., 30, 585 (1959)
- [57] A. N. HOLDEN, B. T. MATTHIAS, W. J. MERZ and J.P. REMEIKI, Phys. Rev., 98, 546 (1953)
- [58] N. A. ALLEN, Brit. Comm. Electron, 9, 828 (1962)
- [59] G. J. GOLDSCHMITH and J. G. WHITE, J. Chem. Phys. 31, 1175 (1959)
- [60] I. S. REZ et al. Soviet Phys. - Cryst., 4, 49 (1960) et Cesk. Casopis Fys., 13, 31 (1963) (une liste de 400 nouveaux corps piézoélectriques)
- [61] A. A. CHUMAKOF and V. A. KOPTSIK, Soviet Phys. Cryst., 4, 212 (1960)
- [62] W. P. MASON, Piezoelectric Crystals and their Applications, van Norstrand, Princeton, New-Jersey, (1950)
- [63] J. GAY, R. KARA, and J.P. MATHIEU, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist, 84, 187 (1961)
- [64] V. A. KOPTSIK, Soviet. Phys. Cryst., 4, 197 (1959)
- [65] H. KALLMANN and B. ROSENBERG, Phys. Rev., 97, 1596 (1955)
- [66] J. R. FREEMAN, H. P. KALLMANN, M. SILVER, Rev. Mod. Phys., 33, 553 (1961)
- [67] L. M. BELIAEF et al., Kristallografiya, 3, 772 (1958)
- [68] A. R. LACEY et L. E. LYONS, J. Chem. Soc. 5393 (1964)
- [69] R. G. KEPLER, Phys. Rev., 119, 1226 (1960)
- [70] H. A. POHL, New Trends in Chemistry, Conference, Chicago, (1961)
- [71] W. H. BRAGG, Proc. Phys. Soc. (London), 34, 33 (1921) et 35, 167 (1922)
- [72] J. M. ROBERTSON, Organic Crystals and Molecules, Cornell University Press, New-York, 1953
- [73] Y. MATSUNAGA and C.A. Mc DOWELL, Nature, 185, 916 (1960)
- [74] L. E. LYONS and G.C. MORRIS, J. Chem. Soc. (London), 1552 (1959)



