



THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Chimie Moléculaire*

Présentée et soutenue par **Imane CHTIOUI GAY**
Le 17 Décembre 2015

Titre

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de conducteurs et de supraconducteurs moléculaires. Application à la thermoélectricité.

JURY

<i>M. F. Delpech,</i>	<i>Professeur d'Université (UPS, Toulouse)</i>	<i>Président</i>
<i>M. S. Triki,</i>	<i>Professeur d'Université (UMR/CNRS, Brest)</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Y. Guari,</i>	<i>Directeur de Recherche (UMR, Montpellier)</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. A. Carella,</i>	<i>Chercheur (CEA, Grenoble)</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. J. Fraxedas,</i>	<i>Directeur de Recherche (CIN2, Barcelone)</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. C Faulmann,</i>	<i>Directeur de Recherche (LCC, CNRS, Toulouse)</i>	<i>Codirecteur de thèse</i>
<i>M. D. de Caro,</i>	<i>Professeur d'Université (LCC, CNRS, Toulouse)</i>	<i>Codirecteur de thèse</i>

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *Laboratoire de Chimie de Coordination*
Directeur(s) de Thèse : *Pr. Dominique de Caro et Dr. Christophe Faulmann*

Dédicaces

Afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyée et encouragée à effectuer ce travail de recherche, je dédie ce mémoire :

À ma très chère mère Jamila et à mon très cher père Abdesalem qui n'ont cessé de me combler de leur amour et leur tendresse.

À mon très cher mari Etienne pour son soutien moral, et pour tous les sentiments d'affection et d'amour qui représentent pour moi le pilier de tous mes efforts.

À ma sœur et mon frère et à tous les membres de ma famille sans aucune exception.

Et à tous ceux à qui ma réussite tient à cœur.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés principalement au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, dans l'équipe « Molécule et Matériaux » dirigée par Monsieur Dominique de Caro, Professeur à l'Université Paul Sabatier.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne. Mes premiers remerciements s'adressent donc à Monsieur Azzedine Bousseksou, Directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination, pour m'avoir permis d'y effectuer mes recherches.

Je tiens à remercier spécialement mon directeur de thèse Monsieur Dominique de Caro. Je te remercie d'avoir cru en mes capacités, pour le temps et la patience que tu m'as accordés tout au long de ces trois années en me fournissant d'excellentes conditions de travail. Je garderai dans mon cœur ta générosité, ta compréhension et ton efficacité. Pour tout ce que tu m'as donné, je te remercie très sincèrement. Double merci à Monsieur Christophe Faulmann, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir initiée à la chimie de coordination et pour m'avoir fait partager sa passion pour la recherche. Pendant ces trois ans, chaque jour était comme une veille de Noël : l'attente d'un nouveau résultat ! Merci pour tes idées, ta disponibilité et pour ta confiance qui m'ont permis d'évoluer rapidement au sein du laboratoire, d'élargir mon sujet afin de maîtriser petit à petit les différentes techniques qu'il possède...et même d'autres !!! Merci d'être à côté de moi, de m'encourager, de critiquer mes présentations afin de les améliorer, et de m'aider scientifiquement pour arriver à finir cette thèse, merci beaucoup.

Je souhaite témoigner ma profonde reconnaissance à Madame Lydie Valade, Directrice de Recherche au CNRS, pour sa gentillesse, sa disponibilité ainsi que les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues, merci de m'avoir encouragée à participer aux rencontres « Chimie et Terroir » à Albi, auxquelles j'ai rencontré mon futur mari.

Que Monsieur Fabien Delpech, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, sache combien je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Smail Triki, Professeur à l'Université de Brest, et à Monsieur Yannick Guari, Directeur de Recherche à l'Université de

Montpellier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. J'en suis extrêmement honorée.

Je tiens également à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur Alexandre Carella, Chercheur au Laboratoire de Synthèse et d'Intégration des Nanomatériaux (LSIN) du CEA-LITEN de Grenoble, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie lors de ma visite dans son équipe, pour sa grande disponibilité et l'intérêt qu'il porte à mon travail. Merci pour les explications relative à la thermoélectricité et pour les mesures thermoélectriques. Merci également d'avoir accepté d'être parmi les membres du jury. Je remercie également ton doctorant, Etienne Yvenou, pour les réponses précises à mes questions et pour le temps qu'il m'a accordé.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Jordi Fraxedas, Directeur de Recherche à l'Institut Catalan des Nanosciences et des Nanotechnologies de Barcelone pour son implication dans mon travail notamment en spectrométrie de photoélectrons et en microscopie à force atomique. Je voudrais également vous remercier d'avoir accepté de juger mon travail et d'être présent au jury de ma thèse. Mes remerciements vont également à Madame Bélen Ballesteros, chercheuse à l'Institut Catalan des Nanosciences et des Nanotechnologies de Barcelone, pour l'étude par microscopie électronique à haute résolution des nanoparticules de supraconducteurs moléculaires.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe du Professeur James Brooks au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de l'université de Tallahassee en Floride pour les remarquables mesures physiques qu'ils ont réalisées sur mes nanoparticules supraconductrices. J'aimerais avoir une pensée toute particulière pour Monsieur James Brooks, que son âme repose en paix.

S'il m'a été donné l'opportunité d'effectuer cette thèse, c'est en partie à mon encadrant Monsieur Aziz Sabbar, Professeur à l'Université Mohammed V de la Faculté des Sciences de Rabat au Maroc, que je le dois. Je le remercie d'avoir cru en moi et à mes compétences.

Mes pensées vont droit à mes collègues de la pause-café : Diane, Soukaina, Daniel, Hassan, L'Heureuse, Oriane, Nabil, Asmae, Abdellah, Benoît,....., pour avoir maintenu une bonne ambiance au travail et à l'extérieur, mes voisins Kamel et Pieternel.

Mes trois années n'auraient pas été aussi agréables sans mon collègue de bureau Kane Jacob, le technicien de l'équipe. Merci pour tout, pour les discussions partagées avec parfois de petites « disputes », pour tes conseils et pour le surnom que tu m'as donné (Mimoune), merci Kano (ou plutôt le fan de Mickael Jackson). Je n'oublie pas de remercier également Marine Tassé, responsable de l'AFM au LCC. Merci Marinette pour tout le temps que tu m'as donné, ta disponibilité lors de ces trois années, le temps passé ensemble (sport, shopping, cours...). Merci à vous deux pour l'ambiance inoubliable et votre bonne humeur, pour tous les agréables moments partagés ensemble.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire, qui permettent que l'ambiance soit si agréable, ce qui rend le travail au quotidien beaucoup plus facile.

Une page de remerciements ne serait pas complète sans les remerciements à la famille. Evidemment je remercie mes parents, Jamila et Abdesalem, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, pour m'avoir aidée et soutenue dans tous les moments de doute de ma scolarité, qui m'ont appris à aller plus loin et vouloir plus, ma sœur Safae et son mari Ahmed, mon frère EL Mehdi, pour leurs conseils. Merci à mes tantes, oncles, cousins cousines. J'aimerais également adresser une pensée à ma deuxième famille, la famille Gay, merci Lydie, Christophe, Arnaud, Khadija, Salomé, Bernard et Martine...sans oublier bien entendu Mémé Monique et la famille Mailhat, Sacha, Nicolas, Stanislas, Graham, la famille Kowalski, Georges et Christiane.

Je tiens à remercier tous mes amis de l'Université Mohamed V de Rabat : Fatiha, Imane, Soukaina, Anas, Laila, Salah, Fouad, El Maniani,

Pour finir cette page, il me reste juste une personne à remercier. Evidemment le plus important de tous à mes yeux, puisque c'est l'homme qui partage ma vie. C'est lui qui a subi ma thèse de l'intérieur, les moments de doute et de joies, les répétitions et j'en passe...

SOMMAIRE GENERAL

Chapitre I : Introduction bibliographique

I. Qu'est-ce qu'un conducteur moléculaire ?	3
I.1 Introduction	3
I.2 Théorie de la conduction des matériaux moléculaires	4
I.3 Notions sur la supraconductivité	6
I.4 Les matériaux moléculaires supraconducteurs	12
I.5 Nécessité d'une mise en forme	20
II. Objectifs de la thèse	30
III. Liste des Figures du Chapitre I	32
IV. Liste des Tables du Chapitre I	34
V. Bibliographie du chapitre I	34

Chapitre II : Synthèse de nanoparticules de supraconducteurs moléculaires

I. Synthèse et caractérisation de nano-objets de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ par voie chimique	39
I.1 Rappels sur le supraconducteur TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	39
I.2 TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ en présence d'un polymère non ionique	40
I.3 TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ en présence des molécules amphiphiles neutres	49
II. Synthèse et caractérisation de nano-objets de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ par voie électrochimique	54
II.1 Synthèse	55
II.2 Microscopie électronique à transmission	55
III. Bilan sur la synthèse de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	57
IV. Nanoparticules de sels de Bechgaard en présence des molécules amphiphiles neutres	57
IV.1 Etat de l'art	57
IV.2 Synthèse de (TMTSF) ₂ ClO ₄ par électrocristallisation	59
IV.3 Synthèse de (TMTSF) ₂ PF ₆ par électrocristallisation	74
V. Bilan sur la synthèse des nano-objets de (TMTSF) ₂ X	81
VI. Propriétés physiques des nanoparticules obtenues	81
VI.1 Mesure de la conductivité sur poudre	81
VI.2 Conductivité par AFM	82
VI.3 Spectroscopie de photoélectrons	83

VI.4	Mise en évidence de la transition supraconductrice.....	84
VII.	Liste des Figures du Chapitre II.....	85
VIII.	Liste des Tables du Chapitre II	88
IX.	Bibliographie du chapitre II	88

Chapitre III : Vers des applications aux générateurs thermoélectriques organiques

I.	Introduction.....	92
II.	La thermoélectricité.....	94
II.1	Historique.....	94
II.2	Coefficients thermoélectriques	95
III.	Synthèse et caractérisation des nanoparticules de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ en présence d'une molécule amphiphile neutre	96
III.1	Synthèse	96
III.2	Caractérisations spectroscopiques.....	98
III.3	Microscopie électronique à transmission.....	100
III.4	Microscopie électronique à haute résolution	102
III.5	Microscopie à force atomique.....	104
III.6	Couplage AFM/Conductivité.....	104
III.7	Couplage AFM/Raman	105
III.8	Mesures thermoélectriques- Détermination de ZT	106
IV.	Conclusion	109
V.	Liste des Figures du Chapitre III.....	110
VI.	Liste des Tables du Chapitre III.....	111
VII.	Bibliographie du Chapitre III.....	111

Conclusion Générale 113

Chapitre IV : Détails expérimentaux

I.	Réactifs et solvants	119
I.1	Réactifs.....	119
I.2	Solvants.....	119
II.	Synthèses	119
II.1	Synthèse de [(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Ni(dmit) ₂]	119

II.2 Synthèse de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	120
III.Synthèses de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en présence de PEG ou de Triton.....	120
IV.Synthèses de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en présence d'octylfurfurylimine.....	121
V.Synthèse des nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6$).....	122
VI.Synthèse des nanoparticules de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$	125

Chapitre V : Techniques de caractérisation

I. Analyses élémentaires.....	129
II. Spectroscopie infrarouge	129
III. Spectroscopie UV-visible.....	129
IV. Spectroscopie Raman.....	129
V. Microscopie électronique	130
VI. Microscopie électronique à haute résolution	130
VII. Microscopie à force atomique.....	130
VIII. Couplage AFM/Raman.....	132
IX. Conductivité par AFM	132
X. Conductivité sur poudre	133
XI. Diffraction des rayons X.....	134
XII. Spectrométrie de photoélectrons (XPS ou ESCA).....	134
XIII. Mesure de la susceptibilité magnétique par la méthode TDO.....	137
XIV.Mesures thermoélectriques.....	138
XIV.1 Mesure d'effet Seebeck.....	138
XIV.2 Mesure de la diffusivité thermique	139
XIV.3 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	140

Chapitre I

Introduction bibliographique

Chapitre I : Introduction bibliographique

I.	Qu'est-ce qu'un conducteur moléculaire ?	3
I.1	Introduction	3
I.2	Théorie de la conduction des matériaux moléculaires	4
I.3	Notions sur la supraconductivité	6
I.3.1	Définition	6
I.3.2	Historique de la supraconductivité.....	6
I.3.3	Résistivité nulle.....	8
I.3.4	Effet Meissner et Ochsensfeld ou diamagnétisme parfait	9
I.3.5	Surface critique	9
I.3.6	Classification des supraconducteurs	10
I.3.7	Qu'est-ce qui fait l'intérêt des supraconducteurs ?.....	12
I.4	Les matériaux moléculaires supraconducteurs	12
I.4.1	Les sels de Bechgaard.....	13
I.4.2	Les sels supraconducteurs (BEDT-TTF) ₂ X.....	18
I.4.3	Matériaux conducteurs contenant la brique [M(dmit) ₂] ⁿ⁻	18
I.5	Nécessité d'une mise en forme.....	20
I.5.1	Introduction.....	20
I.5.2	Films minces de matériaux moléculaires	21
I.6	Nano-objets de conducteurs moléculaires	23
I.6.1	Nano-fils	23
I.6.2	Nanoparticules de conducteurs moléculaires.....	26
II.	Objectifs de la thèse	30
III.	Liste des Figures du Chapitre I	32
IV.	Liste des Tables du Chapitre I.....	33
V.	Bibliographie du chapitre I.....	34

I. Qu'est-ce qu'un conducteur moléculaire ?

I.1 Introduction

Les molécules, et en particulier les molécules organiques, ne sont pas en principe considérées comme des conducteurs. La première preuve de conductivité dans un composé organique a été obtenue en 1954 par oxydation du pérylène par du dibrome Br₂ (Figure 1) mais le sel conducteur formé était relativement instable ^[1]. Depuis le début des années 1970 et la synthèse des molécules de tétrathiafulvalène (TTF) et de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) (Figure 1), la recherche sur les conducteurs moléculaires suscite un fort engouement.

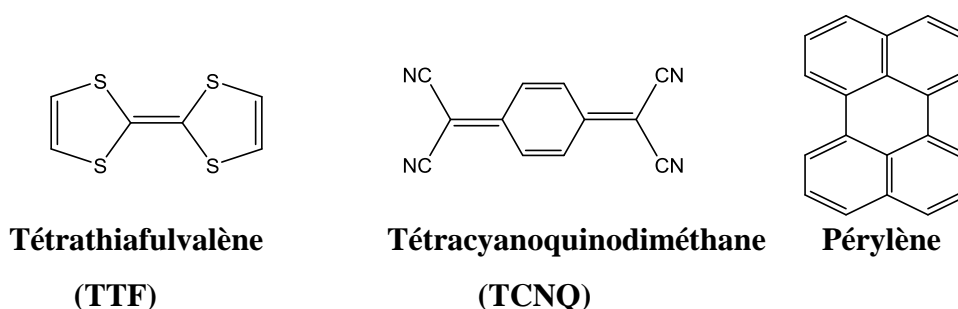


Figure 1 : Structures moléculaires de TTF, TCNQ et Pérylène.

Les conducteurs organiques sont rangés grossièrement en deux familles : les polymères conducteurs et les conducteurs moléculaires qui appartiennent à la famille des matériaux moléculaires. Les molécules constitutives des conducteurs moléculaires présentent généralement une forte délocalisation électronique. Dans les polymères conducteurs par exemple, le transfert de charge a lieu entre les orbitales moléculaires de type π de molécules adjacentes.

Les matériaux moléculaires sont des matériaux cristallins constitués uniquement de molécules ou de molécules et d'ions (organiques ou inorganiques). Ces matériaux peuvent présenter des propriétés physiques (optiques, conductrices, magnétiques) très variées étant donné que la modification d'une des molécules constitutives (substitution d'atomes, ajout de groupements fonctionnels,...) peut conduire à une structure et à des propriétés radicalement différentes du solide moléculaire. L'objet de ces modifications chimiques est de concevoir et de synthétiser une large gamme de nouveaux matériaux dont les propriétés physiques peuvent éventuellement être anticipées. Ces modifications chimiques ont donc pour double finalité :

- d'étudier, du point de vue fondamental, les propriétés physiques des matériaux moléculaires,
- de synthétiser des matériaux moléculaires qui pourraient être des candidats prometteurs pour d'éventuelles applications.

I.2 Théorie de la conduction des matériaux moléculaires

Pour expliquer le mécanisme de conduction électrique des matériaux moléculaires, il est nécessaire d'introduire la notion de bandes d'énergie. Les bandes qui nous intéressent sont au nombre de deux : la plus basse occupée, la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ou bande de valence, et celle qui lui est immédiatement supérieure, la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ou bande de conduction. La formation d'une bande non totalement remplie est la raison principale d'une conductivité de type métallique, cette bande étant créée soit par une oxydation partielle, soit par un transfert de charge partiel de la bande de valence vers la bande de conduction.

Dans le cas de *l'oxydation partielle*, une fraction des électrons est enlevée des niveaux occupés de plus haute énergie. Il y a ainsi formation d'une bande de valence partiellement remplie (Figure 2).

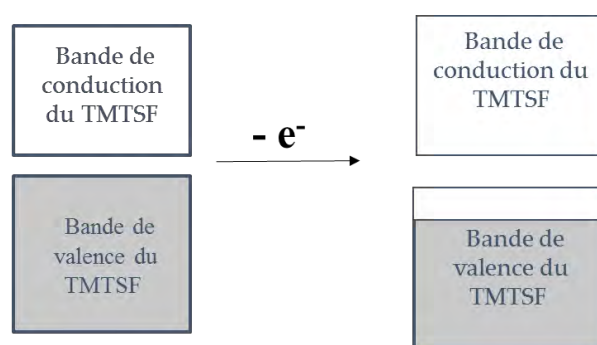


Figure 2 : Schéma du phénomène d'oxydation partielle d'une assemblée de molécules.

On obtient alors des systèmes dits à état d'oxydation fractionnaire tels que les sels d'ions radicaux. C'est le cas des sels à valence mixte du type $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, (sels de Bechgaard) dans lesquels l'anion X^- est monovalent et chaque entité TMTSF (tétraméthyltétrasélnafulvalène) (Figure 3) est alors formellement chargée $0,5^+$.

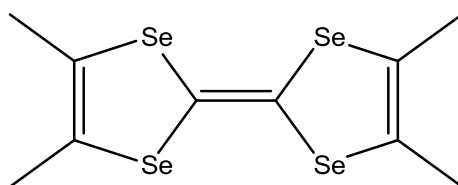


Figure 3 : Structure moléculaire du tétraméthyltétrasélnafulvalène (TMTSF).

Dans le cas *d'un transfert de charge partiel*, des électrons d'une molécule appelée donneur sont transférés vers une autre molécule, l'accepteur (Figure 4). La bande de valence initialement

pleine du donneur se vide partiellement au profit de l'accepteur dont la bande de conduction initialement vide se remplit partiellement.

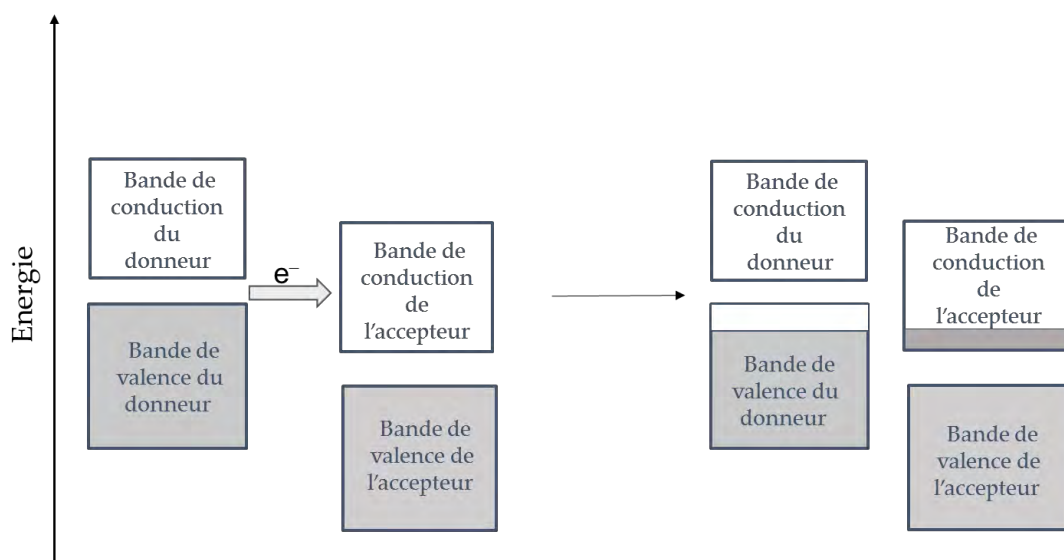


Figure 4 : Schéma du phénomène de transfert de charge entre deux molécules.

D'après la valeur du taux de transfert de charge, on peut distinguer trois situations électroniques différentes (D désigne le donneur et A l'accepteur) :

Transfert de charge nul ($\rho = 0$) : le complexe moléculaire est non ionisé (D^0A^0).

Transfert de charge complet ($\rho = 1$) : le complexe moléculaire contient deux entités totalement ionisées (D^+A^-). La délocalisation électronique implique le passage par des états doublements chargés défavorables, ces répulsions coulombiennes inhibent ce transfert électronique et génèrent un complexe semi-conducteur ou isolant.

Transfert de charge partiel ($0 < \rho < 1$) : le complexe moléculaire s'écrit $D^{\rho+}A^{\rho-}$. Les répulsions coulombiennes se trouvent ainsi limitées et la délocalisation électronique se fait aisément et, par conséquent, le complexe obtenu est un conducteur si la condition structurale (que nous verrons plus loin) est respectée. Le taux de transfert de charge (ρ) peut être déterminé par diverses méthodes, spectroscopiques (IR, Raman) ou bien structurales (méthodes des longueurs de liaisons, diffusion diffuse des rayons X ou des neutrons).

Les systèmes $[TTF][TCNQ]$ et $[TTF][Ni(dmit)_2]_2$ ($dmit^{2-}$: 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) sont deux exemples de conducteurs métalliques à transfert de charge. Dans le premier, le taux de transfert de charge déterminé par exemple par la position de la vibration de valence ν_{CN} du TCNQ, est de 0,59. En tenant compte des charges partielles, la formule de ce composé est donc $[TTF^{0,59+}][TCNQ^{0,59-}]$. Dans le second, des calculs de structure de bandes associés à des études de diffusion diffuse des rayons X, ont permis d'établir la formule $(TTF^{0,8+})[Ni(dmit)_2^{0,4-}]_2$.

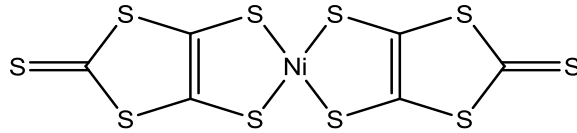


Figure 5 : Structure moléculaire de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (dmit^{2-} : 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate).

I.3 Notions sur la supraconductivité

I.3.1 Définition

La supraconductivité est la propriété que possèdent certains matériaux de conduire le courant électrique sans résistance à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée température critique (T_C). Ces matériaux supraconducteurs s'opposent également à tout champ magnétique externe.

I.3.2 Historique de la supraconductivité

« Le hasard fait bien les choses », comme on le dit souvent et ceci est d'autant plus vrai quand il s'agit de parler de supraconductivité, puisqu'en 1911, au cours de l'étude de la résistivité du mercure à la température de liquéfaction de l'hélium liquide, un étudiant du futur prix Nobel de physique, le hollandais K. Onnes, découvrit fortuitement que la résistivité s'annulait en dessous de 4,15 K ^[2]. Ce qui semblait être, au premier abord, juste une trouvaille anodine, va être à l'origine d'un boom en physique de la matière condensée. Cette découverte qui intervient juste trois ans après qu'on ait liquéfié pour la première fois de l'hélium, a permis au fil des ans la découverte d'autres métaux supraconducteurs tels que le plomb, l'étain, le vanadium, le cadmium, le molybdène, puis des alliages métalliques avec des températures critiques de plus en plus élevées. Au début des années 1970, la limite semblait être presque atteinte avec l'alliage Nb_3Ge qui plafonnait à 23,3 K. Paradoxalement, des métaux considérés comme de bons conducteurs tels que l'or, l'argent ou le cuivre, ne sont pas supraconducteurs.

Jusqu'en 1933, on a bien cru que les supraconducteurs se différenciaient des métaux normaux par le fait que leur résistivité devenait nulle en dessous de T_C . Cependant W. Meissner et R. Ochsenfeld ^[3] ont montré que, refroidi à des températures inférieures à sa température critique, un supraconducteur plongé dans un champ magnétique expulse le flux magnétique de l'intérieur de son volume.

En 1935, F. et H. London ^[4] développèrent, en s'appuyant sur ces différentes observations, la première théorie phénoménologique satisfaisante de la supraconductivité, en ajoutant aux équations de Maxwell de l'électromagnétisme, des équations constitutives prenant en compte les résultats expérimentaux concernant la résistance nulle et l'effet Meissner. Ils déduisirent ainsi que

le champ extérieur appliqué H_{ext} ne disparaissait pas brutalement à la surface du supraconducteur, mais diminuait progressivement dans la profondeur des matériaux.

Quelques années plus tard, en 1950, la théorie générale des transitions de phases du deuxième ordre, publiée par V. L. Ginzburg et L. D. Landau ^[5], permit de mieux comprendre la supraconductivité. Ils introduisirent pour cela la notion de paramètre d'ordre supraconducteur qui est une fonction complexe dont l'amplitude donne la probabilité de présence des électrons supraconducteurs, et dont la phase conditionne la circulation du courant.

Mais pour eux, seuls des matériaux purs étaient identifiés comme supraconducteurs présentant un « diamagnétisme parfait » en dessous d'une valeur critique du champ magnétique. Mais déjà, en 1937, L. V. Schubnikov ^[6] observait que certains alliages présentaient d'abord un diamagnétisme parfait jusqu'à une valeur H_{C1} et ensuite un diamagnétisme partiel jusqu'à une valeur H_{C2} du champ magnétique, nettement plus élevée. Il a fallu attendre les travaux de A. A. Abrikosov ^[7] pour comprendre qu'il existe deux types de supraconducteurs : les supraconducteurs de types I, ne présentant qu'un seul champ critique et les supraconducteurs de types II, pour lesquels on peut observer deux champs critiques. La théorie de Ginzburg-Landau, qui fut à l'origine de la découverte de A. A. Abrikosov (Prix Nobel 2003), avait alors un domaine de validité limité aux environs de la température critique à champ magnétique nul, ce qui motiva, par la suite, la publication de nouvelles théories. Des développements théoriques et expérimentaux considérables furent obtenus.

C'est ainsi que va être formulée, en 1957, la description microscopique de l'état supraconducteur par Bardeen, Cooper et Schrieffer (la théorie BCS) ^[8]. La base de la théorie BCS est de décrire l'interaction d'un gaz d'électrons de conduction, c'est-à-dire un liquide de Fermi, avec les vibrations élastiques du réseau cristallin que sont les phonons. De nombreuses prédictions de la théorie BCS ont été vérifiées depuis sa formulation qui prévoyait, par exemple, une température critique maximale de 25 K. Depuis, il a été découvert expérimentalement que, dans certaines conditions, cette température critique pouvait atteindre 40 K pour le composé MgB_2 . Ce couplage entre les électrons et les phonons mène à une interaction attractive entre électrons qui rend la surface de Fermi instable en dessous de T_C . Il y a alors une transition de phase du deuxième ordre vers un état supraconducteur dans lequel les électrons de la surface de Fermi sont liés en paires de Cooper qui sont toutes décrites par la même fonction d'onde.

En 1962, le physicien britannique B. Josephson ^[9] a montré que des paires de Cooper peuvent franchir, par effet tunnel, une fine couche d'isolant séparant deux supraconducteurs. Cet effet,

spécifiquement quantique, appelé effet Josephson, constitue le point de départ d'une technologie des supraconducteurs hautement prometteuse notamment dans le domaine de l'électronique.

Mais, c'est surtout la découverte en 1986 par J. O. Bednorz et K. A. Müller ^[10] de la supraconductivité dans les céramiques $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ avec une T_C de 30 K qui va relancer une recherche que l'on croyait vaine pour obtenir des supraconducteurs avec des températures critiques de plus en plus élevées. Mais ce n'était qu'un début. En effet, neuf mois après, un composé à base d'Y-Ba-Cu-O ($T_C = 92$ K), puis en 1988 un autre à base de Tl-Sr-Ca-Cu-O ($T_C = 125$ K) furent découverts. La barrière de la température de liquéfaction de l'azote (77 K soit -196°C) était largement dépassée. Les oxydes supraconducteurs se révélaient donc de très bons candidats avec de hautes températures critiques.

Mais de nouveaux problèmes se présentaient. Dans la forme céramique la plus facile à préparer, ces oxydes supraconducteurs à "haute" température voyaient leurs capacités supraconductrices bridées par un courant critique I_C décevant. Le gain en température ne se traduisait pas vraiment par un gain en performances. Aujourd'hui, la "course aux températures critiques" s'essouffle quelque peu au profit d'un souci de compréhension des phénomènes physiques au niveau atomique.

Le record de température critique atteint aujourd'hui 164 K (-109°C) avec des composés au mercure sous hautes pressions, un facteur 7 a été gagné en 10 ans et on ne désespère pas d'obtenir des supraconducteurs à la température ambiante.

I.3.3 Résistivité nulle

La « première signature » du caractère supraconducteur d'un matériau est sa résistivité nulle (Figure 6) en dessous de T_C qui se traduit par une transition franche, et sépare ainsi le comportement de l'état normal du matériau de celui de son état supraconducteur. L'intervalle de température dans lequel la résistivité change brusquement est très étroit et il est inférieur à 10^{-5} K dans le gallium très pur ^[11]. Ceci indique que l'état supraconducteur est un nouvel état de la matière, autrement dit un état qui correspond à un arrangement particulier du système des électrons. On peut donc dire que le franchissement de la température critique correspond à une transition de phase.

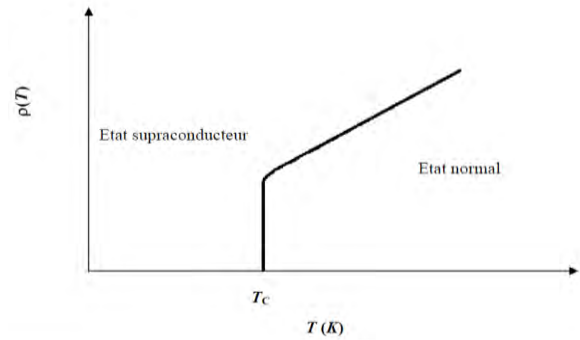


Figure 6 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température.

I.3.4 Effet Meissner et Ochsenfeld ou diamagnétisme parfait

La « deuxième signature » des matériaux supraconducteurs est leur aptitude à expulser un champ magnétique extérieur appliqué H_a (de faible amplitude), quand ils sont refroidis en dessous de T_c . De la même façon, si l'on refroidit un supraconducteur, puis que l'on applique un faible champ magnétique, les lignes de flux ne pénètrent pas dans le matériau. Le champ magnétique B à l'intérieur du matériau est donc nul. Cette caractéristique appelée « effet Meissner » n'est pas une propriété d'un conducteur parfait qui est seulement caractérisé par sa résistance nulle (Figure 7). Aussi, W. Meissner et R. Ochsenfeld ^[3] vont expliquer cette propriété des supraconducteurs par l'apparition de supracourants à la surface du matériau créant un flux magnétique qui s'oppose exactement au champ magnétique extérieur.

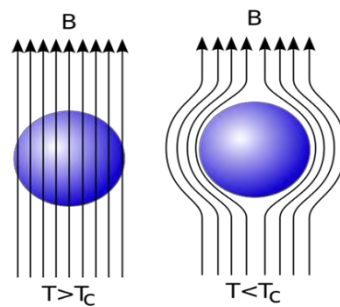


Figure 7 : Effet Meissner dans une sphère supraconductrice ^[12].

I.3.5 Surface critique

La température critique de transition T_c , le champ critique thermodynamique H_c et la densité de courant critique J_c permettent de définir un domaine supraconducteur en dehors duquel le matériau retrouve son état normal comme l'illustre la Figure 8 ^[13]. Autrement dit, ces trois paramètres critiques forment une surface critique délimitant un volume dans l'espace (J_c, T_c, H_c) en dehors duquel le matériau cesse d'être non dissipatif et retrouve un comportement normal, et à

l'intérieur de la surface, le matériau est supraconducteur. On dit qu'il se trouve dans un état supraconducteur non dissipatif.

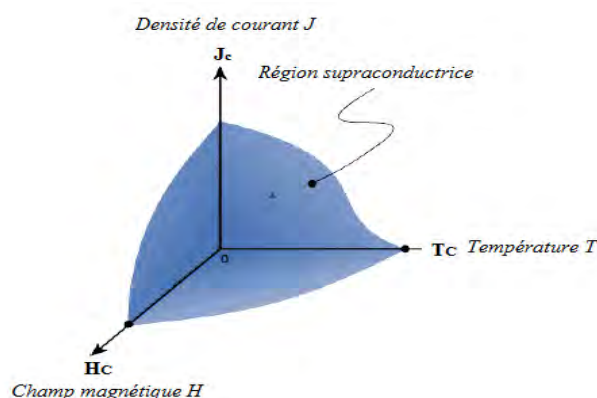


Figure 8 : Illustration de la dépendance fonctionnelle de l'état supraconducteur en ce qui concerne le champ magnétique, la température et la densité de courant.

I.3.6 Classification des supraconducteurs

I.3.6.1 Supraconducteurs de type I

En général, ce sont des métaux purs (Hg, Pb, Sr,...) et des métalloïdes qui présentent une conductivité importante à température ambiante ($\sim 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$). Ils requièrent une très basse température pour ralentir assez les vibrations moléculaires et faciliter ainsi le flux d'électrons sans résistance en accord avec la théorie BCS. Ils ont une longueur de cohérence supérieure à la profondeur de pénétration et les vortex ne peuvent s'y former ^[14]. Ayant une très basse température de transition T_C , ils se caractérisent par un écrantage total du champ extérieur assuré par des courants supraconducteurs circulant à la périphérie de l'échantillon (Figure 9). Donc, dans ce type de supraconducteurs, la répartition des courants n'est pas homogène, le courant circule uniquement en surface, dans l'épaisseur de London. Le comportement d'un tel supraconducteur est relativement simple du fait de l'existence d'un seul champ critique : seuls deux états sont possibles, l'état avec effet Meissner, et l'état normal où le matériau retrouve une résistivité.

On peut tracer schématiquement le diagramme de phases d'un supraconducteur de type I dans le plan (H, T) (Figure 10), où on peut facilement identifier, au-dessous de la courbe $H_C(T)$, l'état supraconducteur, dit aussi état Meissner, et au-dessus l'état normal.

I.3.6.2 Supraconducteurs de type II

Excepté les éléments vanadium, technétium et niobium, la catégorie des supraconducteurs de type II est constituée de composés métalliques et d'alliages. Les composés supraconducteurs dits « pérovskites » (les céramiques métal-oxyde, qui ont normalement un ratio de 2 atomes de

métal pour 3 atomes d'oxygène) appartiennent au groupe de type II. Ils ont une température critique plus élevée que ceux de type I par un mécanisme non encore entièrement compris.

Ces matériaux possèdent deux champs magnétiques critiques H_{C1} et H_{C2} dépendant de la température. Ainsi, ils peuvent se trouver dans trois états : l'état normal, l'état supraconducteur, et l'état mixte, où la phase normale coexiste avec la phase supraconductrice. Sous H_{C1} , le matériau est complètement dans l'état supraconducteur. Lorsqu'il franchit ce champ magnétique critique, il se retrouve à l'état mixte, c'est-à-dire que le flux commence à pénétrer dans l'objet à travers de minces faisceaux appelés vortex. Si ce champ dépasse H_{C2} , le matériau atteint l'état normal de la même façon qu'il avait outrepassé la température critique sans être soumis à un quelconque champ magnétique extérieur.

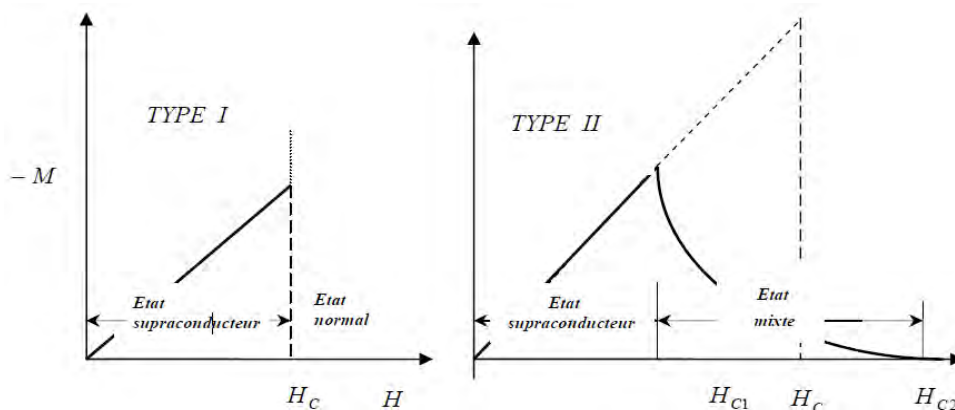


Figure 9 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué d'un supraconducteur de type I (à gauche) ou de type II (à droite).

Le diagramme de phases (Figure 10) d'un supraconducteur de type II est par contre beaucoup plus complexe. Même si l'état Meissner existe aussi, il est séparé de l'état normal par une zone supplémentaire déjà signalée, l'état mixte. Outre les deux champs critiques H_{C1} et H_{C2} ^[15], il existe un troisième champ H_{C3} qui agit surtout en surface, notamment quand un champ B_a est appliqué parallèlement à cette surface. Un état supraconducteur y persiste jusqu'à l'induction H_{C3} ^[16] où la supraconductivité est totalement détruite.

Fondamentalement parlant, il n'y a pas de différence entre le mécanisme de la supraconductivité de type I et celle de type II, parce que dans les deux cas, il s'agirait d'un mécanisme où il y a une interaction attractive entre les électrons induite par l'interaction électron-phonon. Les deux types ont des propriétés thermiques à peu près semblables lorsqu'ils effectuent la transition de l'état normal à l'état supraconducteur, en champ magnétique nul. La différence entre les deux types de supraconducteurs est plutôt liée aux propriétés de pénétration du champ

magnétique dans le métal supraconducteur, et plus précisément à la valeur comparée de la profondeur de pénétration λ et la longueur de cohérence ξ .

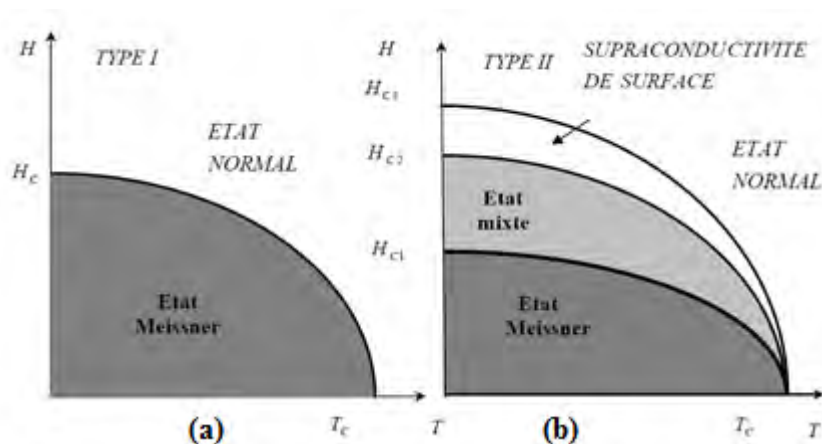


Figure 10 : Diagramme de phases de supraconducteurs de type I (a) et II (b) ^[10-12]

I.3.7 Qu'est-ce qui fait l'intérêt des supraconducteurs ?

Les conducteurs classiques, le cuivre par exemple, couramment utilisés aujourd'hui remplissent parfaitement leurs fonctions, mais ils s'échauffent (pertes par effet Joule), et ce phénomène de pertes est incontournable. Cet échauffement peut même dans certains cas causer la perte pure et simple du conducteur, c'est le « fusible ». Bien que l'industrie électrique ne soit pas prête à adopter cette nouvelle technologie des supraconducteurs qui constitue pour elle un grand changement, il existe déjà plusieurs applications de la supraconductivité. La supraconductivité se retrouve dans plusieurs domaines : en fusion nucléaire, en imagerie médicale par résonance magnétique, dans le stockage d'énergie électrique (les anneaux de stockage) ou bien dans les transports (trains à lévitation magnétique mais aussi propulsion magnétohydrodynamique). Ces applications constituent des applications à grande échelle avec toutes les conséquences économiques que cela implique.

I.4 Les matériaux moléculaires supraconducteurs

Les supraconducteurs dits « organiques » incluent des sels moléculaires, des polymères et des dérivés du carbone (nanotubes de carbone et composés à base de C_{60}). En raison de leur nature chimique, ils sont aussi appelés supraconducteurs « moléculaires ». La possibilité de manifestation de supraconduction dans ces systèmes a été prédite de manière théorique en 1964 par W. A. Little ^[17] qui s'inspira de la théorie BCS et qui proposa un nouveau type de supraconducteur dans lesquels des excitons (excitation électronique intermoléculaire ou intra-atomique), jouent le rôle de phonons.

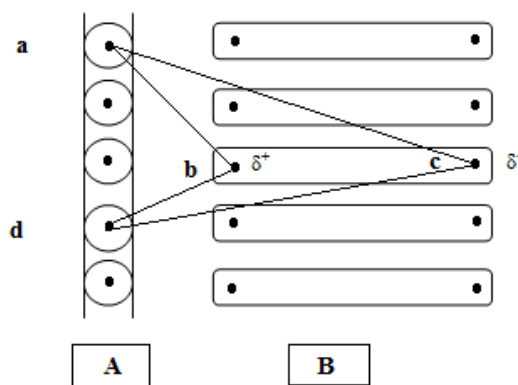


Figure 11 : Représentation de l'interaction électron-exciton du modèle de W. A. Little.

La Figure 11 représente la structure monodimensionnelle d'un supraconducteur organique dans lequel W. A. Little définit l'excitation excitonique ^[18]. La colonne A est une arête conductrice. La colonne B est une série de molécules polarisables. Si on considère un électron dans la colonne A, en **a**, sa charge induit une polarisation des chaînes B (pour une seule molécule, en **b** et **c**, les charges respectives sont δ^+ et δ^-). Cette polarisation crée une force d'attraction coulombienne sur un autre électron situé en **d** et provoque la vibration de l'entité polarisable, définissant l'interaction électron-exciton. Ce modèle permettra d'étudier le composé conducteur $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot H_2O$ synthétisé par W. Knop en 1842 ^[19]. Dans ce composé, l'arête conductrice est définie par l'empilement des atomes de platine ; les entités polarisables sont les ligands cyano CN^- .

I.4.1 Les sels de Bechgaard

Les sels de Bechgaard ont pour formule générale $(TMTSF)_2X$ où X^- désigne un anion inorganique ($X^- = ClO_4^-, PF_6^-, ReO_4^- \dots$).

En 1979 ^[20], K. Bechgaard décrit la synthèse du premier supraconducteur organique, concrétisant ainsi la prédiction de W. A. Little ^[17]. Il s'agit du composé $(TMTSF)_2PF_6$ qui présente une transition supraconductrice à la température de 1,2 K sous une pression de 9 kbar. Ce dernier est constitué par des empilements colonnaires de molécules organiques de TMTSF entre lesquels s'intercalent les anions PF_6^- . Malgré la présence de fortes interactions inter-chaînes mises en évidence à travers les distances courtes Se...Se, le transport électrique y est quasi-unidimensionnel (Q1D) suivant l'axe des empilements ($\sigma = 600 \text{ S.cm}^{-1}$). Cette découverte a été suivie en 1981 de celle de $(TMTSF)_2ClO_4$, premier composé organique présentant un comportement supraconducteur à pression atmosphérique ($T_c = 1,4 \text{ K}$) ^[21].

Outre la propriété de supraconductivité, les sels de Bechgaard présentent une multitude de phénomènes coopératifs intéressants incluant des états « onde de densité de spin » (ODS), des

cascades de transitions de phases induites par champ magnétique (FISDW), des oscillations rapides de la magnétorésistance (RO), de la mise en ordre anionique (AO), des états « liquide de Luttinger » dans la phase métallique.

Contrairement aux supraconducteurs à haute température critique qui sont très sensibles au dopage en oxygène ^[22], les propriétés physiques des sels de Bechgaard (TMTSF)₂X peuvent être modifiées par des paramètres physiques extérieurs ^[23] tels que la température, la pression, le champ magnétique, la nature des anions ou par une substitution des atomes de sélénium par les atomes de soufre (sels de Fabre).

1.4.1.1 La structure cristalline de (TMTSF)₂X

Les composés (TMTSF)₂X sont des sels à valence mixte constitués de deux molécules organiques de TMTSF et d'un anion monovalent inorganique X⁻, par unité asymétrique qui assure l'électronéutralité. Des monocristaux de ces phases sont obtenus par la technique d'électrocristallisation dans laquelle la molécule de TMTSF subit une oxydation électrochimique en présence de l'anion X⁻ qui joue à la fois le rôle de réactif et d'électrolyte support dans le sel [R₄N]X (Tableau 1) ^[24]

Géométrie	Anion X ⁻
Monoatomique sphérique	Br ⁻
Linéaire	SCN ⁻
Triangulaires	NO ₃ ⁻
Tétraédrique	ClO ₄ ⁻ , ReO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻
Construit sur un Tétraèdre	FSO ₃ ⁻ , F ₂ PO ₂ ⁻
Octaédrique	PF ₆ ⁻ , SbF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻ , TaF ₆ ⁻
En forme de V	H ₂ F ⁻

Tableau 1 : Géométrie des anions X⁻ rencontrés dans les sels de Bechgaard du type (TMTSF)₂X.

Dans les sels de Bechgaard, l'entité TMTSF est formellement chargée de 0,5+. En réalité, une molécule de TMTSF est chargée +1 alors que la seconde est neutre. Cependant, un transfert électronique intermoléculaire rapide entre ces deux molécules implique que celle qui est neutre devient chargée +1 alors que celle chargée se réduit au nombre d'oxydation formel de zéro. Ceci explique la dénomination de valence mixte pour ces composés.

Les molécules de TMTSF sont planes et s'empilent en colonnes le long de l'axe cristallographique *a* par recouvrement des orbitales moléculaires de types π . Elles forment ainsi une collection de chaînes conductrices entre lesquelles viennent s'intercaler les anions (Figure 13). Les molécules donneuses de TMTSF sont reliées par des symétries d'inversion, avec un centre

d'inversion situé entre ces molécules, ce qui rend les colonnes faiblement couplées dans la direction b définissant des plans (ab) qui alternent dans la direction c avec des chaînes d'anions isolantes, constituant ainsi un conducteur quasi-unidimensionnel fortement anisotrope.

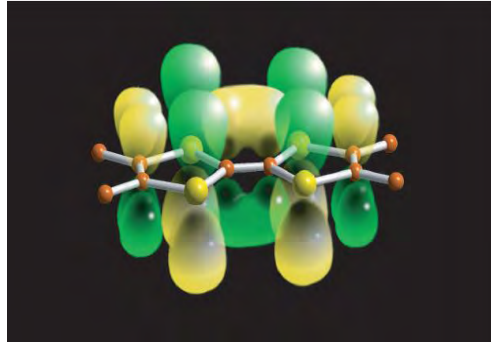


Figure 12 : La molécule de TMTSF

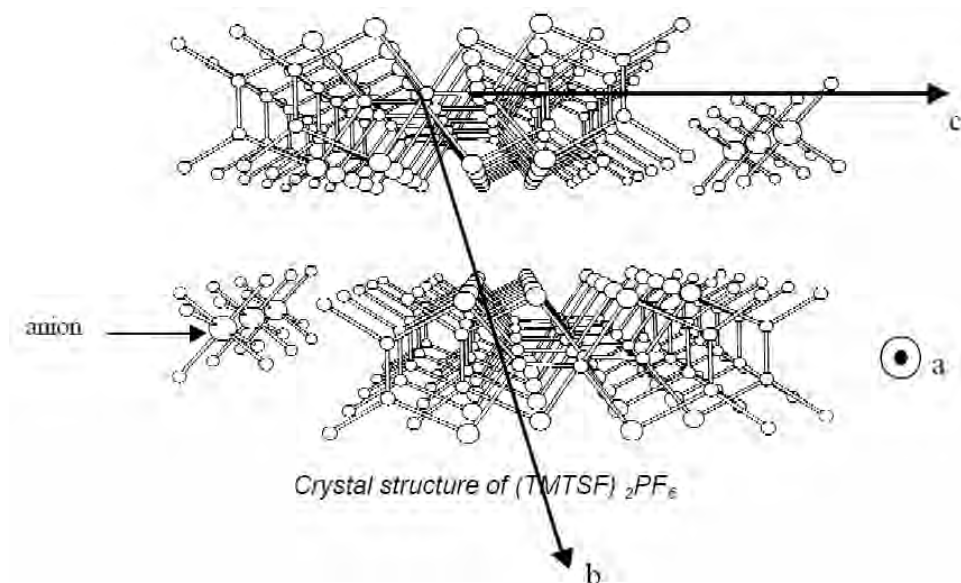


Figure 13 : Vue tridimensionnelle de la chaîne conductrice dans les conducteurs organiques $(\text{TMTSF})_2\text{X}$. Les molécules organiques planes de TMTSF sont empilées en zig-zag et forment des colonnes dans la direction des chaînes a.

Dans la molécule de TMTSF, la dernière orbitale remplie est doublement occupée, chaque anion X^- « prend » un électron pour deux molécules de TMTSF. Autrement dit, on compte un trou pour deux molécules de TMTSF. Ce qui correspond à 1/4 de remplissage en termes de trou. La bande ainsi formée au lieu d'être complètement remplie ce qui correspond à deux électrons par TMTSF devient donc à 3/4 remplie, ce qui confère un caractère métallique à ces matériaux.

Les molécules sont légèrement dimérisées à cause des interactions inter-chaînes entre deux molécules de TMTSF en glissement l'une par rapport à l'autre. Une telle dimérisation qui se

produit le long de la direction d'empilement des molécules de TMTSF aura une grande influence sur les propriétés électroniques du matériau.

1.4.1.2 La structure électronique

La famille de conducteurs organiques $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ se caractérise par une multitude d'états électroniques qui peuvent être stabilisés à basse température : état métallique, onde de densité de spin (ODS), supraconducteur (SC), onde de densité de spin induite sous champ (ODSIC) selon que l'on varie la nature de l'anion, la pression hydrostatique, la température ou le champ magnétique. Les intégrales de transfert t_a , t_b et t_c gouvernent la physique des conducteurs organiques quasi-unidimensionnels. La forte anisotropie entre les trois directions donne au système le caractère quasi-unidimensionnel, d'où la stabilisation de phases onde de densité de spin. En augmentant la pression, les intégrales de transfert augmentent et l'anisotropie diminue. C'est ainsi que la supraconductivité qui nécessite un système tridimensionnel est favorisée.

1.4.1.3 Rôles des anions

En première approximation, les anions X^- ne semblent jouer aucun rôle dans le comportement électronique. Ils stabilisent la structure des cristaux en maintenant la neutralité électrique et séparent les colonnes dans une structure unidimensionnelle. Conformément aux mesures thermodynamiques, les systèmes purement 1D sont incapables de révéler un ordre à longue distance et de subir une transition de phase à cause des fluctuations thermiques, et même des fluctuations quantiques à 0 K. Néanmoins, l'existence de symétries brisées dans les sels de Bechgaard tels que la supraconductivité et l'état ODS n'est autre que la signature d'un comportement bi- ou tridimensionnel à basse température. Ceci est évidemment la conséquence d'un couplage transverse entre les molécules de TMTSF adjacentes.