A section through the plane of the naphthalene molecule

Section through the plane of the anthracene molecule

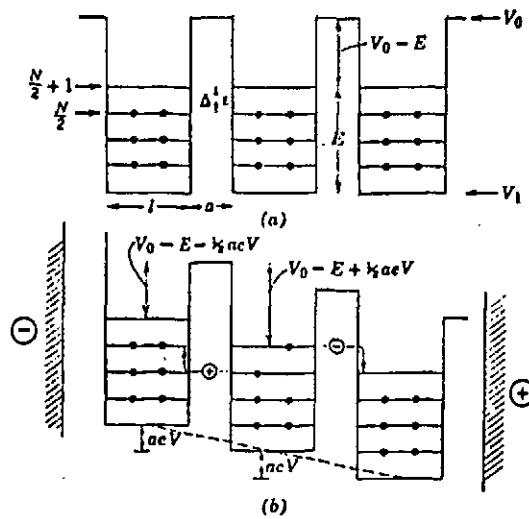


Fig. 2

Potential box model (tunnel model) of an organic semiconductor

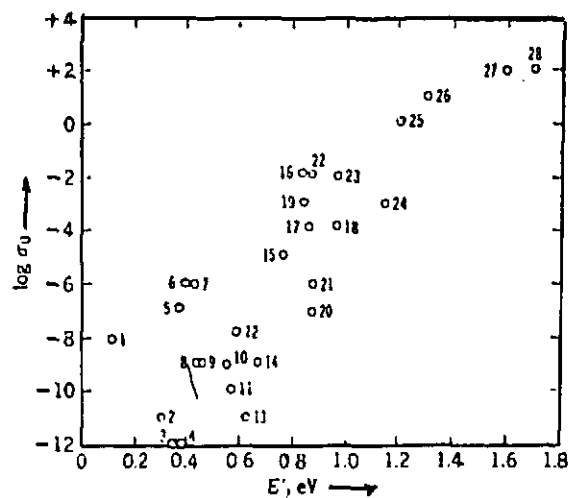
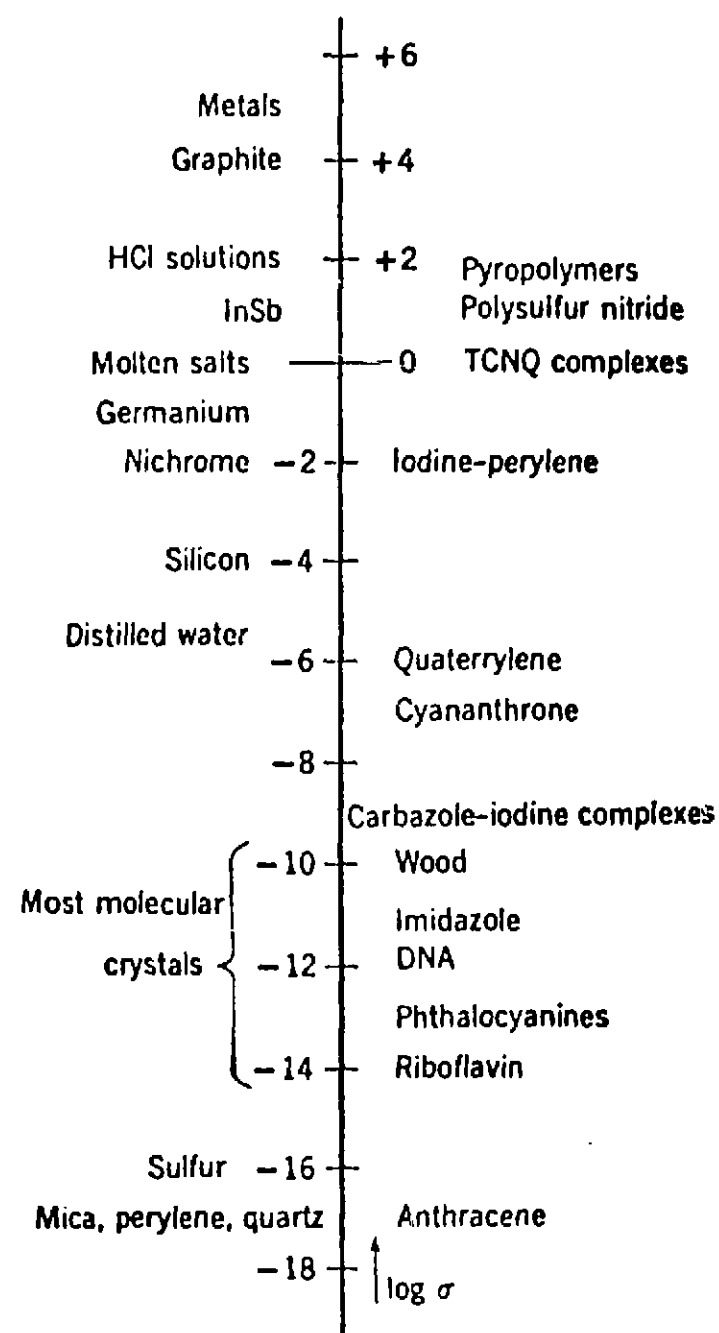


Fig. 3 - Comparison of activation energy of dark conduction, E' , and the logarithm of the pre-exponential factor in $\sigma = \sigma_0 \exp(-E'/kT)$. 1. Cyananthrone ; 2, indanthrone black ; 3, indanthrone ; 4, indanthrazine ; 5, flavanthrone ; 6, isoviolanthrone ; 7, violanthrone; 8, isoviolanthrene ; 9, violanthrene ; 10, pyranthrone ; 11, pyranthrene ; 12, ovalene ; 13, m-naphthodianthrene ; 14, m-naphthodianthrene; 15, isodibenzanthrone ; 16, anthracene (single crystal) ; 17, anthracene (powder) ; 18, anthracene (film) ; 19, naphthacene ; 20, anthanthrene ; 21, anthanthrone ; 22, pentacene (film) ; 23, perylene (film) ; 24, coronene ; 25, metal-free phthalocyanine ; 26, copper phthalocyanine ; 27, 5,6 (N)-pyridino-1,9-benzanthrone ; 28, hydroviolanthrene.