Dans les sels de Bechgaard ou de Fabre (analogues contenant la molécule de thétraméthyltétrathiafulvalène TMTTF) les groupements méthyles des molécules organiques TMTSF ou TMTTF délimitent les cavités centrosymétriques où les anions X^- seront localisés à haute température. Selon leur symétrie, différents anions peuvent être logés dans ces cavités : sphériques (Br^- , ...), octaédriques (PF_6^- , AsF_6^- , ...), tétraédriques (ClO_4^- , ...) triangulaires (NO_3^- ...) ou linéaires (SCN^- , ...).

Les anions centrosymétriques (octaédriques et sphériques) n'introduisent aucun désordre dans la structure du cristal puisqu'ils possèdent, par symétrie, une position unique dans le cristal. Par contre, la symétrie d'inversion implique que les anions non centrosymétriques (tétraédriques, triangulaires et linéaires) introduisent un désordre statique structural avec au moins deux

orientations possibles pour les anions (chaque orientation favorisant un contact rapproché avec l'un des atomes de sélénium des molécules de TMTSF). A cet ordre d'orientation est associée une entropie de configuration, qui conduit en général à très basse température à la formation d'une transition structurale ordre-désordre qui affecte considérablement la structure électronique du matériau. La transition ordre-désordre des anions est la seule instabilité qui ne soit pas induite par les chaînes conductrices. Elle est simplement la conséquence de l'effet de refroidissement, qui se traduit expérimentalement par l'observation de surstructure, correspondant à l'orientation des anions selon l'un ou plusieurs des axes cristallographiques ^[25]. La mise en ordre des anions caractérisée peut s'accompagner dans certains cas d'une transition métal-isolant si la composante du vecteur d'onde dans la direction a est $1/2$, comme dans le cas du composé $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$. Ce dernier présente une transition vers 180 K ^[26]. Cependant, la mise en ordre dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est stabilisée dans un état relaxé pour une vitesse de refroidissement très lente autour de $T_{AO} = 24$ K ^[27]. L'état métallique n'est pas détruit et un état supraconducteur est stabilisé au-dessous de 1,2 K.

D'après le Tableau 2, remarquons que les sels de Bechgaard ne sont supraconducteurs qu'à très basse température et sous pression, à l'exception de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ^[21] qui est le seul de cette famille pour lequel la supraconduction apparaît à pression ambiante.

Composés	T_c	Pression (kbar)
$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	1,10	6,50
$(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$	1,10	12,00
$(\text{TMTSF})_2\text{SbF}_6$	0,40	11,00
$(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$	1,40	12,00
$(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$	1,30	9,50
$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$	1,20	0,001
$(\text{TMTSF})_2\text{FSO}_3$	3,00	5,00

Tableau 2 : Température critique T_c et pression associée à la transition supraconductrice dans les sels de Bechgaard $(\text{TMTSF})_2\text{X}$.

I.4.2 Les sels supraconducteurs (BEDT-TTF)₂X

Nous avons déjà précisé que les sels de Bechgaard sont des systèmes π dans lesquels les chalcogènes (S, Se) situés en périphérie des molécules sont la clé de la genèse des propriétés de transport remarquables de ces conducteurs moléculaires. L'un des moyens d'augmenter leur efficacité est de préparer des systèmes favorisant leur développement de manière bi- ou tri-dimensionnelle. Cette quête de la découverte de supraconducteurs organiques bi- ou tri-dimensionnels a débuté en 1980 et a permis d'isoler environ 130 autres composés organiques supraconducteurs. Parmi ces derniers, plus d'un tiers sont des composés construits à partir de la molécule de BEDT-TTF, le bis(éthyledithio)tétrathiafulvalène ^[24] (Figure 14).

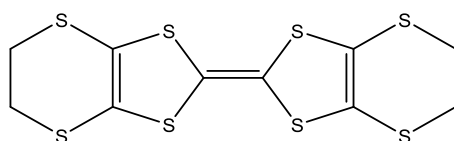


Figure 14 : Structure moléculaire de bis(éthyledithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF).

Les sels à transfert de charge et les composés à état d'oxydation fractionnaire contenant l'entité BEDT-TTF sont obtenus sous forme de monocristaux par électrocristallisation (oxydation de la molécule de BEDT-TTF en présence de l'anion X^-). Un grand nombre de ces composés présente une transition supraconductrice. Le premier supraconducteur de la famille des dérivés du BEDT-TTF est (BEDT-TTF)₂(ReO₄), mais β - (BEDT-TTF)₂I₃ isolé par E. Yagubskii en 1984 le premier supraconducteur de cette famille à pression ambiante ($T_C = 1,5$ K) ^[28] est le composé κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, préparé par G. Saito en 1996. Ce dernier détient le record de température critique des supraconducteurs organiques, avec une valeur de 12,8 K sous 300 bar ^[29].

Une caractéristique importante de cette famille réside dans le polymorphisme des composés isolés (phases α , β , κ , θ ,) qui conduit, pour une même stœchiométrie, à des propriétés de transport différentes. Parmi les arrangements rencontrés, celui de type kappa (κ) peut être décrit comme des feuillets de molécules de BEDT-TTF associées en paires orthogonales entre lesquelles se développent des interactions électroniques bidimensionnelles. L'organisation sous forme d'empilement n'est pas observée dans cet arrangement mais n'exclut pas l'apparition de la supraconductivité.

I.4.3 Matériaux conducteurs contenant la brique [M(dmit)₂]ⁿ⁺

Le ligand 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate communément appelé dmit²⁻ est à la base d'une quantité substantielle de recherches développées et conjointement à la chimie du TTF. En 1975,

Steimecke décrit la première synthèse relativement aisée de ce ligand. Elle consiste en la réduction du disulfure de carbone par le sodium dans le diméthylformamide. Ceci conduit à un mélange équimolaire de dianions dimercaptoisotrithione et trithiocarbonate. La séparation des espèces ioniques est réalisée en traitant le mélange successivement par une solution de Zn(II) qui complexe sélectivement le ligand dmit^{2-} et de sels d'ammonium qui permet la précipitation du complexe (Figure 15) ^[30].

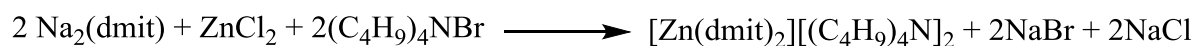
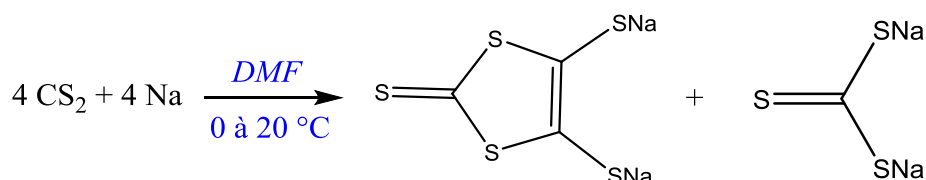


Figure 15 : Voies de synthèse des complexes stables de $[\text{Zn}(\text{dmit})_2][\text{R}_4\text{N}]_2$.

Steimecke décrit également la préparation du complexe dianionique $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ sous forme d'un sel de tétraéthylammonium ^[31]. En 1984, P. Cassoux et L. Valade réalisent l'oxydation de ce composé par l'iode. Le produit obtenu, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_{0,29}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, présente une valeur de conductivité remarquablement élevée pour un complexe moléculaire ($\sigma = 10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^[32]. En 1986 est découvert le premier supraconducteur moléculaire contenant un complexe d'un métal de transition : $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$. La synthèse de $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ a été réalisée en utilisant la technique de diffusion lente à partir de solutions de $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ et de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. La structure des monocristaux aux morphologies de fines aiguilles peut être décrite comme des empilements ségrégués de molécules du donneur TTF et de molécules du complexe $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ (Figure 16) ^[33].

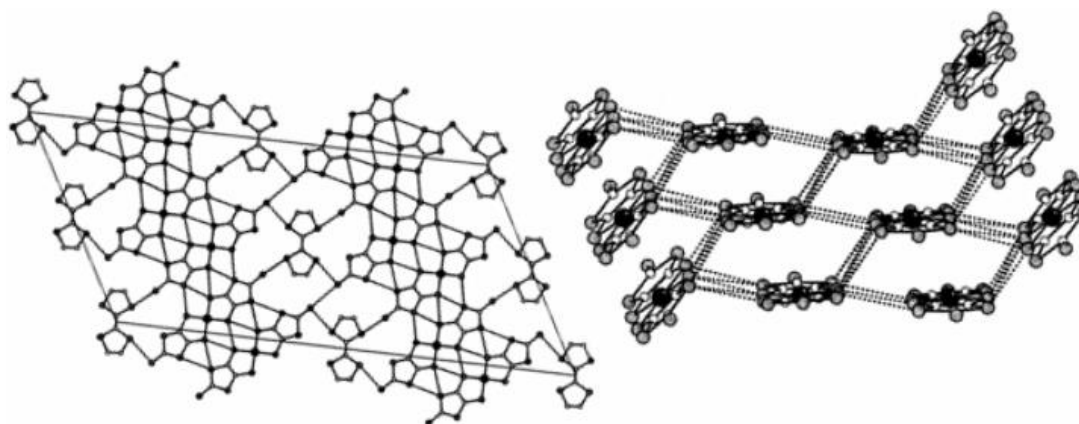


Figure 16 : Structures tridimensionnelles de la maille du $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (à gauche) et empilements 2D des unités adjacentes de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ montrant les interactions $\text{S}\dots\text{S}$ (à droite) ^[33].

Dans ce matériau, des interactions S...S courtes (distances inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des atomes de soufre) se développent dans les trois directions de l'espace et stabilisent le comportement métallique du matériau jusqu'à 3 K. Le phénomène de supraconduction apparaît dans $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ à 1,62 K sous une pression de 7 kbar.

Le Tableau 3 rassemble les phases supraconductrices dérivées des complexes du ligand dmit²⁻.

Complexes	T_C (K)	Pression (kbar)
α -TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	1,6	7,0
α -TTF[Pd(dmit) ₂] ₂	6,5	20,0
α' -TTF[Pd(dmit) ₂] ₂	1,7	22,0
β -[(CH ₃) ₄ N][Ni(dmit) ₂] ₂	5,0	7,0
β' -[(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ P][Pd(dmit) ₂] ₂	4	2,4
β -[(CH ₃) ₄ N][Pd(dmit) ₂] ₂	6,2	6,5
α -[(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ N][Pd(dmit) ₂] ₂	4,0	2,4
α -[EDT-TTF][Ni(dmit) ₂]	1,3	Pression ambiante

Tableau 3 : Température critique T_C et pression associée à la transition supraconductrice dans les composés à transfert de charge à ligand dmit²⁻.

I.5 Nécessité d'une mise en forme

I.5.1 Introduction

Comme il a été dit précédemment, les matériaux moléculaires ont vu le jour il y a une cinquantaine d'années. Ils ont connu, et connaissent encore aujourd'hui un grand essor. Ils suscitent de plus en plus d'engouement car, en raison de leur synthèse aisée et de leur faible masse moléculaire, ils pourraient être, à l'avenir, utilisés dans des composants optiques, magnétiques ou électroniques. Un défi du futur est d'ailleurs la construction d'un ordinateur moléculaire.

Cependant, il faut savoir que les matériaux moléculaires ne pourront avoir qu'un nombre limité d'applications industrielles s'ils sont utilisés sous forme de cristaux de taille macroscopique en raison de leur fragilité mécanique et de la difficulté de les obtenir de taille convenable et en quantité suffisante. Ainsi, il est essentiel de les préparer sous une autre forme plus adéquate, notamment sous forme de films minces. La mise en forme de matériaux moléculaires est un domaine qui a été peu développé jusqu'à présent. Cependant, en raison des avancées/exigences technologiques, de plus en plus de groupes de recherche s'y consacrent désormais. Ces méthodes dites de « mise en forme » permettent d'envisager un avenir industriel à ces matériaux. Elles sont l'outil qui permet d'exploiter pleinement leurs propriétés physico-chimiques et de répondre aux exigences des applications industrielles.

I.5.2 Films minces de matériaux moléculaires

Les techniques les plus fréquemment appliquées pour obtenir des films minces de conducteurs moléculaires sont à séparer en deux catégories :

- Celles qui s’effectuent en phase gazeuse telles que la PVD (Physical Vapour Desposition soit Dépôt Physique en Phase Vapeur) ou la CVD (Chemical Vapour Deposition soit Dépôt Chimique en Phase Vapeur),
- Celles qui s’effectuent en phase condensée (principalement en solution) telles que la méthode de Langmuir-Blodgett et l’électrodéposition. Ces techniques, de mise en œuvre beaucoup plus facile (travail à température ambiante et à pression atmosphérique) sont moins coûteuses que les techniques par voie sèche.

Les premiers films minces de matériaux moléculaires ont été obtenus en 1975. Il s’agissait de films du conducteur [TTF][TCNQ], obtenus en utilisant la technique d’évaporation thermique sous haut vide (10^{-5} à 10^{-3} torr) [34].

La technique permettant de préparer des films minces d’une grande variété de conducteurs moléculaires est l’électrodéposition. En effet, dans la majorité des cas, l’oxydation du donneur nécessite d’imposer un courant. Le but de l’électrodéposition est donc de recouvrir la surface d’un substrat par un dépôt obtenu par électrolyse. Le substrat qui doit subir le traitement joue le rôle d’électrode. Dans une cellule (Figure 18) en verre à deux compartiments séparés par un verre fritté de porosité contrôlée, on introduit le ou les réactifs et éventuellement un électrolyte support (qui n’est pas nécessairement employé si l’un des réactifs au moins est un sel susceptible de jouer ce rôle). Dans chaque compartiment, on introduit également un solvant organique ou un mélange de solvants organiques de polarités différentes. L’anode est constituée de la surface (conductrice) à recouvrir et la cathode est une électrode inattaquable (fil de platine ou d’or). La réaction électrolytique s’effectue à potentiel imposé ou plus fréquemment à courant imposé. Le contrôle du courant permet en effet de maîtriser la vitesse de croissance.

A notre connaissance, le premier exemple de conducteur moléculaire déposé électrolytiquement a été décrit en 1995 par M. D. Ward [35]. Il s’agissait de la phase β -(BEDT-TTF)₂I₃ déposée à potentiel constant (~ 650 mV par rapport à l’électrode Ag/AgCl) sur un substrat de graphite pyrolytique (HOPG). Les durées d’électrolyse sont très courtes afin d’obtenir des monocouches de β -(BEDT-TTF)₂I₃ pour lesquelles le plan (*ab*) est parallèle à la surface du graphite. En 1996, D. B. Zhu publie la préparation des premiers films minces d’un conducteur moléculaire contenant un complexe de coordination. Il s’agissait de films minces amorphes de [(*n*-

$C_4H_9)_4N]_{0,9}[Ni(dmid)_2]$ obtenus sur une surface de platine ^[36]. Ces films d'environ 10 μm d'épaisseur après quelques heures de croissance ($j \sim 25 \mu A.cm^{-2}$) montrent un comportement de type semi-conducteur.

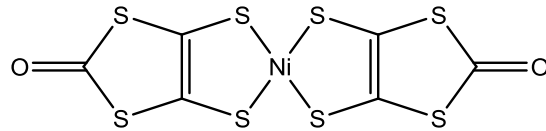


Figure 17 : Structure moléculaire de $[Ni(dmid)_2]_2$ ($dmid^{2-}$: 1,3-dithiol-2-one-4,5-dithiolate).



Figure 18 : Cellule d'électrodéposition.

Dans le but de réaliser des films minces sur un semi-conducteur intrinsèque (permettant une investigation plus aisée des propriétés de transport électrique) et d'améliorer l'adhérence de ces derniers à la surface du substrat, notre équipe a développé une méthode d'électrodéposition sur wafer de silicium traité en surface ^[37]. Au cours de ce travail, des films minces des phases supraconductrices $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ et $(TMTSF)_2ClO_4$ présentant des morphologies variées pour lesquelles la taille des cristallites va du micromètre au nanomètre ont pu être élaborés. La morphologie des films minces de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ dépend de la densité de courant appliquée (Figure 19) ^[37a]. Ces derniers montrent une transition supraconductrice dans des conditions de température et de pression similaires à celles connues pour les monocristaux ^[38].

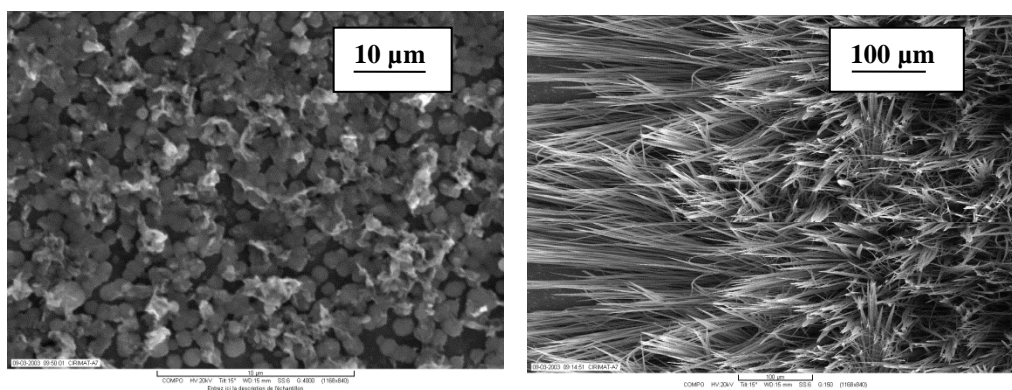


Figure 19 : Micrographies électroniques à effet de champ d'un dépôt de TTF[Ni(dmit)₂]₂ sur silicium (à gauche, 1,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et à droite, 6 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) [37a].

Dans le cas des films de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, la morphologie est également fonction de la densité de courant appliquée. Pour une densité de courant de 15 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, un dépôt peu dense constitué de petits blocs polygonaux est obtenu (Figure 20). Pour une densité de courant de 30 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, le film est très homogène, adhérent et composé de micro-aiguilles enchevêtrées et de micro-fibres (Figure 20).

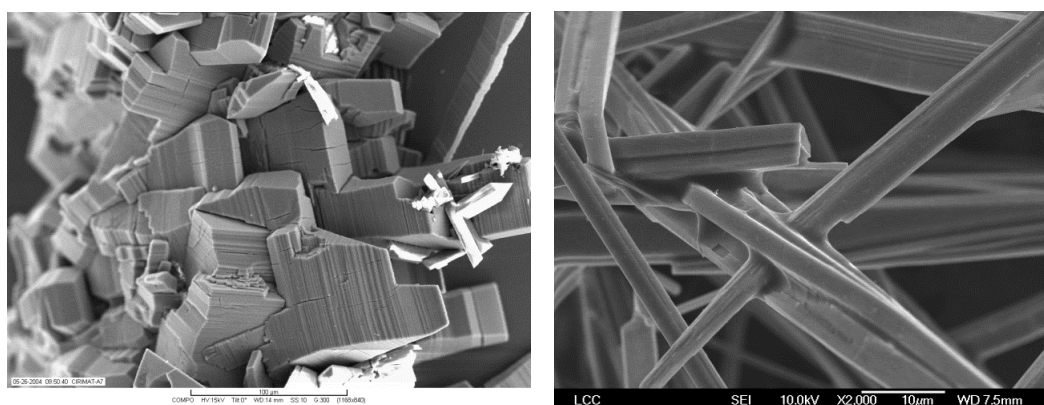


Figure 20 : Micrographies électroniques d'un dépôt de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, sur silicium (à gauche, 15 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et à droite, 30 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) [37a].

Même si la technique d'électrodéposition a permis, dans certains cas, de préparer des nano-objets de conducteurs moléculaires (nano-fils ou nano-fibres), ces derniers étaient généralement obtenus en mélange avec des micro-fils ou des microfibrilles. L'obtention sélective de nano-fils constitue une problématique plus difficile à résoudre.

I.6 Nano-objets de conducteurs moléculaires

I.6.1 Nano-fils

Ces dernières années ont été marquées par l'intérêt porté à l'élaboration et à l'étude des propriétés des conducteurs moléculaires dont les cristallites possèdent au moins une de leurs

dimensions de taille nanométrique. Des nano-fils de dérivés du tétrathiafulvalène neutres ou de complexes à transfert de charge ont été obtenus par la technique de Langmuir-Blodgett ^[39], par « drop casting » ^[40], par dépôt électrolytique en utilisant comme substrat un oxyde d'aluminium poreux ^[41] ou bien par évaporation thermique sous champ électrique intense ^[37a]. Cette dernière technique permet d'obtenir des nano-fils orientés de [TTF][TCNQ], mais sa mise en œuvre nécessite un appareillage relativement sophistiqué. Les précurseurs doivent être sublimés puis transportés sans subir de décomposition depuis la source jusqu'à la zone de dépôt. Ce mode opératoire est réalisable dans le cas de TTF et de TCNQ mais n'est pas applicable dans le cas de complexes de coordination ioniques peu ou pas sublimables.

Notre équipe a développé plusieurs méthodes d'obtention sélective de nano-fils de conducteurs moléculaires. Ces dernières sont de mise en œuvre relativement aisée. Des nano-fils de [TTF][TCNQ] et de TTF[Ni(dmit)₂]₂ ont été obtenus par une technique d'adsorption en solution en utilisant un substrat d'acier austénitique à couche de conversion, choisi pour ses excellentes qualités d'adsorption dues à une surface nano-rugueuse ^[37b]. Dans le cas de [TTF][TCNQ], le substrat est successivement immergé dans une solution de TTF dans l'acétonitrile, puis dans une solution équimolaire de TCNQ dans ce même solvant. Des nano-fils de [TTF][TCNQ] bien isolés les uns des autres se forment en surface de la couche de conversion (Figure 21). Cette technique a également été mise en œuvre pour préparer des nano-fils du composé TTF[Ni(dmit)₂]₂. Le trempage du substrat se fait successivement dans une solution de [(n-C₄H₉)₄N][Ni(dmit)₂] dans l'acétonitrile puis dans une solution de (TTF)₃(BF₄)₂ dans ce même solvant (Figure 22). Toutefois, l'inconvénient majeur de cette méthode est de produire une quantité relativement faible de nano-fils et qui se répartissent de manière très inhomogène à la surface du substrat.

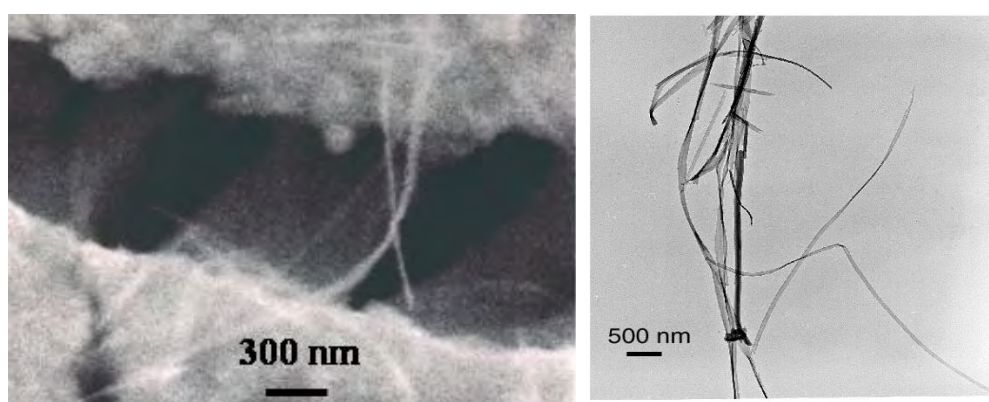


Figure 21 : Micrographie MEB des nano-fils de [TTF][TCNQ] sur acier austénitique à couche de conversion obtenus par imprégnation en solution (à gauche) et fagot de nanofils de [TTF][TCNQ] observé par TEM (à droite) ^[37b].

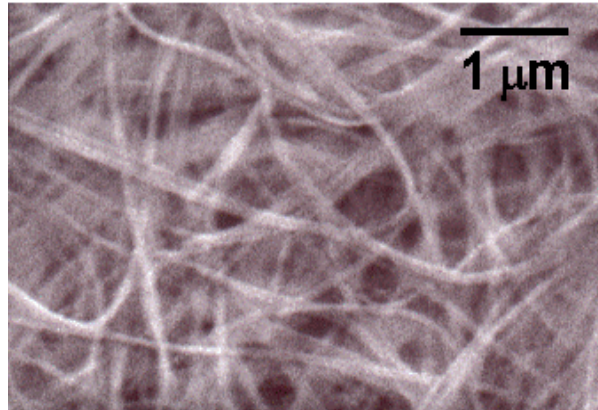


Figure 22 : Micrographies MEB des nano-fils sur acier austénitique à couche de conversion obtenus par imprégnation dans une solution de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ puis de $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ ^[37b].

Des quantités plus importantes de nano-fils ont été préparées dans notre équipe par la technique d'électrodéposition sur un substrat de silicium orienté (001) possédant des nano-cavités en surface ou bien fonctionnalisé par une membrane phospholipidique ^[42]. Avec le premier substrat, des nano-fils du dérivé $\text{Per}_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ (Figure 23) ont pu être élaborés. Avec le second substrat, des nano-fils du sel à valence mixte $(\text{EDT-TTFVO})_4(\text{FeCl}_4)_2$ ont été obtenus (Figure 24).

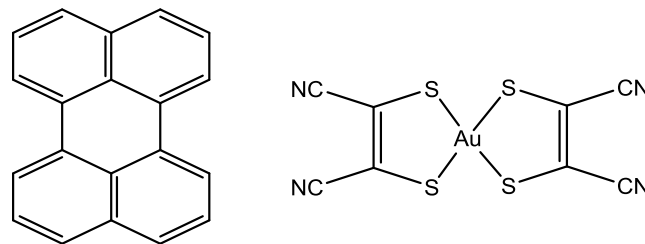


Figure 23 : Structures moléculaires de pérylène et $[\text{Au}(\text{mnt})_2]$.

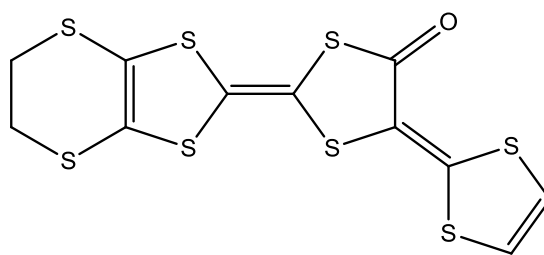


Figure 24 : Structure moléculaire de EDT-TTFVO.

Même si l'obtention de nano-fils de conducteurs moléculaires constitue un défi qui, comme on vient de le voir, a été globalement relevé, celui de la préparation de nanoparticules demeurerait entier jusqu'en 2010.

I.6.2 Nanoparticules de conducteurs moléculaires

A notre connaissance, les premiers nano-cristaux grossièrement sphériques d'un conducteur moléculaire ont été obtenus par J. K. Jeszka ^[43]. Il s'agit de nano-cristaux de (BEDT-TTF)₂I₃ obtenus par une technique de re-précipitation. La dispersion en tailles est relativement large (diamètres variant de 80 à 250 nm).

Par la suite, notre équipe a largement développé cette thématique en s'inspirant des travaux réalisés dans le domaine des nanoparticules métalliques pour lesquelles il est possible de contrôler la nucléation et la croissance grâce à l'utilisation d'agents stabilisants ^[44]. Ces derniers peuvent être chimiquement liés à la surface des nanoparticules (*via* des liaisons de type donneur-accepteur). Cependant, dans de nombreux cas, l'agent stabilisant (polymère neutre ou ionique, liquide ionique...) empêche l'agglomération des particules grâce à un phénomène de répulsion stérique ou électrostatique ou bien par les deux moyens combinés.

Notre équipe a été précurseur dans la synthèse de nanoparticules de conducteurs moléculaires (à transfert de charge ou à valence mixte) dont la croissance en solution a été contrôlée par l'intermédiaire de structurants ioniques (liquide ionique ou sel d'ammonium quaternaire à longues chaînes alkyles). Il est en effet préférable d'utiliser le nom de « structurant » et non celui de « stabilisant ». En effet, l'entité ionique permet, par sa présence en solution, de structurer le composé sous forme de nanoparticules mais ne se retrouve pas en surface de ces dernières. Les structurants ioniques évalués ont été des liquides ioniques dérivés de sels d'imidazolium, [BMIM][X] ou [DMIM][X] (BMIM⁺ : cation 1-butyl-3-méthylimidazolium, DMIM⁺ : cation 1-décyl-3-méthylimidazolium (Figure 25), X⁻ : anion inorganique) ou bien des sels d'ammonium quaternaires de formule générale [(CH₃)(n-C₈H₁₇)₃N]X ou [(n-C₈H₁₇)₄N]X (X⁻ : anion inorganique).

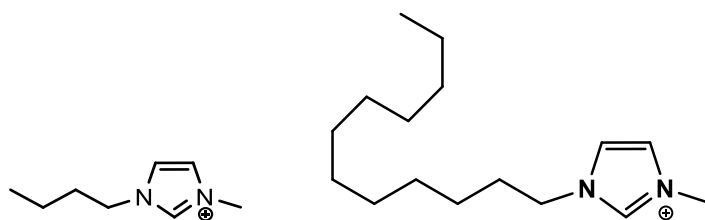


Figure 25 : (a) Cation BMIM⁺ ; (b) Cation DMIM⁺.

Des nanoparticules de [TTF][TCNQ] et de TTF[Ni(dmit)₂]₂ ont été préparées dans un mélange solvant/[BMIM][X] ou [DMIM][X]. La taille, l'état de dispersion et la morphologie des nanoparticules dépendent du rapport volumique liquide ionique/solvant (dans le domaine 0,04–0,4), de la nature de l'anion X⁻ et de la température de la réaction. Le rôle structurant des

liquides ioniques contenant le cation BMIM⁺ est plus efficace que celui de ceux contenant le cation DMIM⁺.

Dans le cas de [TTF][TCNQ], les plus petites nanoparticules ont été préparées à 25°C pour un rapport volumique [BMIM][BF₄]/CH₃CN égal à 0,04. Elles présentent un diamètre variant de 2 à 6 nm (Figure 26). Cependant, elles sont fréquemment agrégées en petits amas de 5 à 20 nanoparticules ^[44]. Le passage d'un rapport volumique de 0,04 à 0,4 a permis d'améliorer l'état de dispersion (disparition des petits amas) mais les particules sont beaucoup plus grosses (diamètre moyen de l'ordre de 40 nm). Finalement, la substitution de l'anion BF₄⁻ par l'anion (CF₃SO₂)₂N⁻ et l'utilisation de basses températures (jusqu'à -80°C) conduisent également à des nanoparticules bien dispersées de 40 nm de diamètre moyen ^[45].

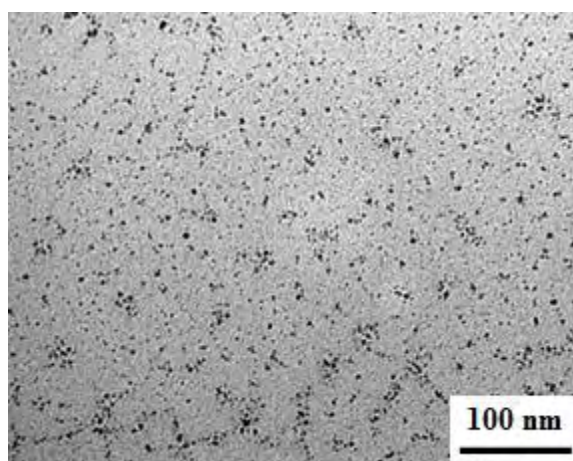


Figure 26 : Micrographies électroniques de nanoparticules de [TTF][TCNQ] préparées en présence de [BMIM][BF₄] à 25°C^[45].

Des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)₂]₂ ont pu être préparées par voie chimique ou électrochimique en présence de [BMIM][BF₄] ou de [BMIM][(CF₃SO₂)₂N]. Par voie chimique et à température ambiante, un mélange de nanoparticules ellipsoïdales et sphériques est obtenu (Figure 27). A -80°C, des nanoparticules grossièrement sphériques et bien dispersées (diamètre de 20 à 50 nm) sont observées (Figure 27).

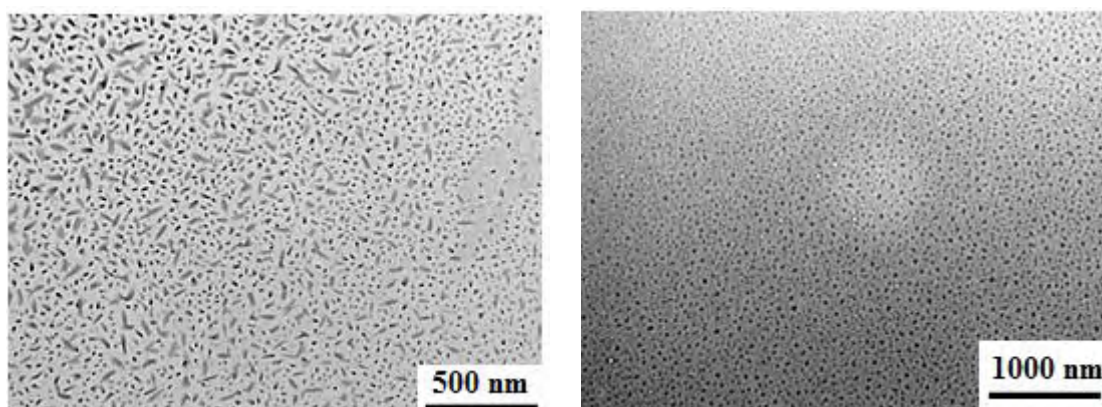


Figure 27 : Micrographies électroniques de nanoparticules de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ préparées par voie chimique en présence de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ à 25°C et à -80°C .

Par voie électrochimique, des nanoparticules sphériques et bien dispersées sont préparées en présence de $[\text{BMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ à température ambiante (diamètre moyenne entre 10 à 15 nm) pour une densité de courant de l'ordre de $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure 28) ^[37b].

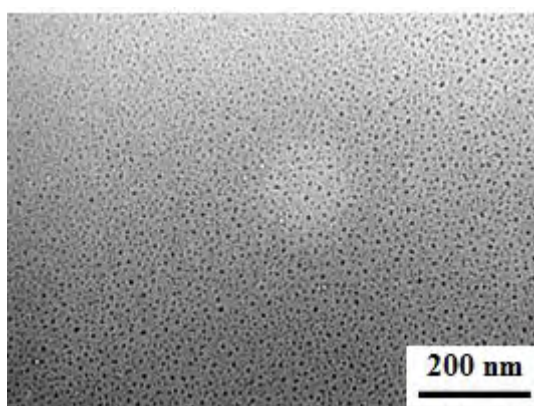


Figure 28 : Micrographie électronique de nanoparticules de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ préparées par voie électrochimique en présence de $[\text{BMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ à 25°C ^[37b].

En outre, notre équipe a mis au point une méthode permettant de synthétiser, par voie électrochimique, des nanoparticules d'une grande variété de conducteurs à valence mixte. L'oxydation électrochimique du donneur s'effectue en présence d'une entité ionique qui joue un triple rôle : électrolyte support, structurant et donneur de l'anion X^- , ce dernier assurant la neutralité électrique du sel à valence mixte.

Par exemple, l'oxydation électrochimique du TTF ou du BEDT-TTF ($j = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) en présence de $[(\text{CH}_3)(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{X}$ ou $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) a conduit à des nanoparticules de $\text{TTFCl}_{0,77}$ ^[46], $\text{TTFBr}_{0,59}$, $\text{BEDT-TTFCl}_{0,66}$ et $\text{BEDT-TTFBr}_{0,5}$ (Figure 29) ^[47]. Ces dernières sont relativement bien dispersées et grossièrement sphériques sauf dans le cas de $\text{TTFBr}_{0,59}$ où les formes sont plus irrégulières.

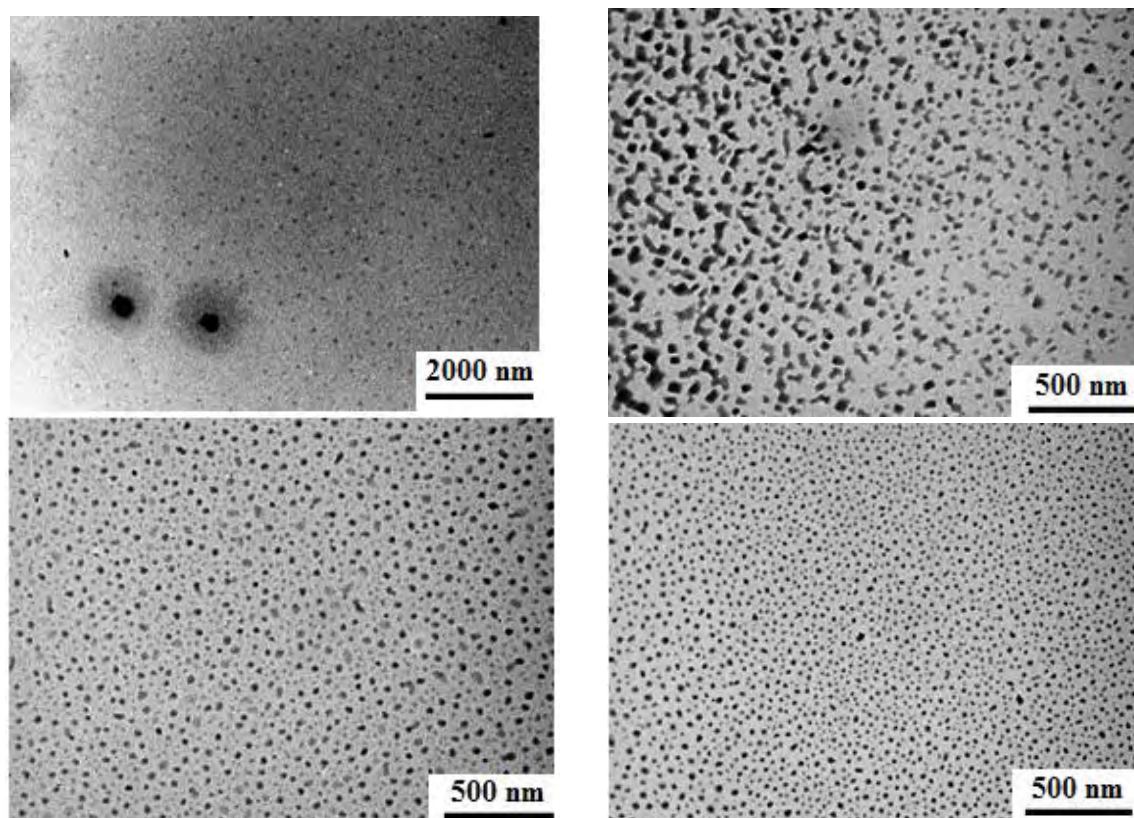


Figure 29 : Micrographies électroniques de $\text{TTFCl}_{0,77}$ (en haut à gauche), de $\text{TTFBr}_{0,59}$ (en haut à droite), de $\text{BEDT-TTFCl}_{0,66}$ (en bas à gauche) et de $\text{BEDT-TTFBr}_{0,5}$ (en bas à droite) préparés en présence de sels d'ammoniums quaternaires à longues chaînes alkyles^{[46][47]}.

Cette stratégie de synthèse a également permis de synthétiser les premiers nano-cristaux de sels de Bechgaard, $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. Dans le premier cas, le structurant ionique est le liquide ionique $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ et, dans le second cas, il s'agit du sel d'ammonium quaternaire $[(\text{CH}_3)(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{ClO}_4$. Dans les conditions de densité de courant ($10\text{-}500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et de température (-10°C à 25°C) explorées, les micrographies électroniques révèlent la présence de nano-cristaux de formes irrégulières et de taille comprise entre 20 et 100 nm (Figure 30)^[48].

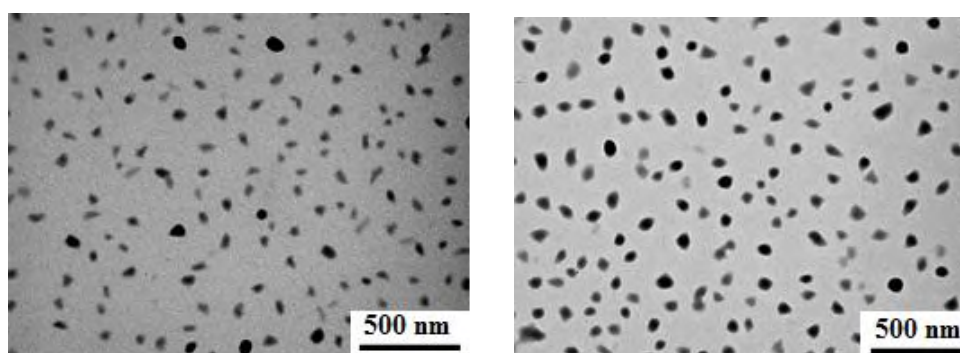


Figure 30 : Micrographies électroniques de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ préparées en présence de $[(\text{CH}_3)(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{ClO}_4$ et de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ préparées en présence de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ^[48].

En réalité, une étude par microscopie électronique à transmission et à haute résolution a mis en évidence que ces nano-cristaux étaient en réalité constituée de petites particules de 2 à 5 nm de diamètre.

Notre équipe a été à l'origine, à notre connaissance, du premier exemple de nanoparticules d'un conducteur moléculaire [TTF][TCNQ] dont la stabilité est assurée par une molécule amphiphile neutre, l'octylamine ^[49]. L'ajout d'octylamine à une solution de TCNQ conduit à la formation d'une certaine proportion du composé TCNQ-OA dans lequel un groupement CN a été substitué par un groupement NH(C₈H₁₇). L'ajout ultérieur d'une solution de TTF initie la réaction entre TTF et TCNQ pour lequel la croissance est rapidement bloquée par la présence en surface de TCNQ-OA. L'association par interaction hydrophobe entre TCNQ-OA et OA libre forme une sorte de couche protectrice autour de chaque nanoparticule (diamètre moyen de 20 nm, Figure 31) permettant d'éviter l'agglomération en solution des particules entre elles, et, ainsi, de disposer de dispersions stables. Il s'agit du premier exemple de dispersions colloïdales stables (solvants : acétone, éthanol, THF) dans le domaine des conducteurs moléculaires réputés pour leur grande insolubilité dans leur état massif.

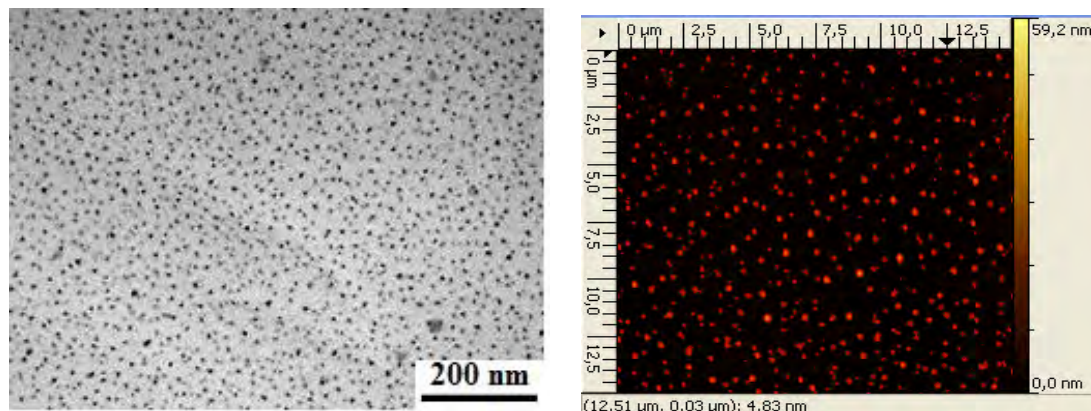


Figure 31 : Nanoparticules de [TTF][TCNQ] en présence d'octylamine (micrographie électronique à gauche et image AFM à droite^[49]).

II. Objectifs de la thèse

Dans ce chapitre d'introduction, après un aperçu historique sur les phénomènes électriques et les scientifiques qui ont marqué leur étude, nous avons « fait connaissance » avec les matériaux moléculaires. Leur faible densité et leurs propriétés physiques originales (parfois distinctes de celles des conducteurs ou des semi-conducteurs classiques) permet de les considérer comme une alternative avantageuse aux matériaux conventionnels dans de futurs dispositifs de micro- ou de

nanoélectronique. Cependant, cet avenir prometteur est indissociable du développement de notre capacité à pouvoir les mettre en forme ou les obtenir en poudre (à grains nanométriques) susceptible d'être dispersée dans un solvant.

Comme nous l'avons précisé au-dessus, une stratégie permettant l'obtention de nanoparticules de conducteurs moléculaires a été mise au point dans l'équipe grâce à l'ajout, dans le milieu réactionnel, d'un régulateur de croissance (liquide ionique, ammonium quaternaire à longue(s) chaîne(s) carbonée(s), paire d'ions). L'obtention des premières dispersions stables (dans un solvant organique) de nanoparticules de TTF·TCNQ stabilisées par l'octylamine a permis de franchir un nouveau « cap » : les nano-objets moléculaires en dispersion stable sont alors plus facilement transférables sur des surfaces et l'influence de la morphologie finale sur leurs propriétés physiques a pu être étudiée.

D'autres systèmes moléculaires parmi les plus étudiés (TTF[Ni(dmit)₂]₂, sels de Bechgaard et dérivés du BEDT-TTF) avaient été préparés sous forme de nanoparticules avant mon arrivée dans l'équipe. Leur structuration sous forme nanométrique avait été assurée par l'intermédiaire d'un liquide ionique. Cependant, le coût onéreux de ces structurants ioniques limite leur utilisation à une petite échelle (la centaine de mg). En outre, les nano-objets obtenus présentaient, dans certains cas, des morphologies mal contrôlées et des dispersions en tailles relativement larges.

L'objectif de mon travail a donc été d'évaluer l'emploi de molécules neutres et relativement peu coûteuses pour l'obtention de nanoparticules (de taille et de morphologie bien contrôlée) des systèmes mentionnés ci-dessus. Ces entités neutres sont, soit des *polymères de faible masse moléculaire* tels que le polyéthylène glycol (PEG) ou le Triton X (Figure 32), soit des *molécules amphiphiles neutres* (amines, imines, acides carboxyliques ou esters portant une longue chaîne carbonée).

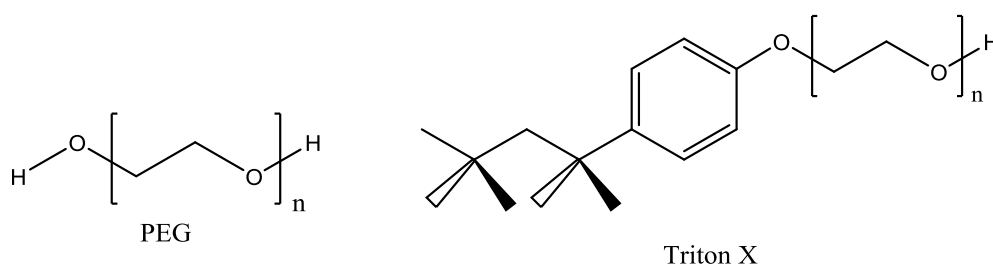


Figure 32 : formules moléculaires du PEG et du Triton X (p-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénoxy poly(oxyéthylène) glycol).

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la préparation de nanoparticules des supraconducteurs moléculaires TTF[Ni(dmit)₂]₂ et (TMTSF)₂X (X⁻ = PF₆⁻ et ClO₄⁻), leur structuration étant assurée par un polymère de faible masse moléculaire ou bien par une entité

amphiphile neutre. La caractérisation des nano-objets ainsi obtenus par des techniques spectroscopiques (infrarouge, Raman, UV-visible, photoélectronique), diffractométriques et microscopiques sera détaillée. Par ailleurs, l'étude du comportement supraconducteur des nano-objets de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ sera discutée.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à la synthèse et à la caractérisation de nanoparticules de la phase $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ à l'aide de divers régulateurs de croissance neutres. Enfin, une étude préliminaire des caractéristiques thermoélectriques des nanoparticules de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ sera détaillée, et ceci, dans l'objectif d'une éventuelle intégration dans un module thermoélectrique.

III. Liste des Figures du Chapitre I

Figure 1 : Structures moléculaires de TTF, TCNQ et Pérylène.	3
Figure 2 : Schéma du phénomène d'oxydation partielle d'une assemblée de molécules.	4
Figure 3 : Structure moléculaire du tétraméthyltétrasélenafulvalène (TMTSF).	4
Figure 4 : Schéma du phénomène de transfert de charge entre deux molécules.	5
Figure 5 : Structure moléculaire de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	6
Figure 6 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température.	9
Figure 7 : Effet Meissner dans une sphère supraconductrice.	9
Figure 8 : Illustration de la dépendance fonctionnelle de l'état supraconducteur en ce qui concerne le champ magnétique, la température et la densité de courant.	10
Figure 9 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué d'un supraconducteur de type I (à gauche) ou de type II (à droite).	11
Figure 10 : Diagramme de phases de supraconducteurs de type I (a) et II (b).	12
Figure 11 : Représentation de l'interaction électron-exciton du modèle de W. A. Little.	13
Figure 12 : La molécule de TMTSF.	15
Figure 13 : Vue tridimensionnelle de la chaîne conductrice dans $(\text{TMTSF})_2\text{X}$	15
Figure 14 : Structure moléculaire de bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF).	18
Figure 15 : Voies de synthèse des complexes stables de $[\text{Zn}(\text{dmit})_2][\text{R}_4\text{N}]_2$	19
Figure 16 : Structures tridimensionnelles de la maille du $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (à gauche) et empilements 2D des unités adjacentes de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ montrant les interactions S...S (à droite). ...	19
Figure 17 : Structure moléculaire de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	22
Figure 18 : Cellule d'électrodéposition.	22

Figure 19 : Micrographies électroniques à effet de champ d'un dépôt de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ sur silicium (à gauche, 1,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et à droite, 6 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).	23
Figure 20 : Micrographies électroniques d'un dépôt de (TMTSF) ₂ ClO ₄ , sur silicium (à gauche, 15 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et à droite, 30 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	23
Figure 21 : Micrographie MEB des nano-fils de [TTF][TCNQ] sur acier austénitique à couche de conversion obtenus par imprégnation en solution (à gauche) et fagot de nanofils de [TTF][TCNQ] observé par TEM (à droite).	24
Figure 22 : Micrographies MEB des nano-fils sur acier austénitique à couche de conversion obtenus par imprégnation dans une solution de [Ni(dmit) ₂] ⁻ puis de (TTF) ₃ (BF ₄) ₂	25
Figure 23 : Structures moléculaires de pérylène et [Au(mnt) ₂].....	25
Figure 24 : Structure moléculaire de EDT-TTFVO.	25
Figure 25 : (a) Cation BMIM ⁺ ; (b) Cation DMIM ⁺	26
Figure 26 : Micrographies électroniques de nanoparticules de [TTF][TCNQ] préparées en présence de [BMIM][BF ₄] à 25°C	27
Figure 27 : Micrographies électroniques de nanoparticules de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ préparées par voie chimique en présence de [BMIM][BF ₄] à 25°C et à -80°C.....	28
Figure 28 : Micrographie électronique de nanoparticules de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ préparées par voie électrochimique en présence de [BMIM][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] à 25°C.....	28
Figure 29 : Micrographies électroniques de TTFCl _{0,77} (en haut à gauche), de TTFBr _{0,59} (en haut à droite), de BEDT-TTFCl _{0,66} (en bas à gauche) et de BEDT-TTFBr _{0,5} (en bas à droite) préparés en présence de sels d'ammoniums quaternaires à longues chaînes alkyles.	29
Figure 30 : Micrographies électroniques de (TMTSF) ₂ ClO ₄ préparées en présence de [(CH ₃)(n-C ₈ H ₁₇) ₃ N]ClO ₄ et de (TMTSF) ₂ PF ₆ préparées en présence de [BMIM][PF ₆]	29
Figure 31 : Nanoparticules de [TTF][TCNQ] en présence d'octylamine (micrographie électronique à gauche et image AFM à droite).....	30
Figure 32 : formules moléculaires du PEG et du Triton X (p-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénoxypoly(oxyéthylène)glycol).....	31