Fig. 4 - Scale of approximate conductivities. The figure illustrates, in an approximate and generalized fashion, conductivity values on a logarithmic scale.



Pyropolymers
Polysulfur nitride
TCNQ complexes

Iodine-*perylene*

Quaterrylene
Cyananthrone

Carbazole-iodine complexes

Wood
Imidazole
DNA
Phthalocyanines
Riboflavin

Anthracene

log σ

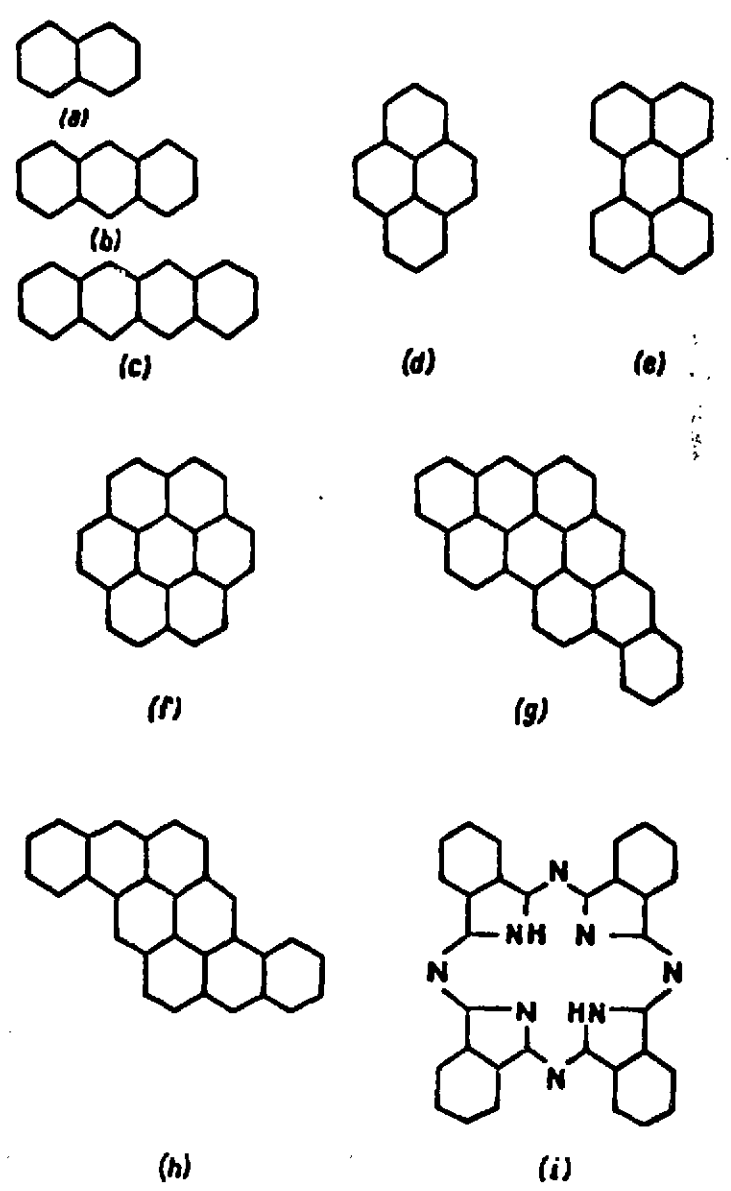


Fig. 5 - (a) naphthalène, (b) anthracène, (c) tétracène (phénacène), (d) pyrène, (e) pérylène, (f) coronène, (g) violanthrène, (h) pyranthrène, (i) phthalocyanine