IV. Liste des Tables du Chapitre I

Tableau 1 : Géométrie des anions X dans les sels de Bechgaard du type (TMTSF) ₂ X.....	14
Tableau 2 : Température critique T _c et pression associée à la transition supraconductrice dans les sels de Bechgaard (TMTSF) ₂ X.	17

Tableau 3 : Température critique T_c et pression associée à la transition supraconductrice dans les composés à transfert de charge à ligand $dmit^{2-}$ 20

V. Bibliographie du chapitre I

- [1] M. Baldo, M. Deutsch, P. Burrows, H. Gossenberger, M. Gerstenberg, V. Ban, S. Forrest, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1505.
- [2] H. K. Onnes, *Va. Wetenschapp (Amsterdam)*, **1911**, *14*, 113.
- [3] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, **1933**, *21*, 787.
- [4] F. London, H. London, *Proc. Roy. Soc.*, **1935** *71*, A149.
- [5] O. L. Ginzburg, L. D. Landau, *Zn. Eksperim, Teor. Fiz.*, **1950**, *20*, 1064.
- [6] J. N. Rjabinin and L.V. Schubnikov, *Phys. Z. Sowj.*, **1935**, *6*, 605.
- [7] A. A. Abrikosov, *Sov. Phys.*, **1957**, *5*, 1174.
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **1957**, *108*, 1175.
- [9] B. D. Josephson, *Phys. Lett.*, **1962**, *1*, 251.
- [10] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B. Cond. Matt.*, **1986**, *64*, 189.
- [11] N. E. Phillips, *Phys. Rev.*, **1964**, *134*, A385.
- [12] C. Kittel, *Physique de l'état solide, Ed. Dunod, Paris.*, **1983**, 357.
- [13] E. Guilmeau, *Thèse de doctorat, Université de Caen, Basse Normandie.*, **2003**.
- [14] W. Mercourrof, *Aspect modernes de la physique des solides, Ed. Masson et Cie, France* **1969**, 117.
- [15] a) S. Stavrev, *Thèse de doctorat en science, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.*, **2002**; b) V. Berseth, *Thèse de doctorat en science, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.*, **1999**.
- [16] S. Savard, *Mémoire de maîtrise en science, Faculté des Sciences, Université de Sherbrooke.*, **2004**.
- [17] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **1964**, *134*, A1416.
- [18] W. A. Little., *J. Phys. Collo.*, **1983**, *44*, 819.
- [19] a) W. Knop, J. Liebig, *Ann. Chem.*, **1842**, *43*, 111; b) W. Knop, G. Schnedermann, *J. Prakt. Chem.* **1846**, *37*, 461.
- [20] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, J. H. Pederson, N. Thorup, *Solid. State. Commun.*, **1980**, *33*, 1119.
- [21] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2440.
- [22] M. Dressel, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **2000**, *13*, 823.
- [23] W. Kang, S. T. Hannahs, P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *70*, 3091.
- [24] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic Super-conductor, Springer. Verlag, Heidelberg.*, **1998**.
- [25] J. P. Pouget, *Low dimensional conductors and superconductors, Ed. D. Jérôme et L. G. Caron (NAT-ASI, Plenum Press)*, **1986**, *17*, 155.
- [26] R. Moret, S. Ravy, J. P. Pouget, R. Comes, K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *57*, 1975.
- [27] J. P. Pouget, G. Shirane, K. Bechgaard, J. M. Fabre, *Phys. Rev B.*, **1983**, *27*, 5203.
- [28] E. B. Yagugubskii, I. F. Shcheglev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Kartsovnic, A. V. Zvarykina, L. I. Bubarov, *Pis'ma Zh. Eksp, Teor. Fiz.*, **1984**, *39*, 12.
- [29] H. Ito, T. Ishiguro, M. Kubota, G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1996**, *65*, 2987.
- [30] N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis.*, **1995**, *3*, 215.
- [31] G. Steimecke, R. Kirmse, E. Hoyer, *Z. Chem.*, **1975**, *15*, 28.

- [32] L. Valade, M. Bousseau, P. Cassoux, *Nouveau J. de Chimie*, **1985**, 9, 351.
- [33] M. Bousseau, L. Valade, J. P. Legros, P. Cassoux, M. Garbaskas, L. V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1908.
- [34] P. Chaudhari, B. A. Scott, R. B. Laibowitz, Y. Tomkiewicz, J. B. Torrance, *Appl. Phys. Lett.*, **1974**, 24, 439.
- [35] J. H. Schott, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6806.
- [36] F. Favier, H. Liu, R.M. Penner, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1567.
- [37] a) D. de Caro, M. Basso-Bert, H. Casellas, M. Elgaddari, J.-P. Savy, J.-F. Lamère, A. Bachelier, C. Faulmann, I. Malfant, M. Étienne, L. Valade, *C. R. Chim.*, **2005**, 8, 1156; b) L. Valade, H. Casellas, S. Roques, C. Faulmann, D. de Caro, A. Zwick, L. Ariès, *J. Solid. State Chem.*, **2002**, 168, 438.
- [38] J. P. Savy, D. de Caro, L. Valade, J. P. Legros, P. Auban-Senzier, C. R. Pasquier, J. Fraxedas, F. Senocq, *Eur. Phys. Lett.*, **2007**, 78, 37005.
- [39] T. Akutagawa, T. Ohta, T. Hasegawa, T. Nakamura, C. A. Christensen, J. Becher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, 5028.
- [40] C. Colin, C. R. Pasquier, P. Auban-Senzier, F. Restagno, S. Baudron, P. Batail, J. Fraxedas, *Synth. Met.*, **2004**, 146, 273.
- [41] G. Cui, W. Xu, C. Guo, X. Xiao, H. Xu, D. Zhang, L. Jiang, D. Zhu, *J. Chem. Phys. B* **2004**, 108, 13638.
- [42] J.-P. Savy, D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade, M. Almeida, T. Koike, H. Fujiwara, T. Sugimoto, J. Fraxedas, T. Ondarcuhu, C. Pasquier, *New. J. Chem.*, **2007**, 31, 519.
- [43] J. K. Jeszka, A. Tracz, *Adv. Technol.*, **1992**, 3, 139.
- [44] D. de Caro, K. Jacob, C. Faulmann, J.-P. Legros, F. Senocq, J. Fraxedas, L. Valade, *Synth. Met.*, **2010**, 160, 1223.
- [45] D. de Caro, K. Jacob, H. Hahoui, C. Faulmann, L. Valade, T. Kadoya, T. Mori, J. Fraxedas, L. Viau, *New. J. Chem.*, **2011**, 35, 1315.
- [46] D. de Caro, K. Jacob, S. Mazzi, M.-T. Carayon, C. Faulmann, L. Valade, *Synth. Met.*, **2012**, 162, 805.
- [47] D. de Caro, L. Valade, C. Faulmann, K. Jacob, D. Van Dorsselaer, I. Chtioui, L. Salmon, A. Sabbar, S. El Hajjaji, E. Perez, S. Franceschi, J. Fraxedas, *New J. Chem.*, **2013**, 37, 3331.
- [48] D. de Caro, K. Jacob, C. Faulmann, L. Valade, *C. R. Chim.*, **2013**, 16, 629.
- [49] M. Souque, D. de Caro, L. Valade, *Synth. Met.*, **2011**, 161, 1001.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de supraconducteurs moléculaires

Chapitre II : Synthèse de nanoparticules de supraconducteurs moléculaires

I.	Synthèse et caractérisation de nano-objets de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ par voie chimique.....	39
I.1	Rappels sur le supraconducteur TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	39
I.2	TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ en présence d'un polymère non ionique	40
I.2.1	Microscopie électronique à transmission.....	42
I.2.2	Caractérisations spectroscopiques.....	44
I.2.3	Bilan.....	49
I.3	TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ en présence des molécules amphiphiles neutres	49
I.3.1	Caractérisations.....	52
I.3.2	Conclusions sur l'utilisation des molécules amphiphiles neutres.....	54
II.	Synthèse et caractérisation de nano-objets de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ par voie électrochimique.....	54
II.1	Synthèse.....	55
II.2	Microscopie électronique à transmission	55
III.	Bilan sur la synthèse de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	57
IV.	Nanoparticules de sels de Bechgaard en présence des molécules amphiphiles neutres....	57
IV.1	Etat de l'art	57
IV.2	Synthèse de (TMTSF) ₂ ClO ₄ par électrocristallisation	59
IV.2.1	Microscopie électronique à transmission.....	61
IV.2.2	Microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).....	67
IV.2.3	Microscopie à force atomique.....	68
IV.2.4	Bilan.....	69
IV.2.5	Caractérisations spectroscopiques.....	69
IV.3	Synthèse de (TMTSF) ₂ PF ₆ par électrocristallisation.....	74
IV.3.1	Microscopie électronique à transmission.....	75
IV.3.2	Bilan.....	77
IV.3.3	Caractérisations spectroscopiques.....	77
V.	Bilan sur la synthèse des nano-objets de (TMTSF) ₂ X.....	81

VI. Propriétés physiques des nanoparticules obtenues.....	81
VI.1 Mesure de la conductivité sur poudre.....	81
VI.2 Conductivité par AFM.....	82
VI.3 Spectroscopie de photoélectrons	83
VI.4 Mise en évidence de la transition supraconductrice	84
VII. Liste des Figures du Chapitre II	85
VIII. Liste des Tables du Chapitre II.....	88
IX. Bibliographie du chapitre II	88

I. Synthèse et caractérisation de nano-objets de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ par voie chimique

I.1 Rappels sur le supraconducteur $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

Comme je l'ai précisé dans l'introduction générale, P. Cassoux et L. Valade découvrent en 1984 une grande famille de supraconducteurs en utilisant des complexes métallo-organiques contenant le ligand soufré dmit^{2-} ($\text{dmit}^{2-} = 1,3\text{-dithio-2-thione-4,5-dithiolato}$) qui comprend dix atomes de soufre à sa périphérie.

Le complexe à transfert de charge $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (Figure 1) fut le premier supraconducteur dérivé d'un complexe dithiolate. Sa synthèse a été réalisée en utilisant la technique de diffusion lente à partir de solution de $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ et de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. La structure des monocristaux aux morphologies de fines aiguilles peut être décrite comme des empilements ségrégas de molécules du donneur TTF et de molécules du complexe $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ (Figure 2).

Dans ce matériau, des contacts S...S courts (distances inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des atomes de soufre) se développent dans les trois directions de l'espace et stabilisent le comportement métallique du matériau jusqu'à 3 K. Le phénomène de supraconduction apparaît dans $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ à 1,62 K sous une pression de 7 kbar.

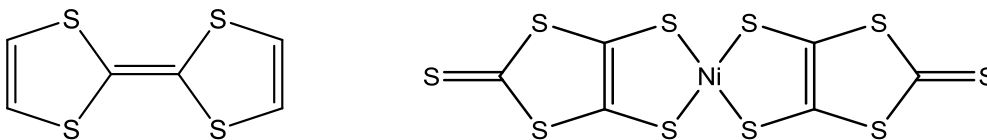


Figure 1: Formules développées du tétrathiafulvalène (TTF) (à gauche) et de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ($\text{dmit}^{2-} = \text{dithiole-thione-dithiolate}$) (à droite).

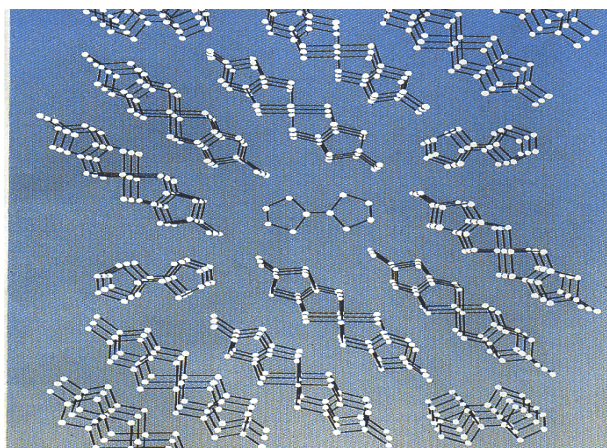


Figure 2 : Empilements ségrégas d'entités TTF et de complexe $\text{Ni}(\text{dmit})_2$.

I.2 TTF[Ni(dmit)₂]₂ en présence d'un polymère non ionique

Des nanoparticules de TTF[Ni(dmit)₂]₂ ont déjà été préparées dans l'équipe par réaction de [(n-C₄H₉)₄N][Ni(dmit)₂]/acétone sur (TTF)₃(BF₄)₂/acétonitrile ^[1]. La croissance sous forme de nanoparticules s'explique par la présence en solution d'un liquide ionique ([BMIM][BF₄] ou [BMIM][(CF₃SO₂)₂N] (BMIM : 1-butyl-3-méthylimidazolium)) agissant comme régulateur de croissance (Figure 3).

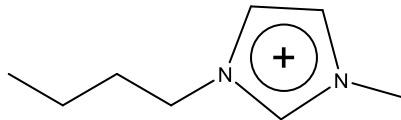


Figure 3 : Formule développée de BMIM⁺

Un polymère, le PEDOT (Figure 4), a déjà été utilisé dans l'équipe pour stabiliser des nanoparticules de TTFBr_x ^[2]. Cependant, ce polymère de synthèse relativement complexe avec des précurseurs onéreux se prête mal à la préparation de nanoparticules en quantité appréciable.

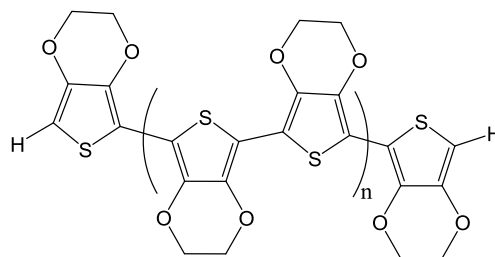


Figure 4 : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT).

Nous nous sommes donc intéressés à des polymères commerciaux et de faible coût qui ont déjà été utilisés pour stabiliser des nanoparticules métalliques ou des nano-objets de complexes à transition de spin ^[3]: le polyéthylèneglycol PEG400 et le Triton X (Figure 5). Nous avons également évalué l'emploi de ces polymères associés à un liquide ionique à longue chaîne carbonée, [HDMIM][(CF₃SO₂)₂N] (Figure 5).

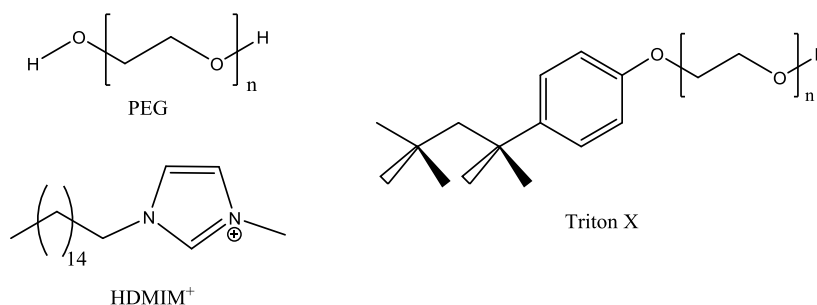
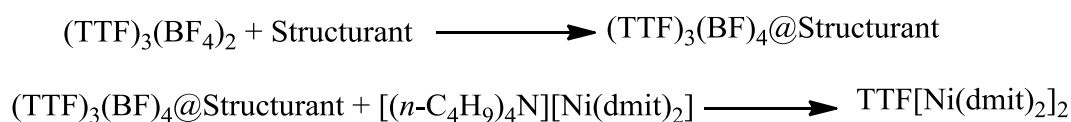


Figure 5 : PEG (Polyéthylène glycol), TritonX et HDMIM⁺ (1-hexadécyl-3-méthylimidazolium)

Nous avons exploré de nouvelles conditions expérimentales afin d'obtenir sélectivement des nanoparticules bien dispersées et d'éviter la formation d'agrégats. Les conditions expérimentales testées sont rassemblées dans le Tableau 1. Les synthèses sont décrites de façon détaillée en section expérimentale.


 Figure 6 : Réaction de synthèse de TTF[Ni(dmit)₂]₂.

Référence	Structurant (en solution avec ((TTF) ₃ (BF ₄) ₂))	Equivalent	Type d'ajout	Agitation	Température (°C)	Morph.
BIC/BSF1	PEG	3	A sur B	Non	25	NP-ns
BIC/BSF4	PEG	3	A sur B	Oui	25	Bât
BIC/BSF6	PEG	3	B sur A	Non	25	Bât
BIC/BSF8	PEG	3	B sur A	Oui	25	Bât
BIC/BSF14	PEG	3	A sur B	Non	-50	Bât
BIC/BSF16	PEG	3	A sur B Goutte à goutte	Non	-50	Bât
BIC/BSF2	Triton X	3	A sur B	Non	25	Bât
BIC/BSF5	Triton X	3	A sur B	Oui	25	Bât
BIC/BSF7	Triton X	3	B sur A	Non	25	Bât
BIC/BSF9	Triton X	3	B sur A	Oui	25	Bât
BIC/BSF15	Triton X	3	A sur B	Non	-50	Bât
BIC/BSF17	Triton X	3	A sur B Goutte à goutte	Non	-50	Bât
BIC/BSF18	Triton X + [HDMIM][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	1,5 + 1,5	A sur B	Non	25	Bât
BIC/BSF21	Triton X + [HDMIM][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	1,5 + 3,5	A sur B	Non	25	Bât

Tableau 1 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de TTF[Ni(dmit)₂]₂. (Dans tous les cas, le volume total du solvant (acétone + acétonitrile) est de 20 mL) ; A : (TTF)₃(BF₄)₂@stabilisant ; B : [(n-C₄H₉)₄N][Ni(dmit)₂]; HDMIM⁺ : 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium ; Morph. : morphologie des poudres obtenues : NP-ns : nanoparticules non-sphériques ; Bât : bâtonnets.

Dans tous les cas, on obtient un précipité noir qui se forme dès l'ajout de la solution de (TTF)₃(BF₄)₂/acétonitrile contenant le stabilisant à celle de [(n-C₄H₉)₄N][Ni(dmit)₂]/acétone, quel que soit l'ordre d'addition (A sur B ou bien B sur A).

I.2.1 Microscopie électronique à transmission

Dans un premier temps, je me suis intéressée à la caractérisation par microscopie électronique en transmission (TEM) des échantillons obtenus.

I.2.1.1 Polyéthylène glycol (PEG)

Les résultats de la microscopie électronique sur BIC/BSF₁ (réaction à 25°C) montrent que la poudre est constituée d'environ 70% de bâtonnets de taille micrométrique et d'environ 30% de nanoparticules grossièrement sphériques et d'autres allongées avec une taille comprise entre 15 et 95 nm. L'historgramme de tailles correspondant montre un diamètre moyen de 64 nm (Figure 7).

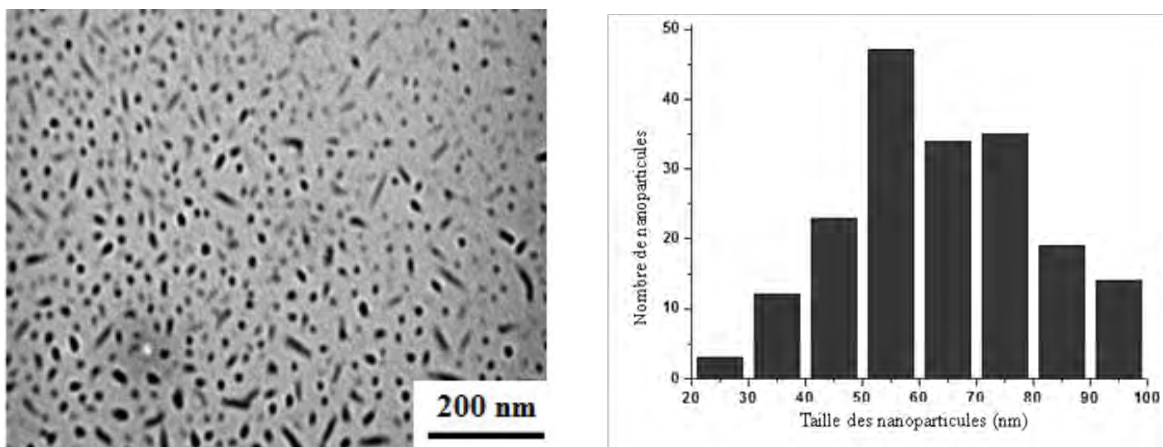


Figure 7: Micrographie électronique et histogramme de tailles de TTF[Ni(dmit)₂]₂@PEG (BIC/BSF₁).

Cependant, les échantillons BIC/BSF₄, BIC/BSF₆, BIC/BSF₈, BIC/BSF₁₄ et BIC/BSF₁₆ n'ont montré que la présence de bâtonnets (Figure 8).

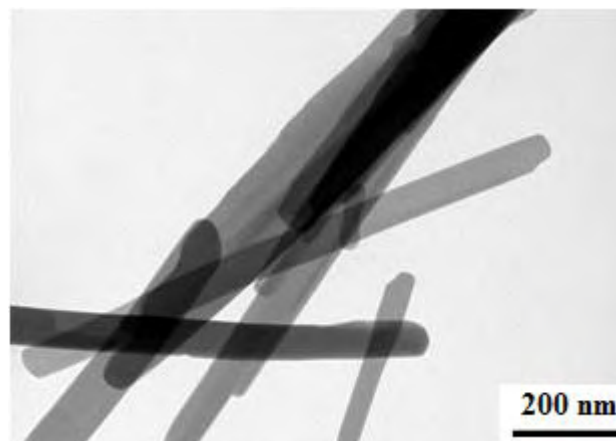


Figure 8 : Micrographie électronique de TTF[Ni(dmit)₂]₂@PEG (BIC/BSF₁₆).

1.2.1.2 Triton X

L'observation microscopique des échantillons de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ synthétisés en présence de triton X montre qu'ils sont constitués uniquement de bâtonnets de taille micrométrique (Figure 9) quelles que soient les conditions expérimentales utilisées.

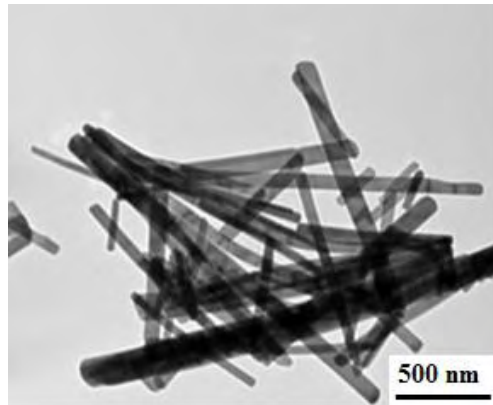


Figure 9 : Micrographie électronique de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ @Triton X (BIC/BSF₂).

1.2.1.3 Triton X et $[\text{HDMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$

Afin d'éviter une croissance en bâtonnets et contraindre la croissance à des dimensions nanométriques, je me suis intéressée à l'ajout du liquide ionique $[\text{HDMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ à une solution contenant le polymère triton X. En effet, la bibliographie montre que l'ajout de triton X au liquide ionique $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ (tétrafluoroborate de 1-dodécyl-3-méthylimidazolium) permettait de générer des micelles dans l'eau (Figure 10) [4]. Nous espérons ainsi forcer la croissance du conducteur moléculaire $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ dans les cavités hydrophobes.

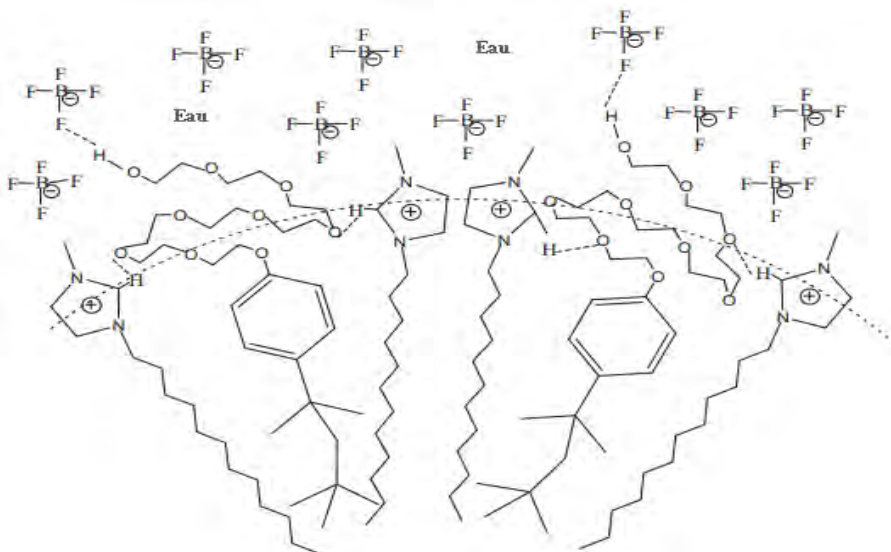


Figure 10 : Structure des micelles formées par $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ @TritonX-100.

Les résultats de la microscopie électronique ont montré que BIC/BSF₁₈ et BIC/BSF₂₁ sont constitués uniquement de bâtonnets de taille micrométrique (Figure 11).

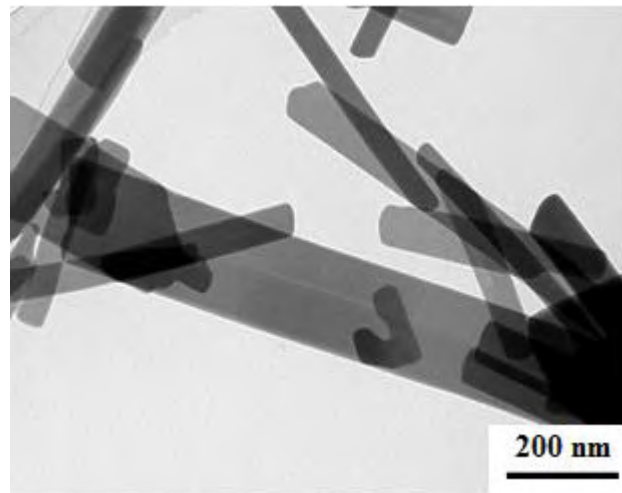


Figure 11 : Micrographie électronique de TTF[Ni(dmit)₂]₂@Triton X/[HDMIM][(CF₃SO₂)₂N] BIC/BSF₂₁.

I.2.2 Caractérisations spectroscopiques

Les spectroscopies UV-visible, IR et Raman sont des techniques privilégiées pour caractériser les structures moléculaires et électroniques de nos matériaux. La spectroscopie UV-visible permet d'étudier les transitions électroniques possibles entre les entités constituant le conducteur moléculaire, la spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence la présence des deux entités, tandis que la spectroscopie Raman peut nous renseigner sur le taux de transfert de charge qui a lieu entre les deux entités TTF et Ni(dmit)₂.

Nous avons focalisé notre attention sur TTF[Ni(dmit)₂]₂ en présence de polyéthylène glycol à 3 équivalents (type d'ajout : A sur B) qui est la seule poudre à caractère nanoparticulaire.

I.2.2.1 Spectroscopie infrarouge

Le spectre IR a été réalisé en pastille de KBr (Figure 12). L'allure générale du spectre met en évidence une diminution du pourcentage de transmission entre 400 et 4000 cm⁻¹, caractéristique de la vibration collective des électrons de conduction. Les pics à 3087 et 819 cm⁻¹ sont dûs respectivement aux vibrations d'élongation de C-H et C-S du TTF. La bande à 509 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation symétrique C-S du groupement S₂C=S du ligand dmit. Le doublet caractéristique présent dans tous les composés contenant le groupement M(dmit)₂, montre deux maxima à 1053 et 10701 cm⁻¹.

Le pic ayant la plus haute fréquence de ce doublet (1071 cm⁻¹) est attribué à la vibration d'élongation du carbone-soufre, tandis que la plus basse (1053 cm⁻¹) correspond à un signal de

résonance de Fermi entre une harmonique de la vibration d'élongation de la liaison simple carbone-soufre dans le fragment $S_2C=S$ de dmit et la vibration à 1071 cm^{-1} . En outre, le spectre révèle plusieurs pics intenses dans la zone $1240\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à des modes de vibration de $C=C$.

On note qu'on ne trouve pas les bandes caractéristiques de PEG400 dans le spectre (déformations C-H à 1464 cm^{-1} , C-O-H à 1279 cm^{-1} et C-O à 1868 cm^{-1}).

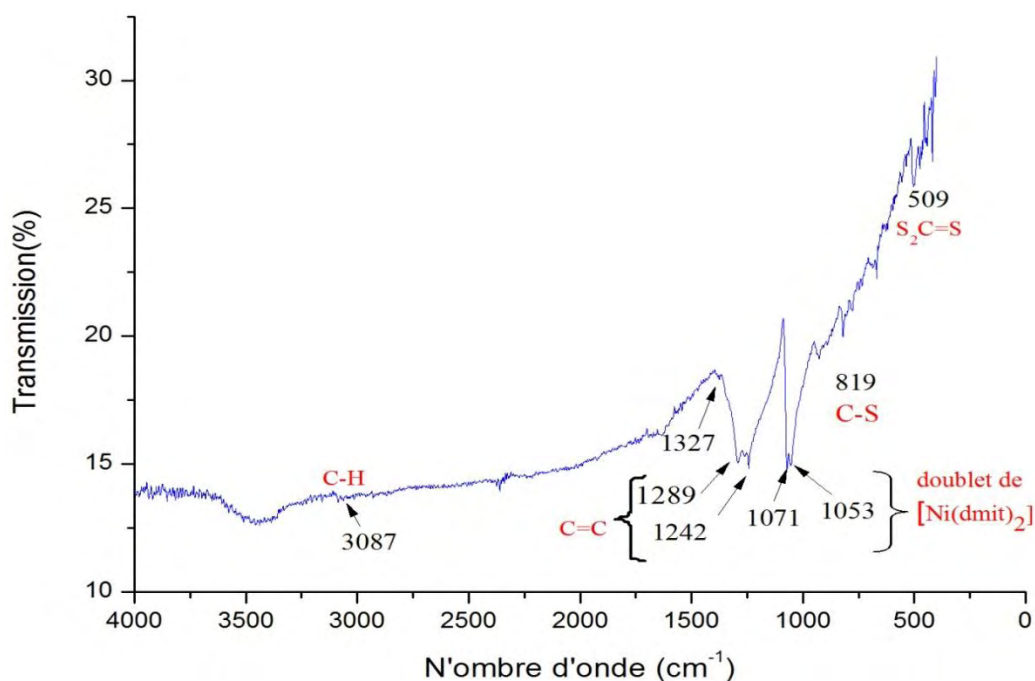
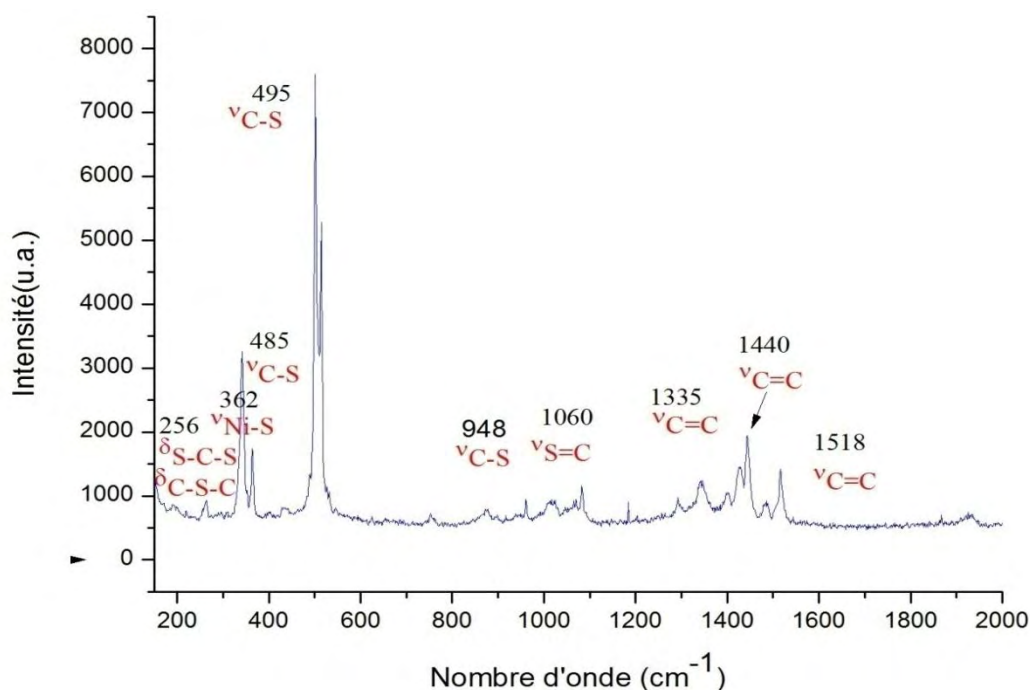


Figure 12 : Spectre infrarouge de TTF[Ni(dmit) $_2$] $_2$ @PEG (BIC/BSF1).

1.2.2.2 Spectroscopie Raman

Le spectre Raman (Figure 13) a été enregistré à basse température (77 K) afin d'obtenir des bandes plus fines et d'améliorer le rapport signal/bruit. Le spectre obtenu est similaire à celui d'un monocristal de TTF[Ni(dmit) $_2$] $_2$ ^[5].


 Figure 13 : Spectre Raman de TTF[Ni(dmit)₂]₂@PEG (BIC/BSF1).

TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	Attribution	Mode de vibration
1518	$\nu_{C=C}$ de TTF externe (68%)	$\nu_2(a_g)$
1440	$\nu_{C=C}$ de TTF centrale (71%)	$\nu_3(a_g)$
1335	$\nu_{C=C}$ de Ni(dmit) ₂	$\nu_1(a_g)$
1060	δ_{C-C-H} de TTF et ν_{C-S} de Ni(dmit) ₂	$\nu_2(a_g)$
948	ν_{C-S} de Ni(dmit) ₂	$\nu_3(a_g)$
495	ν_{C-S} de TTF et de Ni(dmit) ₂ ($S_2C=CS_2$)	$\nu_4(a_g)$
485	ν_{C-S} de Ni(dmit) ₂ ($S_2C=C$)	$\nu_5(a_g)$
362	ν_{Ni-S} de Ni(dmit) ₂	$\nu_6(a_g)$
256	δ_{S-C-S} de TTF et δ_{C-S-C} de Ni(dmit) ₂	$\nu_7(a_g)$

 Tableau 2 : Attribution des signaux de spectre Raman de nanoparticules de TTF[Ni(dmit)₂]₂.

Le spectre Raman montre dans la région 200-1400 cm^{-1} des signaux de l'entité Ni(dmit)₂^[6]. Le mode à 1335 cm^{-1} correspond au mode $\nu_1(a_g)$ de la bande d'élongation C=C. La bande à 1060 cm^{-1} est attribuée au mode $\nu_2(a_g)$ de la bande d'élongation S=C. La vibration relativement faible à 948 cm^{-1} est attribuée au mode $\nu_3(a_g)$ de la bande d'élongation C-S. Deux modes totalement symétriques relativement proches en fréquences, sont attendus dans la région autour de 500 cm^{-1} . La bande la plus intense à 495 cm^{-1} pourrait être le mode $\nu_4(a_g)$ de la liaison C=C du fragment $S_2C=CS_2$ tandis que la moins intense à 485 cm^{-1} $\nu_5(a_g)$ serait attribuée à la liaison C-S dans le fragment $S_2C=S$. La bande intense à 362 cm^{-1} est due au mode d'élongation $\nu_6(a_g)$ du Ni-S.

Dans la région $1400-1520\text{ cm}^{-1}$, des fréquences de vibration de valence $\nu_{C=C}$, on distingue deux bandes situées à 1437 et 1512 cm^{-1} . Elles sont respectivement attribuées aux modes C=C totalement symétriques $\nu_3(a_g)$ et $\nu_2(a_g)$ de l'entité TTF [7].

R. Bozio *et al.* [8] ont montré que les bandes $\nu_3(a_g)$ et $\nu_2(a_g)$ étaient très sensibles à la charge portée par le TTF. En effet, le signal $\nu_3(a_g)$ (contribution de 71% de la liaison C=C centrale du TTF) se situe à 1518 cm^{-1} dans TTF neutre et à 1420 cm^{-1} dans TTF⁺ [8]. De même, le mode de vibration $\nu_2(a_g)$ (contribution de 68% des liaisons C=C externes du TTF) se trouve à 1555 cm^{-1} dans TTF et à 1505 cm^{-1} dans TTF⁺. Nous remarquons donc une variation de 50 cm^{-1} pour le mode à fort caractère de liaison C=C externe et un déplacement d'environ 100 cm^{-1} pour le mode présentant une contribution majoritaire de la liaison C=C centrale. Ces importantes variations résultent de la charge positive apparaissant sur TTF ce qui a pour effet de diminuer la population électronique dans l'orbitale HOMO. L'affaiblissement de l'indice de liaison conduit donc à des

fréquences de vibration plus faibles : $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ où k désigne la constante de force qui diminue

avec l'indice de liaison et μ la masse réduite du système vibratoire. Ce sont donc ces bandes de vibration qui apportent les renseignements les plus précis quant à la charge portée par le TTF. En utilisant la corrélation linéaire $\nu_3(a_g) = f(\rho)$ établie pour les sels de TTF où ρ désigne le taux de transfert de charge [9], on détermine donc, à l'aide de la bande à 1437 cm^{-1} , un taux de transfert de charge de $\rho = 0,82$ en très bon accord avec celui obtenu par des calculs de structure de bande réalisés à partir des données structurales d'un monocristal de TTF[Ni(dmit)₂]₂, à savoir $\rho = 0,8$ [10]. On peut donc écrire pour la poudre une formule moléculaire tenant compte des charges partielles portées par les entités TTF et Ni(dmit)₂ soit (TTF^{0,82+}){[Ni(dmit)₂]^{0,41-}}₂.

1.2.2.3 Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-visible de BIC/BSF1 a été enregistré à l'état solide (Figure 14).

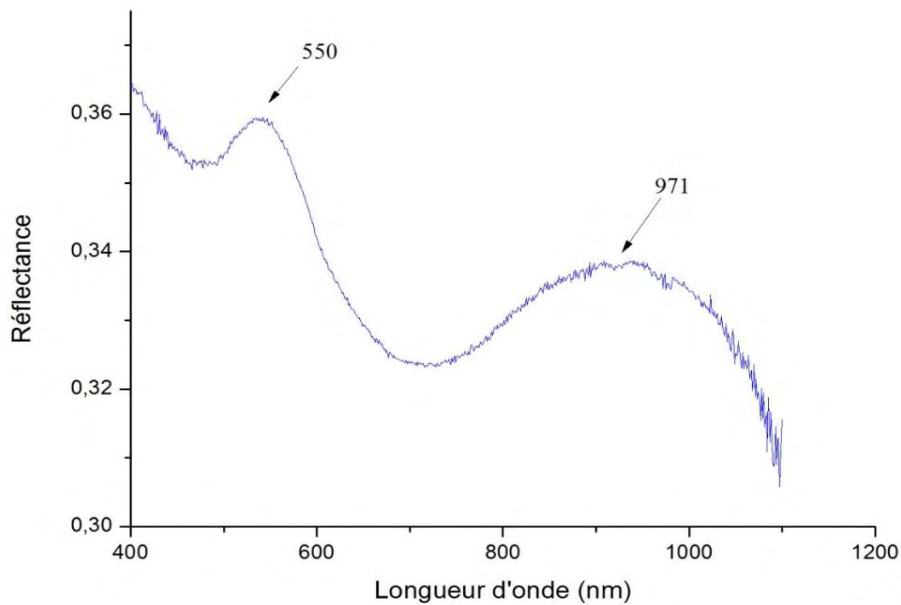


Figure 14 : Spectre UV-Visible de TTF[Ni(dmit)₂]₂@PEG400 (BIC/BSF1).

Le spectre de réflectance montre deux bandes très larges dont les maxima sont localisés à ~ 550 nm (~ 18100 cm⁻¹) et ~ 971 nm (~ 10300 cm⁻¹). Ces bandes correspondent à des transitions intermoléculaires entre les empilements anioniques [Ni(dmit)₂]^{δ-} par comparaison avec le conducteur [(n-C₄H₉)₄N]_{0,25}[Ni(dmit)₂] (19000 et 10000 cm⁻¹).

1.2.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de TTF[Ni(dmit)₂]₂ en présence de PEG ou bien Triton X (Figure 15), est en bon accord avec celui de TTF[Ni(dmit)₂]₂ simulé à partir des données sur monocristal (groupe d'espace C2/c et paramètre de maille de a = 46,21 Å ; b = 3,73 Å ; c = 22,82 Å ; β = 119,24°). Les positions des pics avec PEG400 ou Triton X comme stabilisant sont identiques à celles de TTF[Ni(dmit)₂]₂ calculé. Par contre, les intensités relatives sont différentes. Ceci est probablement dû à des effets de la taille des bâtonnets ou des nanoparticules, mais aussi à des orientations préférentielles des cristallites dans la poudre.

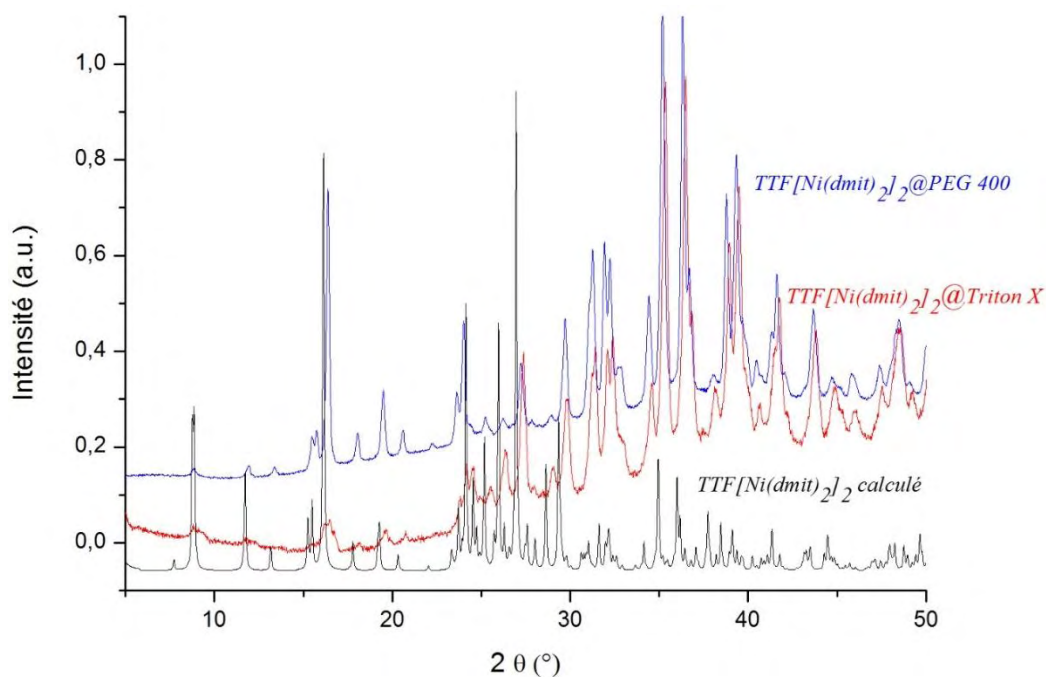


Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$.

I.2.3 Bilan

Au vu des résultats obtenus, avec les conditions expérimentales que nous avons utilisées, les polymères explorés (PEG, Triton X) ou bien le mélange Triton X/liquide ionique ne sont pas adaptés à l'obtention du conducteur $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ sous forme de nanoparticules. Seul l'échantillon BIC/BSF1 (PEG, 3 équivalents/TTF, pas d'agitation, 25°C) est constitué de nanoparticules avec une taille moyenne de 55 nm. Il serait intéressant d'explorer d'autres équivalents molaires de PEG, en modifiant également la température et éventuellement en utilisant des mélanges PEG/[HDMIM][$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$].

I.3 $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en présence des molécules amphiphiles neutres

Les molécules amphiphiles peuvent être définies par la présence, dans leur structure, d'au moins une tête polaire (hydrophile) et d'au moins une « queue » apolaire (hydrophobe). Les molécules amphiphiles peuvent être répertoriées en plusieurs catégories (monocaténaire, bicaténaire, géminé...) en fonction du nombre, de la nature et de la disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule.

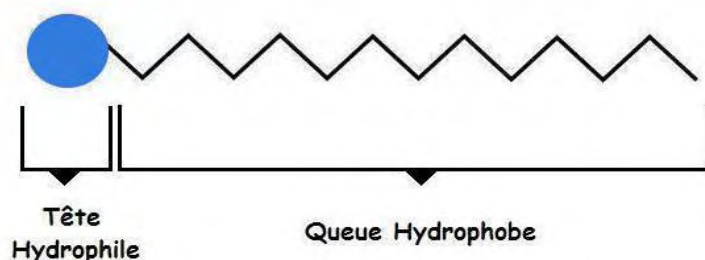


Figure 16 : Représentation schématique d'une molécule amphiphile avec sa tête hydrophile et sa chaîne carbonée hydrophobe.

Parmi elles, les amines aliphatiques sont des molécules amphiphiles qui peuvent être utilisées pour la stabilisation de nanoparticules de métaux ou d'oxydes métalliques en solution. La terminaison amine interagit avec les atomes métalliques de surface par coordination du doublet libre de l'azote. Si on souhaite stabiliser fortement les nanoparticules de conducteurs moléculaires par des amines, il faudrait qu'il y ait une interaction importante entre l'amine et une des deux molécules constituant le conducteur, ce qui paraît peu probable dans notre cas. Nous nous sommes donc orientés vers des molécules amphiphiles neutres présentant une ou plusieurs liaisons multiples (conjuguées) susceptibles d'interagir par π « stacking » avec les précurseurs TTF et Ni(dmit)₂. Notre choix s'est alors porté sur les molécules amphiphiles neutres de la Figure 17. À l'aide de ces dernières, nous espérons éviter la formation d'agrégats et orienter sélectivement vers l'obtention de nanoparticules. Le Tableau 3 résume les différentes synthèses et les conditions expérimentales réalisées : dans tous les cas le nombre d'équivalence est de 3 équivalents.

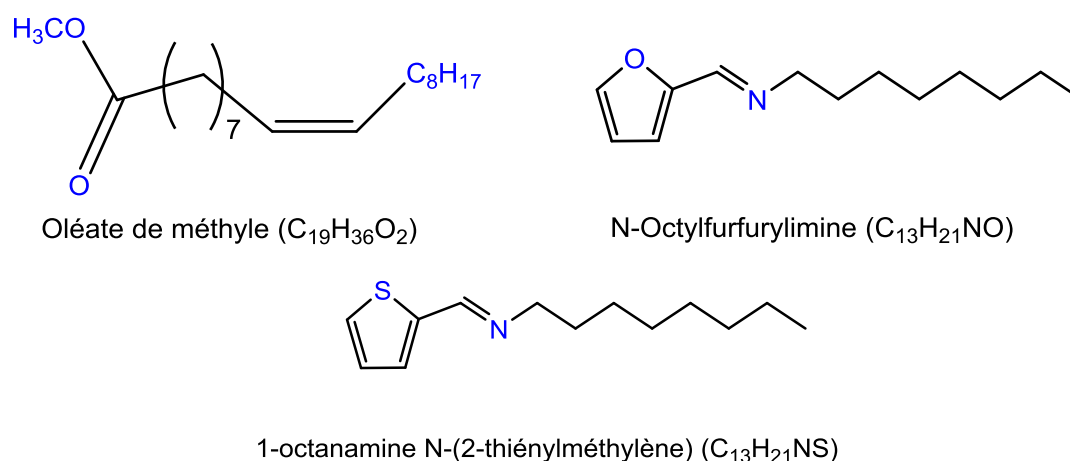


Figure 17 : Structure de l'oléate de méthyle, de la N-octylfurfurylimine et de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)

Structurant	Solution A : (TTF) ₃ (BF ₄) ₂ (26 mg) dans acétonitrile	Solution B : (NBu ₄)[Ni(dmit) ₂] (46 mg) dans acétone	Type d'ajout	Temps de réaction et température	Morph
Oléate de méthyle (48 µL)	6 mL	10 mL	B sur A	1 h à 25°C	Bâtonnet
[BMIM][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] (40 µL) + N-octylfurfurylimine (23 µL)	4 mL	10 mL	B sur A	30 min à 25°C	Bâtonnet
N-octylfurfurylimine (23 µL)	4 mL	10 mL	B sur A	20 min à 25°C	Cristaux
N-octylfurfurylimine (23 µL)	20 ml	5 mL	B sur A	24 h à 25 °C	NP-ns
N-octylfurfurylimine (24 µL)	5 ml	15 mL	B sur A	1 h à 0°C	NP-s

Tableau 3 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de TTF[Ni(dmit)₂]₂ en présence de molécules amphiphiles neutres (dans tous les cas le nombre d'équivalent est 3). Morph. : morphologie des poudres obtenues ; NP-ns : nanoparticules non-sphériques ; NP-s : nanoparticules sphériques.

En présence d'oléate de méthyle ou du mélange [BMIM][(CF₃SO₂)₂N]/N-octylfurfurylimine, aucune nanoparticule n'est obtenue, et seuls des cristaux ou des bâtonnets se forment (Figure 18).

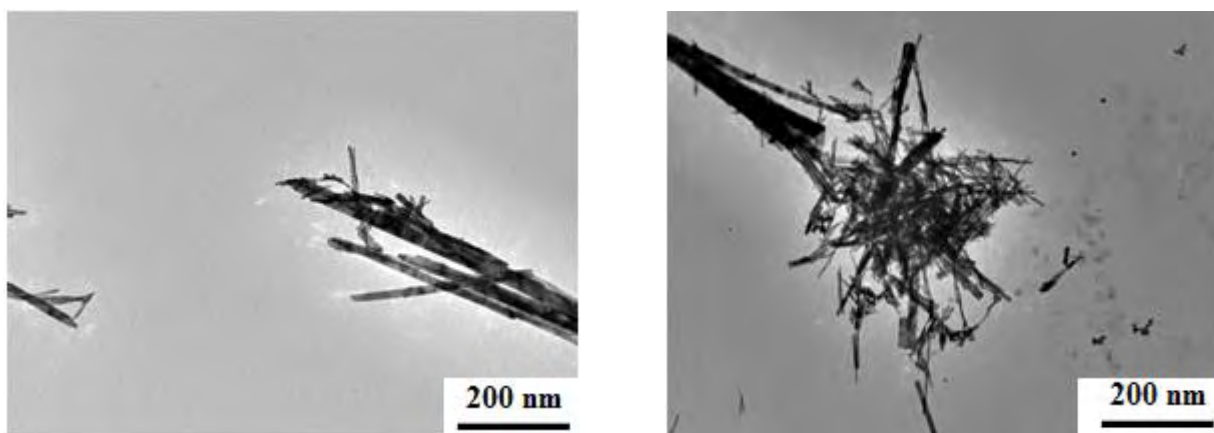


Figure 18 : Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit)₂]₂@Oléate de méthyle (à gauche) et TTF[Ni(dmit)₂]₂@[BMIM][(CF₃SO₂)₂N]/N-octylfurfurylimine (à droite).

En présence de N-octylfurfurylimine seule, des nanoparticules plus ou moins sphériques sont obtenues dans 2 cas sur 3, avec des concentrations et des temps de réaction variables (Figure 19 et Figure 20). Les meilleurs résultats (nanoparticules bien sphériques et bien dispersées, diamètre moyen de 20 nm) sont obtenus avec des temps de réaction de 1 h seulement et à 0°C (Figure 20).