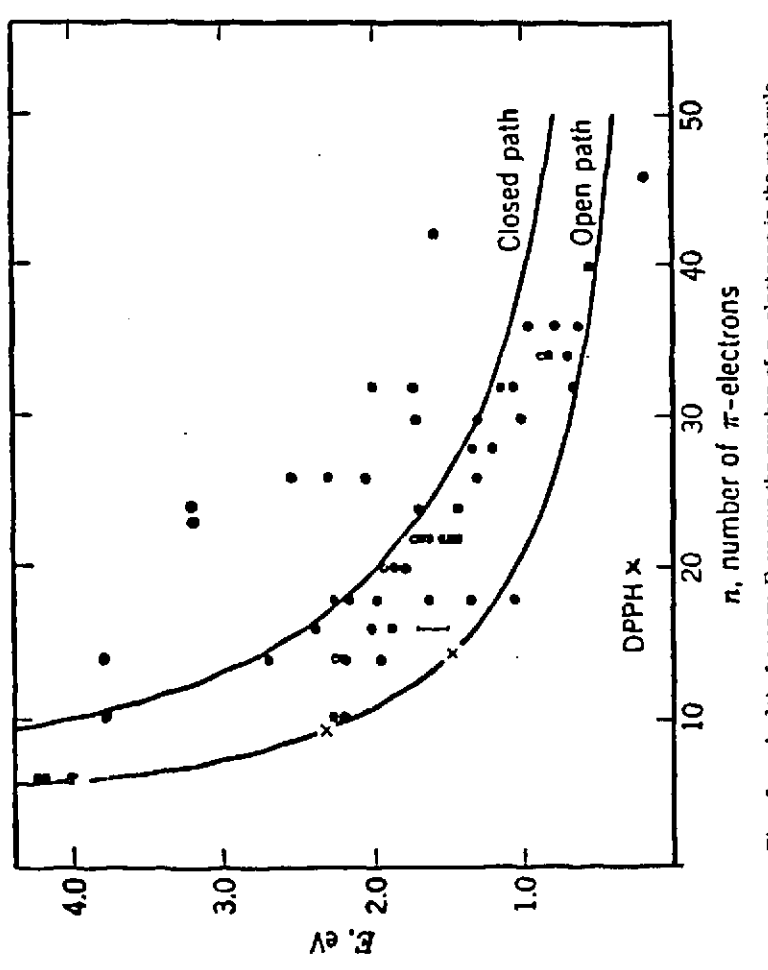


Fig. 6 - A plot of energy E versus the number of π-electrons in the molecule. Three solid free radicals, including DPPH, are marked with crosses.

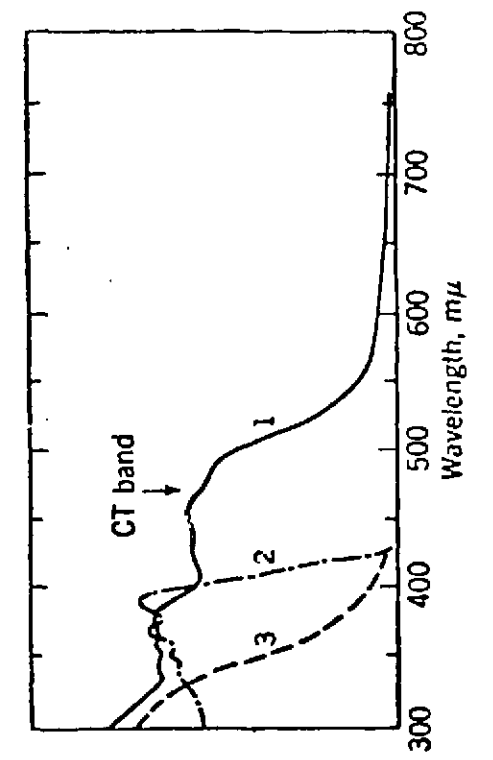


Fig. 8 - Absorption spectrum of anthracene-TNB complex in the crystalline state. 1, solid complex; 2, anthracene (solid); 3, TNB (solid)