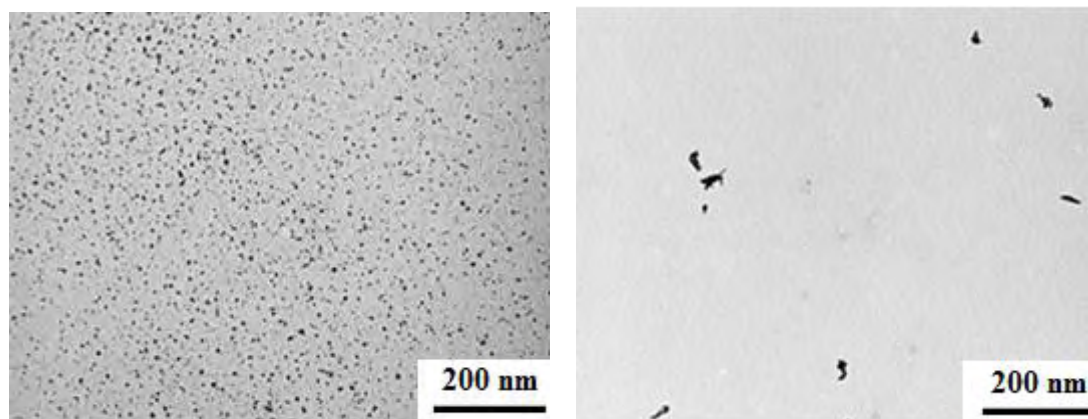


Figure 19: Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit)₂]₂@N-octylfurfurylimine, 24 h de réaction (à gauche), 20 min de réaction (à droite).

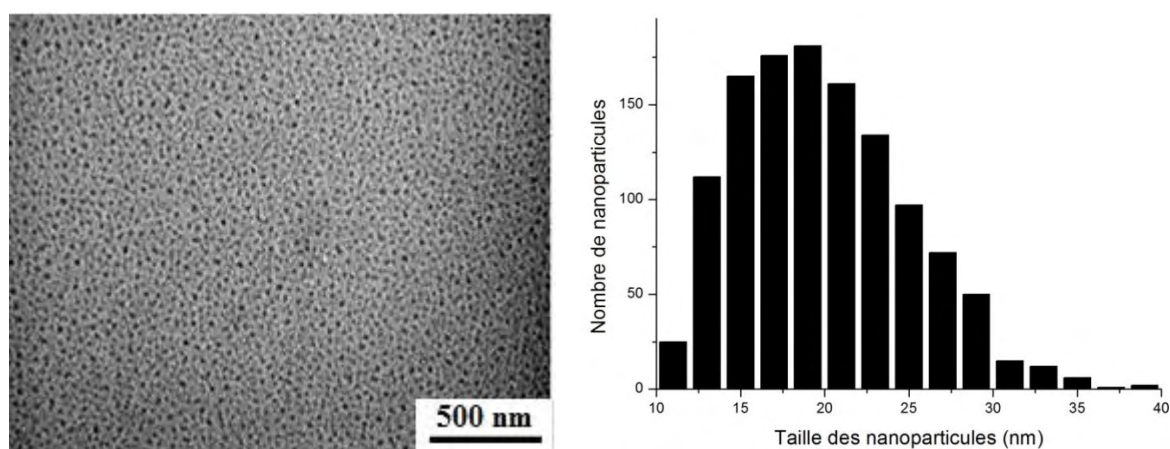


Figure 20 : Micrographie électronique et histogramme de taille de TTF[Ni(dmit)₂]₂@N-octylfurfurylimine (1h à 0°C).

En conclusion, seule la N-octylfurfurylimine nous a permis d'obtenir des nanoparticules bien sphériques et bien dispersées. Ce résultat pourrait s'expliquer par un π « stacking » efficace entre le cycle furanique de la N-octylfurfurylimine et les hétérocycles soufrés de la molécule de TTF ou du ligand dmit²⁻.

I.3.1 Caractérisations

Les spectres infra-rouge et Raman de TTF[Ni(dmit)₂]₂ préparé en présence de N-octylfurfurylimine sont montrés sur la

Figure 21. Ils sont similaires à ceux obtenus avec la poudre de TTF[Ni(dmit)₂]₂ en présence d'un polymère non ionique (voir Figure 12 et Figure 13).

L'allure générale du spectre infrarouge met en évidence une diminution de la transmission entre 400 et 3000 cm⁻¹, caractéristique des conducteurs moléculaires. Il s'agit de la bande plasmon caractéristique de la vibration collective des électrons de conduction.

Le pic de faible intensité situé à 3087 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation des liaisons C-H impliquant un carbone éthylénique du TTF, et le doublet caractéristique des complexes $M(\text{dmit})_2$ se trouve à 1071 et 1053 cm^{-1} (intensité forte). Il est à noter l'absence de bandes de vibrations caractéristiques de la N-octylfurfurylimine. Cette dernière jouerait donc en surface un rôle de structurant mais ne se retrouverait pas fortement liée en surface des nanoparticules.

Le spectre Raman du complexe $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ montre des bandes caractéristiques du fragment TTF et du fragment $\text{Ni}(\text{dmit})_2$. Nous attribuons sans difficulté la bande à 256 cm^{-1} au fragment TTF et celles à 137 , 343 et 492 cm^{-1} à l'entité $\text{Ni}(\text{dmit})_2$. La fréquence $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ du TTF à 1440 cm^{-1} indique un transfert de charge $0,82$ entre le donneur d'électron TTF et l'accepteur d'électron $\text{Ni}(\text{dmit})_2$. Ceci est parfaitement en accord avec le taux de transfert de charge calculé pour le cristal, à savoir $0,8$ [10].

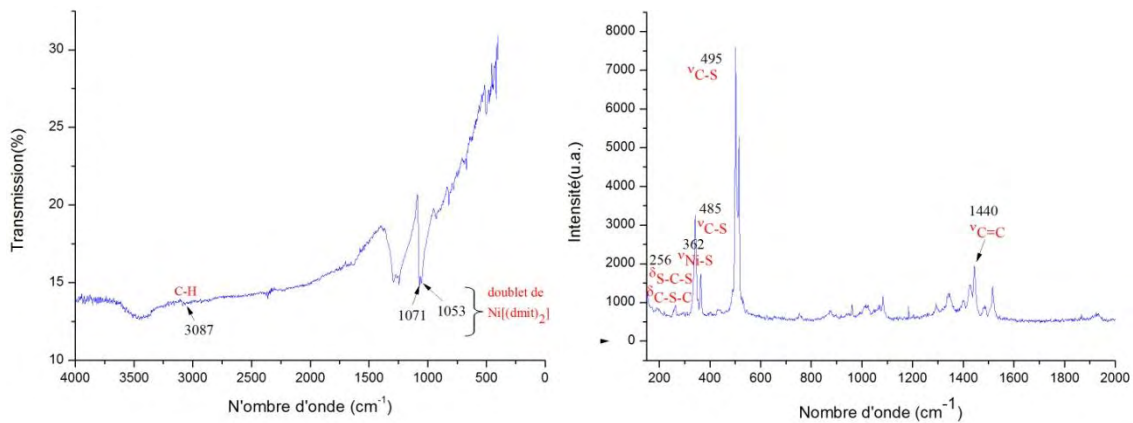


Figure 21 : Spectres infrarouge et Raman de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2@N\text{-octylfurfurylimine}$.

D'après la Figure 22, on remarque que le diagramme de diffraction de rayons X des nanoparticules de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ préparées en présence de N-octylfurfurylimine est similaire à celui de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ calculé. On retrouve à peu près les mêmes pics à des positions similaires. On observe un très sensible élargissement des signaux qui est dû à une importante diminution de la taille des cristallites par rapport à la phase $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ « bulk ».

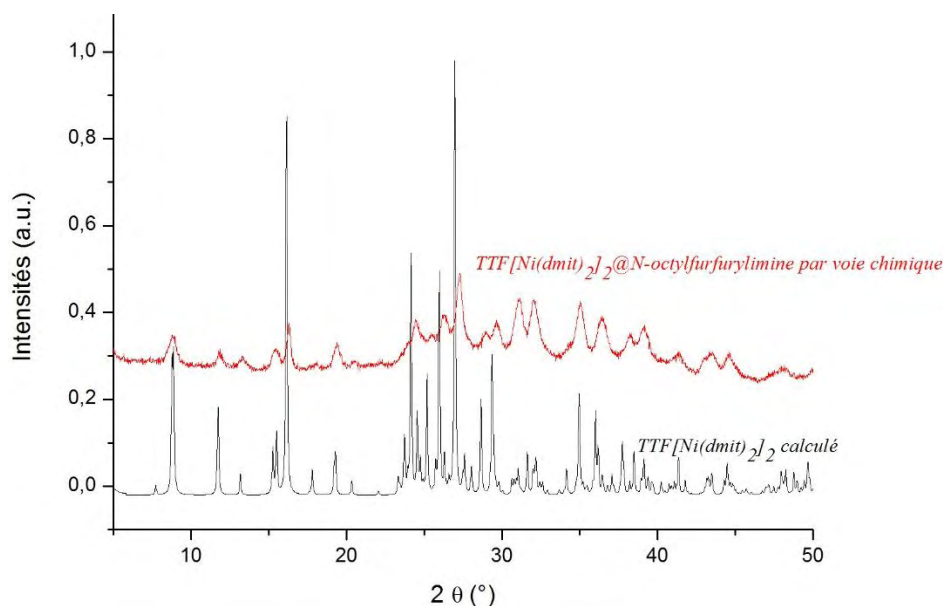


Figure 22 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2@N\text{-octylfurfurylimine}$.

I.3.2 Conclusions sur l'utilisation des molécules amphiphiles neutres

Les meilleurs résultats ont été obtenus en présence de la N-octylfurfurylimine. En présence de cette molécule amphiphile et des précurseurs $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ et $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, nous avons pu orienter la synthèse vers la phase conductrice $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ sous forme de nanoparticules sphériques, bien dispersées avec un diamètre moyen de 20 nm. Les analyses spectroscopiques et la diffraction des rayons X confirment l'obtention de cette phase.

II. Synthèse et caractérisation de nano-objets de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ par voie électrochimique

Les résultats relatifs à l'obtention par voie chimique de nanoparticules sphériques de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ qui viennent d'être décrits, nous ont encouragé aux mêmes synthèses par voie électrochimique. La présence d'un atome d'azote dans la structure de la N-octylfurfurylimine, permet d'envisager sa coordination sur des atomes de platine présents à la surface de l'électrode. La croissance du conducteur sur l'électrode « partiellement fonctionnalisée » par des molécules amphiphiles pourrait s'en trouver ralentie et contrainte dans un petit volume délimité par les chaînes octyles. On peut ainsi imaginer obtenir de plus petites particules que les précédentes, préparées par voie chimique.

II.1 Synthèse

Nous avons réalisé des électrolyses à courant constant ($i = 10, 30$ et $500 \mu\text{A}$), ce qui représente une densité de courant de $35, 100$ ou $1666 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Le compartiment anodique contient le donneur TTF et le complexe anionique $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ en solution dans l'acétonitrile. Il comporte également l'entité amphiphile neutre. Le compartiment cathodique contient une solution du sel $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ qui jouera le rôle d'électrolyte support.

Une électrocristallisation typique est décrite comme suit : une solution dans l'acétonitrile (12 mL) de TTF (10 mg, $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (70 mg, $10 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et 3 équivalents de structurant ($15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) est introduite dans le compartiment anodique tandis que le compartiment cathodique contient une solution dans l'acétonitrile de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (10 mg, $14 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) qui sert d'électrolyte support. Après deux jours d'électrolyse à température ambiante, l'électrode du compartiment anodique est entièrement recouverte d'un dépôt de couleur noire.

Les spectres infrarouge et Raman du dépôt noir sont similaires à ceux obtenus par voie chimique, ce qui confirme bien l'obtention du dérivé $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (voir Figure 21).

Réf.	Compartiment anodique	Compartiment cathodique	Structurant (3 équivalents/TTF)	I (μA)	Durée	Morph
BIC78	10 mg TTF + 70 mg $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ + 12 mL acétonitrile	10 mg $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ + 12 mL acétonitrile	34 μL N-octylfurfurylimine	10 μA	2 jours	Bâtonnets
BIC79			34 μL N-octylfurfurylimine	30 μA puis 500 μA	15 h puis 2 h	NP-s
BIC83			37 mL Héxadécylamine			Cristaux
BIC90			34 μL N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)	NP-ns		

Tableau 4: Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ par voie électrochimique en présence d'une molécule amphiphile neutre. Morph. : morphologie des poudres obtenues ; NP-s : nanoparticules sphériques ; NP-ns : nanoparticules non-sphériques.

II.2 Microscopie électronique à transmission

L'observation par microscopie à transmission de la poudre de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en présence de N-octylfurfurylimine montre que, selon les conditions expérimentales, on aboutit soit à la formation d'agglomérats sous forme de bâtonnets (BIC78), soit, en augmentant l'intensité du courant imposé, à l'obtention de nanoparticules (BIC79) avec une taille moyenne de 12 nm (Figure 25) et une distribution de taille relativement étroite par rapport à ce qui est généralement observé (Figure 23). L'effet d'une augmentation de l'intensité n'a pas permis d'obtenir des

nanoparticules avec l'hexadécylamine (BIC83, Figure 24), alors que des nanoparticules de moins de 20 nm (Figure 25) de diamètre ont été obtenues avec la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (BIC90, Figure 24), avec cependant une distribution de taille assez large (de 5 à 50 nm).

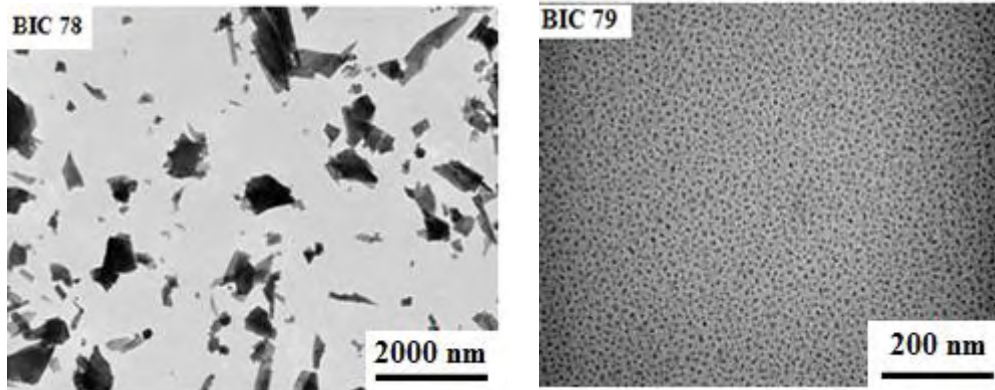


Figure 23 : Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit)₂]₂@N-octylfurfurylimine.

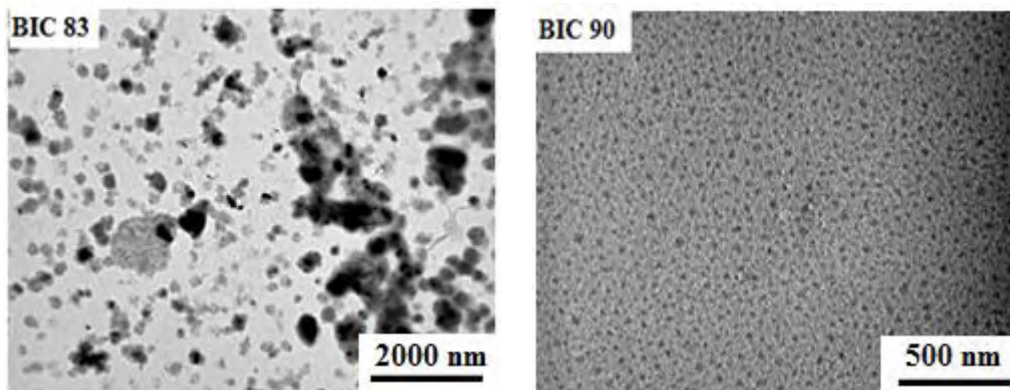


Figure 24 : Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit)₂]₂@hexadécylamine (BIC83) et avec N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (BIC90).

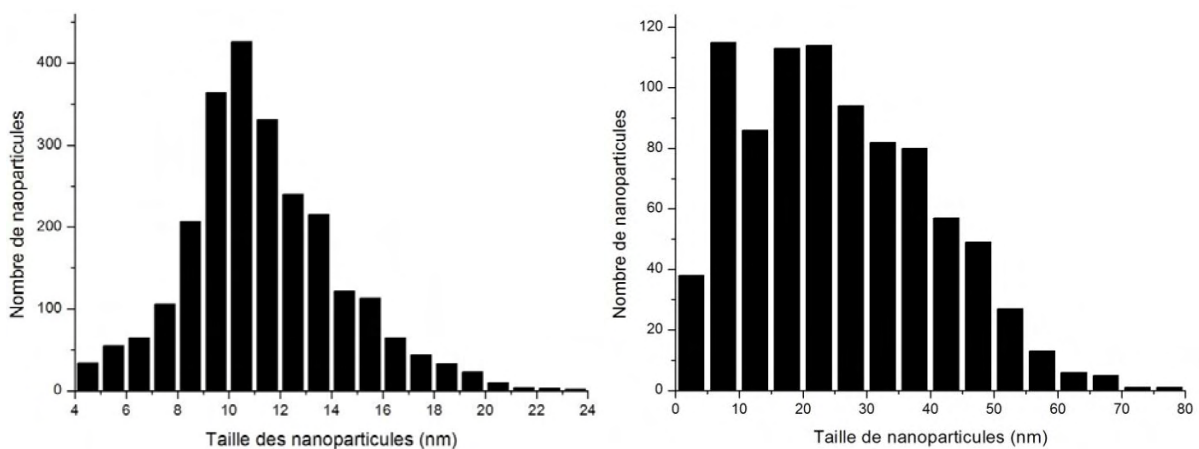


Figure 25 : Histogrammes de taille de BIC79 (à gauche, avec N-octylfurfurylimine) et BIC90 (à droite, avec N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)).

III. Bilan sur la synthèse de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

Dans le cas des synthèses par voie chimique, la présence de structurants de faible coût tels que PEG400 ou Triton X n'a pas permis l'obtention de nanoparticules de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$. En présence de molécules amphiphiles neutres, le résultat le plus significatif a été obtenu en utilisant la N-octylfurfurylimine, avec laquelle des nanoparticules de diamètre moyen de 20 nm ont été obtenues.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en synthétisant $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ par voie électrochimique. C'est à nouveau en présence de N-octylfurfurylimine qu'il a été possible d'obtenir des particules sphériques de 12 nm de diamètre moyen avec une distribution de taille relativement étroite. Ce sont les plus petites nanoparticules de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ actuellement connues. Il est à noter que l'emploi de la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) a également permis d'obtenir des nanoparticules avec une taille moyenne de 20 nm. Cependant, la combinaison des trois effets (i) confinement du structurant au voisinage de l'électrode (*via* la longue chaîne carbonée), (ii) π «stacking» entre le cycle thiophène et les cycles à 5 atomes du TTF ou du $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ et (iii) interactions S...S à courte distance, n'a pas permis l'obtention de nanoparticules de diamètre inférieur à 10 nm.

On conclut que l'utilisation d'une molécule amphiphile neutre, N-octylfurfurylimine ou bien N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène), permet la préparation de nanoparticules bien dispersées. De plus, les molécules amphiphiles neutres ne sont probablement pas présentes en surface des nanoparticules (non détectées, tout au moins par spectroscopie infrarouge). Ces dernières jouent toutefois un rôle structurant crucial pour expliquer la formation d'objets nanométriques grossièrement sphériques et l'absence, dans la majorité des cas, de bâtonnets.

IV. Nanoparticules de sels de Bechgaard en présence des molécules amphiphiles neutres.

IV.1 Etat de l'art

Les résultats obtenus sur le composé $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en présence des molécules amphiphiles neutres nous ont encouragé à poursuivre notre étude et à mettre en forme d'autres supraconducteurs moléculaires. Notre choix s'est orienté vers les sels de Bechgaard du type $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ où X désigne un mono-anion inorganique.

En 1980, on découvre le premier supraconducteur moléculaire contenant le dérivé TMTSF (TMSF : tétraméthyltétrasélenafulvalène) (Figure 26) : il s'agit du composé $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ^[11]. Sa température critique est $T_c = 1,2$ K sous une pression de 10 kbar. Cette découverte a été suivie en 1981, de celle de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ^[12], premier composé organique supraconducteur à pression atmosphérique ($T_c = 1,4$ K). De fortes interactions inter-chaînes liées aux distances courtes Se...Se montrent que ces systèmes présentent un empilement quasi-monodimensionnel.

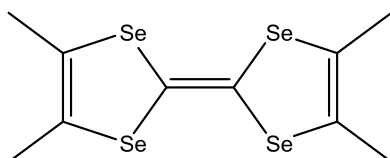


Figure 26. Formule développée du tétraméthyltétrasélenafulvalène ou TMTSF.

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, les premières nanoparticules de supraconducteurs $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ont été préparées dans l'équipe en présence d'un électrolyte support de type liquide ionique tel que $(\text{BMIM})(\text{PF}_6)$ ou bien d'un sel d'ammonium quaternaire tel que $[(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{ClO}_4$. Cependant, les nanoparticules obtenues ne sont pas toujours de forme sphérique et leur taille est de l'ordre de 50 nm. Nous avons donc cherché à optimiser cette mise en forme.

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation de structurants neutres à longue chaîne alkyle (Figure 27), tels que des amines (octylamine, dodécylamine, hexadécylamine), des imines (N-octylfurfurylimine, 1-octanamine N-(2-thiénylméthylène), un acide carboxylique (acide stéarique) et un ester (oléate de méthyle). L'objectif est l'obtention de nanoparticules sphériques, bien dispersées et de taille la plus petite possible.

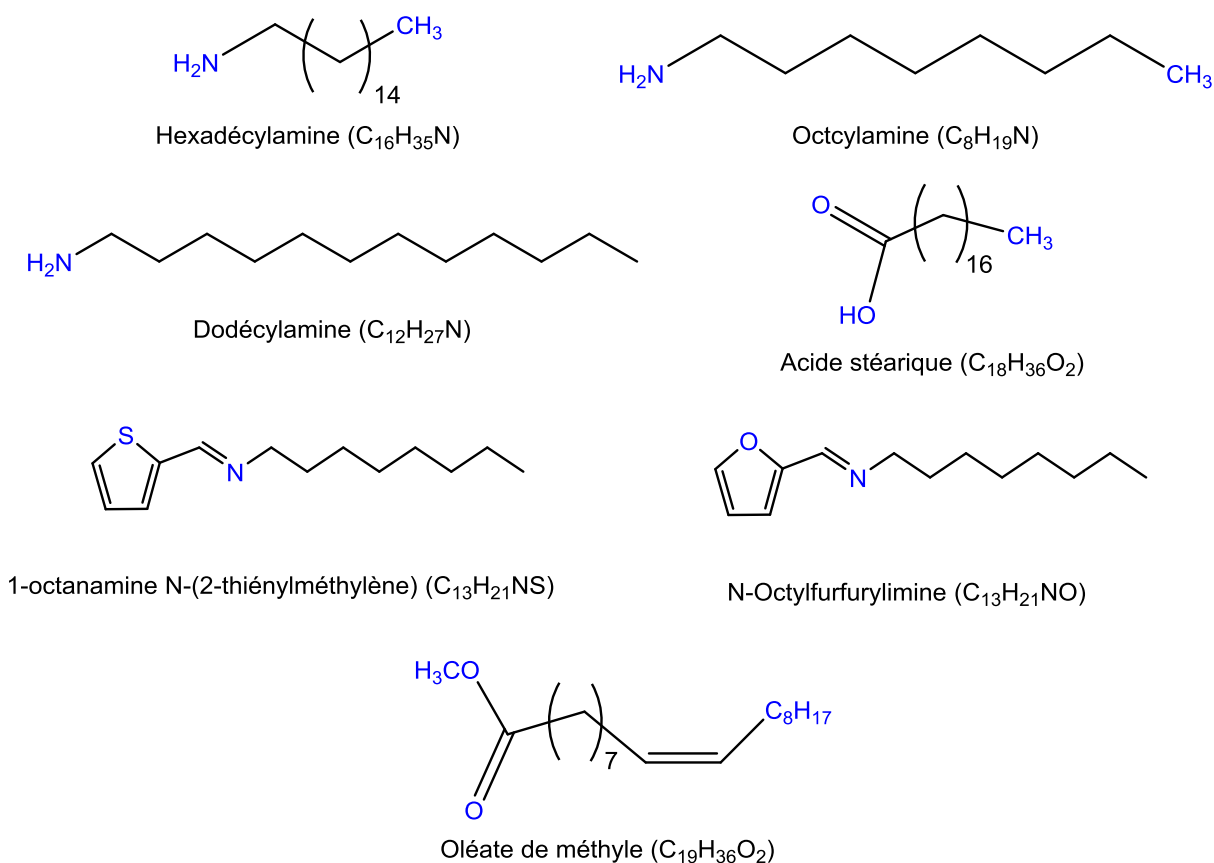


Figure 27 : Molécules amphiphiles neutres utilisées dans la croissance de nano-objets de (TMTSF)₂X.

IV.2 Synthèse de (TMTSF)₂ClO₄ par électrocrystallisation

Contrairement à la synthèse de TTF[Ni(dmit)₂]₂ qui peut se faire par voie chimique ou électrochimique, celle de (TMTSF)₂ClO₄ ne peut se faire que par voie électrochimique (

Figure 28). On place les réactifs TMTSF et NBu₄(ClO₄), (ce dernier joue aussi le rôle d'électrolyte support) et le structurant dans le compartiment anodique (12 mL de tétrahydrofurane). NBu₄(ClO₄) en solution dans le tétrahydrofurane (12 mL) est également placé dans le compartiment cathodique.

Les molécules de TMTSF oxydées dans le compartiment anodique réagissent avec celles restées neutres et conduisent à des « dimères » [(TMTSF)₂]⁺. La charge électronique positive se répartit alors entre deux molécules de TMTSF et on obtient des entités formellement chargées 0,5+. La neutralité électrique du conducteur final (TMTSF)₂ClO₄ est assurée par des anions perchlorate.

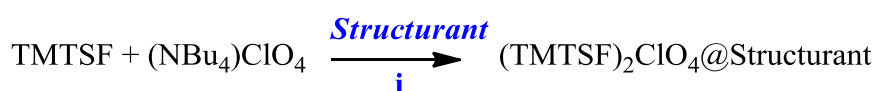


Figure 28 : Réaction de synthèse de (TMTSF)₂ClO₄.