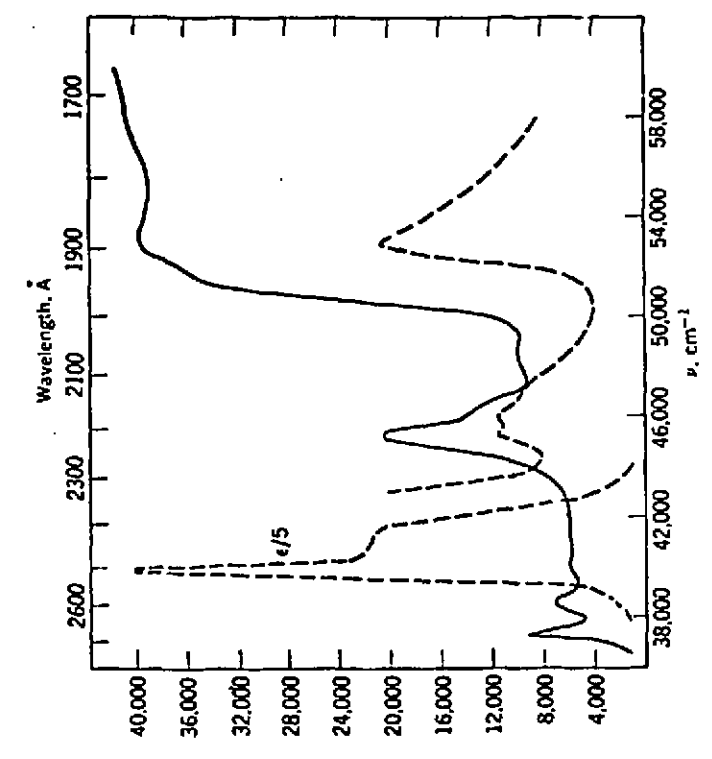


Fig. 7 - Absorption spectra of anthracène. Broken curves, solution in n-heptane; solid curve, a b crystal spectrum with the electric vector of the light parallel to the b crystal axis; ε is the molar extinction coefficient.

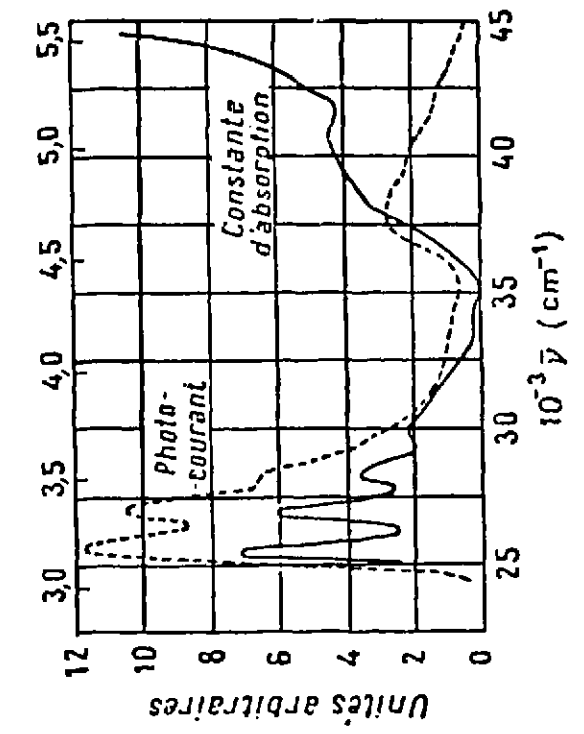


Fig. 9 - Spectres d'absorption et de photoconductivité de l'anthracène (d'après BREE et al.)

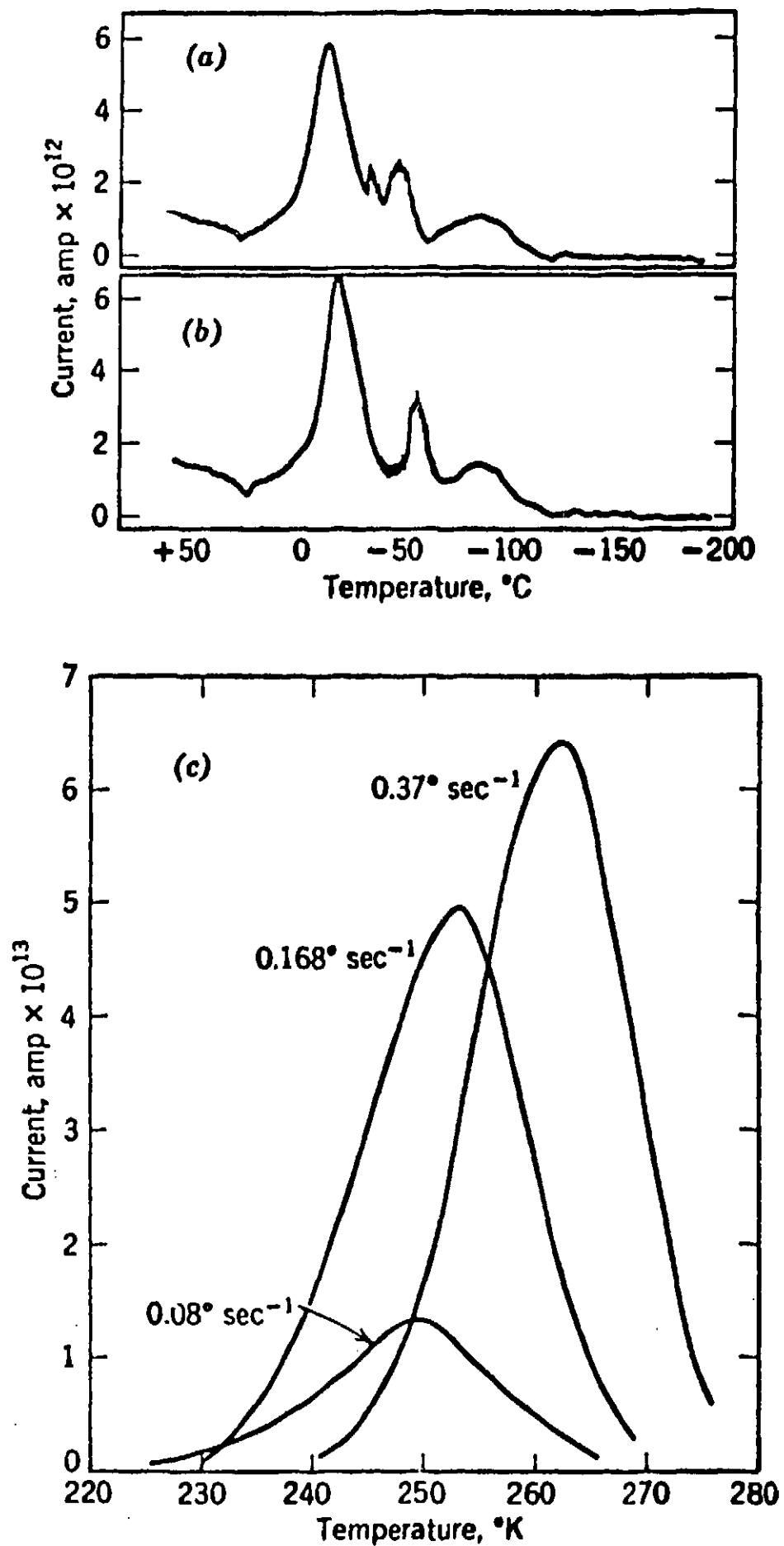


Fig. 10 - Conductivity glow curves for anthracene crystals. The curves in (a) and (b) are repeats at a heating rate of $0.7^{\circ}\text{C sec}^{-1}$, and a field of 3000 volt cm^{-1} . The sample was UV-irradiated at -180°C . Diagram (c) shows the main peak for three different heating rates.

FIN