Sans l'ajout d'amine, des monocristaux noirs de taille millimétrique sont observés sur l'anode ^[13]. En présence d'une molécule amphiphile neutre, une poudre microcristalline noire se forme très rapidement sur l'anode.

Le Tableau 5 ci-dessous rassemble les conditions expérimentales appliquées lors de la synthèse de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ avec les structurants utilisés. Nous avons fait varier la nature du structurant, le nombre d'équivalents molaires (3, 5 ou 10) de structurant par rapport au TMTSF, la durée de l'électrosynthèse et l'intensité du courant appliqué.

Référence	Compartiment anodique TMTSF NBu ₄ ClO ₄		Compartiment cathodique NBu ₄ ClO ₄	Structurant	I (μ A)	Durée	Morph.
	20 mg	76 mg					
BIC102	20 mg	76 mg	76 mg	Sans structurant	10 μ A	3 jours	Aiguille
BIC25	20 mg	76 mg	76 mg	3 équivalents/TMTSF 25mg Dodécylamine	10 μ A	3 jours	NP-ns
BIC64	20 mg	76 mg	76 mg	5 équivalents/TMTSF 40mg Dodécylamine	10 μ A	3 jours	NP-ns
BIC53	25 mg	95 mg	95 mg	10 équivalents/TMTSF 102mg Dodécylamine	10 μ A	3 jours	Agg.
BIC26	20 mg	76 mg	76 mg	3 équivalents/TMTSF 32mg Hexadécylamine	10 μ A	3 jours	NP-s
BIC59 (89)	25 mg	96 mg	96 mg	5 équivalents/TMTSF 66 mg Hexadécylamine	10 μ A	3 jours	NP-s
BIC27	17 mg	65 mg	65 mg	3 équivalents/TMTSF 19 μ L Octylamine	10 μ A	3 jours	-
BIC65	20 mg	76 mg	76 mg	5 équivalents/TMTSF 37 μ L Octylamine	10 μ A	3 jours	-
BIC61	20 mg	76 mg	76 mg	5 équivalents/TMTSF 107 μ L Oléate de méthyle	10 μ A	3 jours	NP-s
BIC28	25 mg	95 mg	95 mg	3 équivalents/TMTSF 38 μ L N-octylfurfurylimine	10 μ A	3 jours	NP-ns
BIC81	4 mg	16 mg	16 mg	3 équivalents/TMTSF 6 μ L N-octylfurfurylimine	600 μ A	4 h	NP-ns
BIC63	20 mg	76 mg	76 mg	5 équivalents/TMTSF 50 μ L N-octylfurfurylimine	10 μ A	3 jours	NP-s
BIC52	25 mg +	95 mg	95 mg	10 équivalents/TMTSF 128 μ L N-octylfurfurylimine	10 μ A	3 jours	NP-ns
BIC88	20 mg	76 mg	76 mg	5 équivalents/TMTSF 50 μ L 1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)	500 μ A	2 h	Agg.
BIC105	15 mg	58 mg	58 mg	3 équivalents/TMTSF 28 mg Acide stéarique	30 μ A	15 h	NP-s Agg.
BIC107	20 mg	76 mg	76 mg	3 équivalents/TMTSF 38 mg Acide stéarique 32 mg Hexadécylamine	30 μ A	15 h	NP-s Agg.

Tableau 5 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de nanoparticules de (TMTSF)₂ClO₄ en présence de structurant (dans tous les cas le volume est de 24 ml de THF). Morph. : morphologie des poudres obtenues ; Agg. : agglomérat ; NP-s : nanoparticules sphériques ; NP-ns : nanoparticules non-sphériques.

IV.2.1 Microscopie électronique à transmission

Je vais présenter dans ce paragraphe les résultats de l'étude par microscopie électronique en transmission des différents échantillons.

IV.2.1.1 Sans stabilisant

Afin de vérifier l'intérêt d'utiliser un stabilisant, j'ai effectué une synthèse sans structurant dans les mêmes conditions que celles qui seront utilisées par la suite en son absence. La microscopie électronique à transmission a montré la présence unique de bâtonnets allongés (Figure 29).

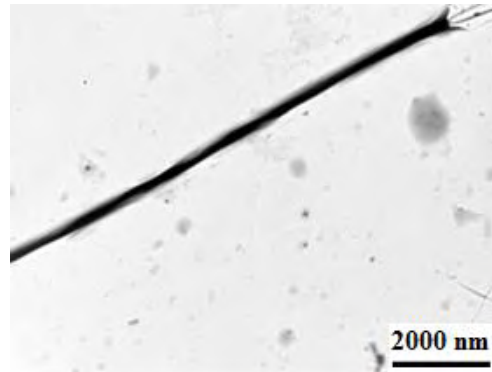


Figure 29 : Micrographie électronique de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ sans stabilisant (BIC102).

IV.2.1.2 Dodécylamine

La micrographie électronique de la poudre de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ obtenue en présence de dodécylamine montre la présence exclusive de nano-objets. Pour 3 équivalents de dodécylamine, on observe des nanoparticules de forme grossièrement sphérique et bien dispersées (Figure 30). La micrographie BIC25 montre des nanoparticules de taille comprise entre 5 et 55 nm. A partir de l'histogramme de la

Figure 31, on obtient un diamètre moyen de 34 nm. Pour 5 équivalents de dodécylamine, on obtient un mélange de nanoparticules sphériques et d'autres de forme plus allongée. Finalement, en présence de 10 équivalents de dodécylamine, on a une prédominance de nano-cristaux de formes irrégulières.

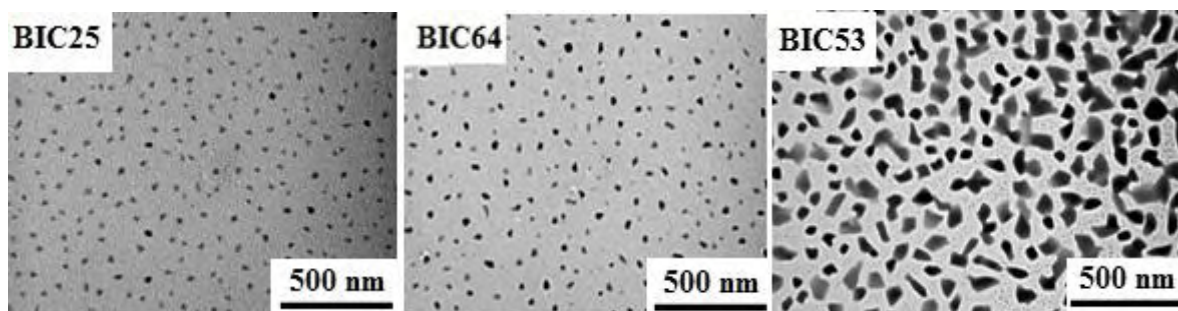


Figure 30 : Micrographies électroniques de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @dodécylamine (3 équivalents, 5 équivalents, 10 équivalents).

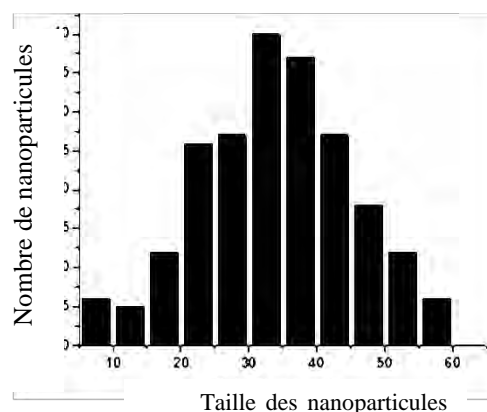


Figure 31 : Histogramme des tailles des nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @dodécylamine (BIC25).

IV.2.1.3 Hexadécylamine

Les micrographies de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ synthétisé en présence d'hexadécylamine avec 3 et 5 équivalents montrent la présence de nanoparticules de forme sphérique et bien dispersées. Leur taille est comprise entre 20 et 70 nm (diamètre moyen de 40 nm) pour 3 équivalents (Figure 32) et entre 5 et 25 nm (diamètre moyen de 15 nm) pour 5 équivalents (Figure 33). Le fait d'augmenter le nombre d'équivalents d'amine (de 3 à 5) permet donc de diminuer la taille des particules. Pour 3 équivalents d'amine (en C_{12} ou en C_{16}) par rapport au TMTSF, la longueur de la chaîne carbonée n'a donc que peu d'influence. En revanche, l'hexadécylamine, du fait de la présence d'une chaîne carbonée plus longue que celle de la dodécylamine, permet, lorsqu'elle est introduite en quantité notable (5 éq/TMTSF), d'obtenir des nanoparticules de diamètre majoritairement inférieur à 20 nm.

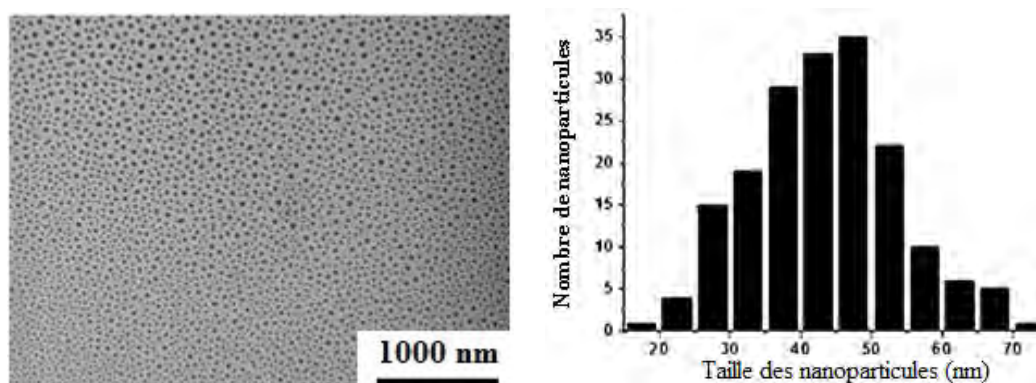


Figure 32 : Micrographie électronique de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @hexadécylamine (3 équivalents) et histogramme des tailles (BIC26).

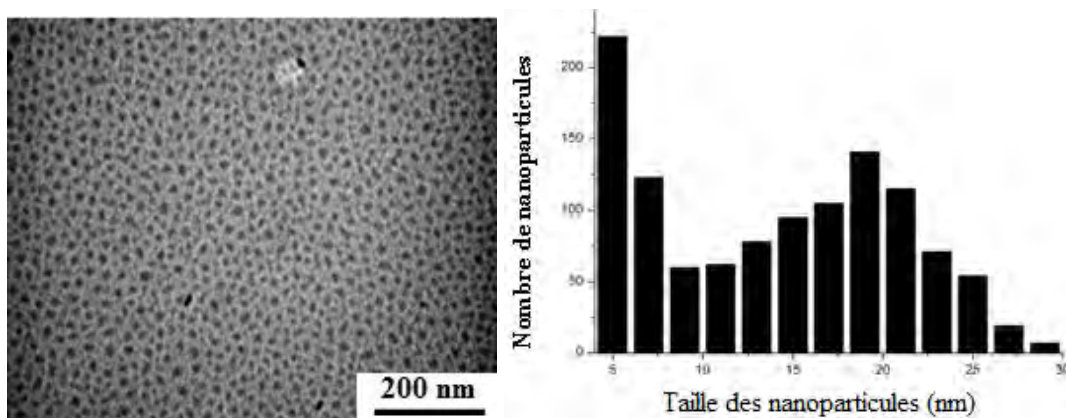


Figure 33 : Micrographie électronique de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @hétéradécylamine (5 équivalents) et histogramme des tailles (BIC59).

IV.2.1.4 Octylamine

L'observation de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ préparé en présence de 3 et 5 équivalents d'octylamine (Figure 34) montre que le précipité est constitué de nanoparticules bien dispersées mais de formes irrégulières (taille comprise entre 35 et 70 nm).

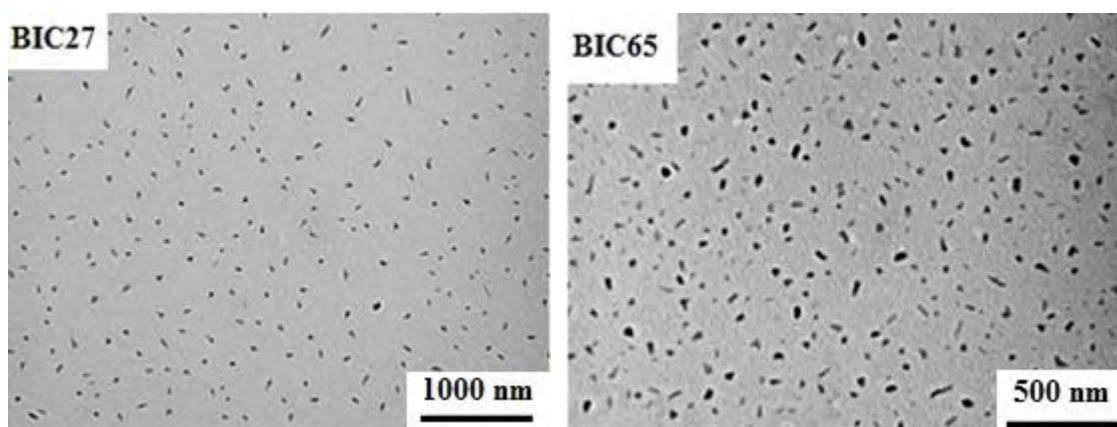


Figure 34 : Micrographies électroniques de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @octylamine (3 équivalents (BIC27), 5 équivalents (BIC65)).

En conclusion de cette partie sur les amines à longue chaîne carbonée, nous pouvons dire qu'elles possèdent toutes un rôle structurant (obtention exclusive de nano-objets). Une forte concentration en amine en C_{16} est néfaste à l'obtention d'objets de taille et de forme homogène. En termes de taille et de morphologie, les résultats les plus intéressants sont obtenus en présence de dodécylamine. L'octylamine, du fait d'une chaîne carbonée relativement courte, conduit majoritairement à des nano-objets de forme allongée.

IV.2.1.5 Oléate de méthyle

La synthèse de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ en présence d'oléate de méthyle a permis l'obtention de nanoparticules sphériques et bien dispersées entre 20 et 60 nm (Figure 35). La très grande majorité des nanoparticules présentent un diamètre inférieur à 20 nm. Il s'agit là d'un résultat tout à fait intéressant. Le rôle structurant particulièrement efficace de l'oléate de méthyle pourrait trouver son origine dans la présence d'une double liaison C=C dans la partie hydrophobe de la molécule.

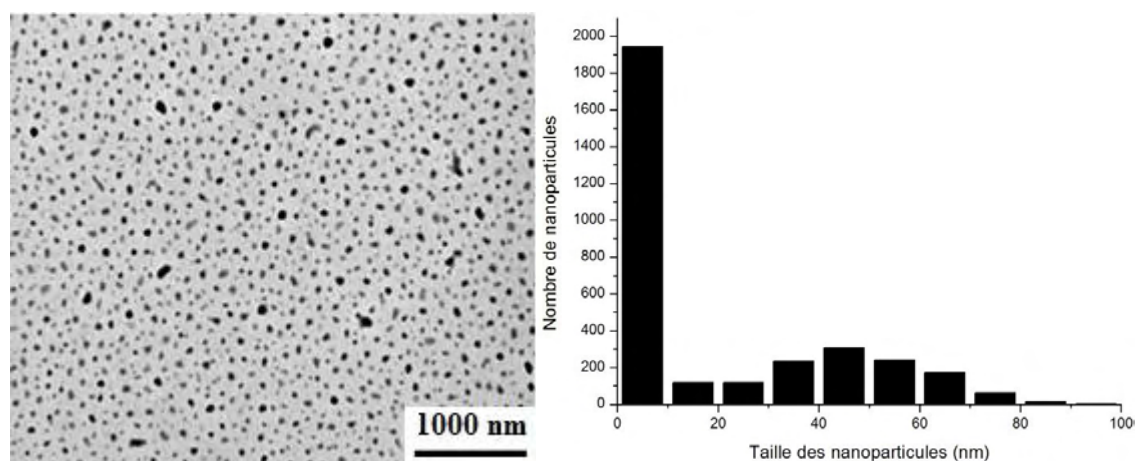


Figure 35 : Micrographie électronique de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @oléate de méthyle (5 équivalents) et histogramme des tailles (BIC61).

IV.2.1.6 N-octylfurfurylimine

Avec 3 ou 10 équivalents de N-octylfurfurylimine, nous avons obtenu des nanoparticules de formes irrégulières (Figure 36). Par contre, avec 5 équivalents, il a été possible d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et sphériques de diamètre moyen de 17 nm (Figure 37).

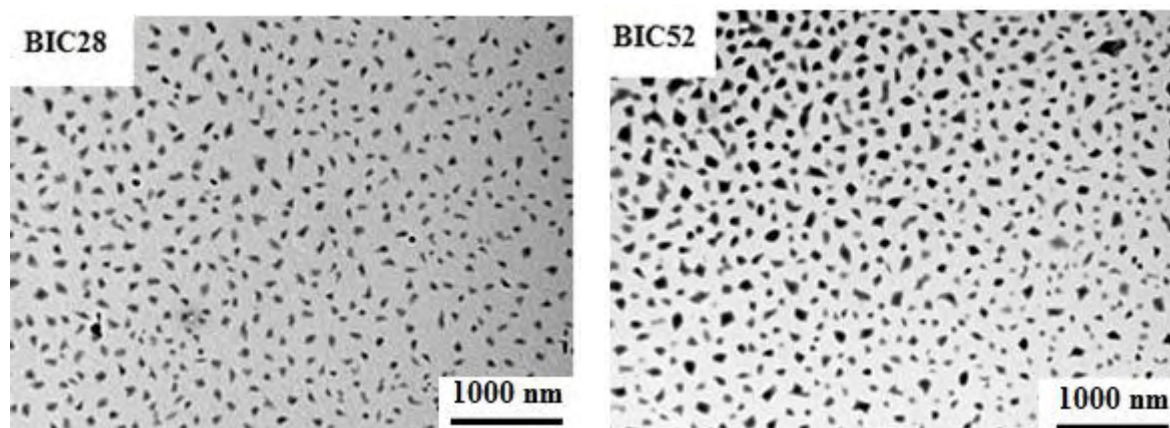


Figure 36 : Micrographies électroniques de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @N-octylfurfurylimine (3 équivalents (BIC28), 10 équivalentes (BIC52)).

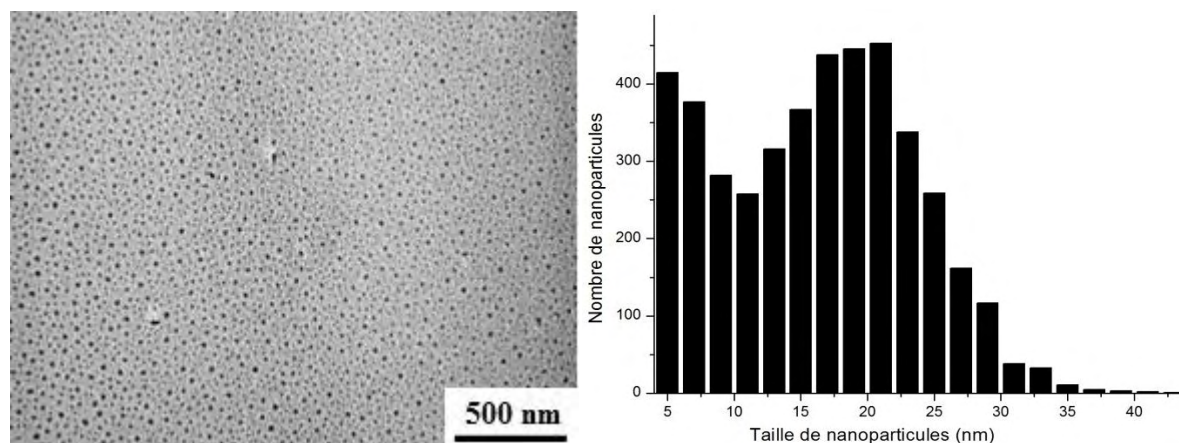


Figure 37 : Micrographie électronique de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4@N\text{-octylfurfurylimine}$ (5 équivalents) et histogramme des tailles (BIC63).

IV.2.1.7 1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)

La synthèse de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ en présence de 5 équivalents 1-octanamine N-(2-thiénylméthylène), montre que la poudre noire présente un mélange constitué de nano-cristaux et de plus petites particules sphériques dispersées entre ces derniers. Ainsi, pour 5 équivalents d'imine par rapport au TMTSF, la N-octylfurfurylimine est donc un structurant plus efficace.

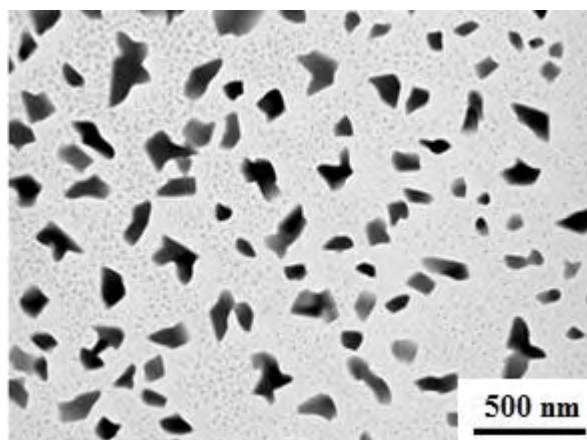


Figure 38 : Micrographies électroniques de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4@1\text{-octanamine N-(2-thiénylméthylène)}$ (5 équivalents BIC88).

IV.2.1.8 Acide stéarique

L'ajout d'un acide carboxylique à longue chaîne (3 équivalents) tel que l'acide stéarique a permis d'obtenir des nanoparticules sphériques avec une taille moyenne de 25 nm.

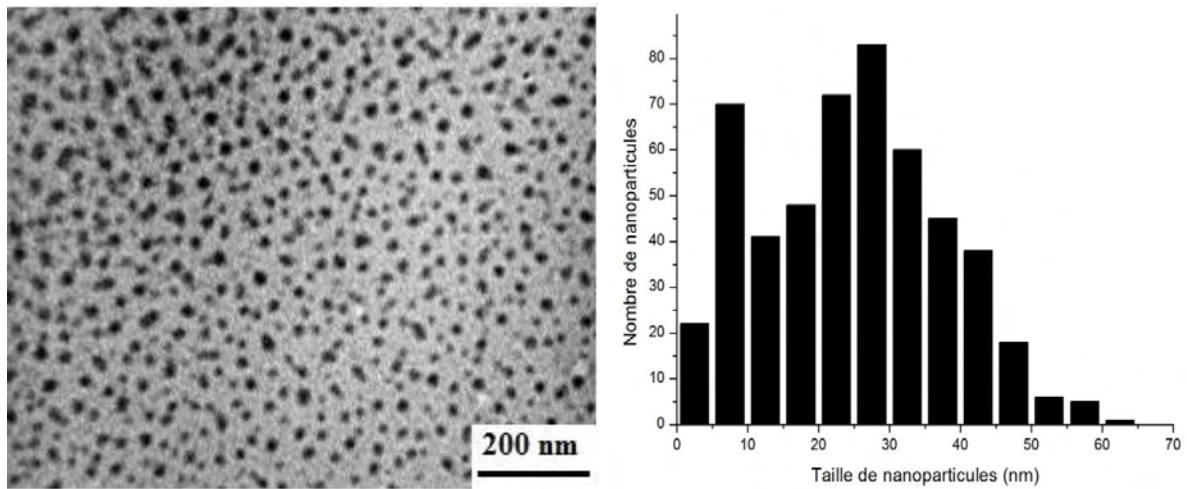


Figure 39 : Micrographie électronique de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @acide stéarique (3 équivalents) et histogramme de taille (BIC105).

IV.2.1.9 Mélange d'hexadécylamine et d'acide stéarique

Le mélange d'hexadécylamine avec l'acide stéarique a permis d'obtenir des nanoparticules sphériques avec une taille moyenne de 30 nm. Ce résultat est relativement similaire à celui obtenu en présence d'acide stéarique seul.

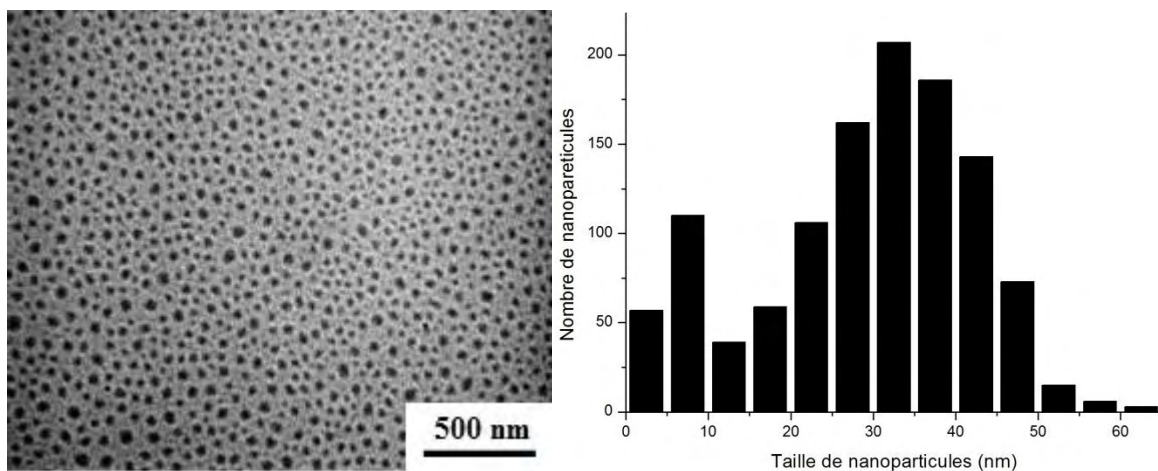


Figure 40 : Micrographie électronique de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @acide stéarique/hexadécylamine (3 équivalents) et histogramme de taille BIC107.

IV.2.2 Microscopie électronique à haute résolution (HRTEM)

Il nous a semblé intéressant d'étudier, par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM), un échantillon présentant des nano-cristaux de formes irrégulières. Cette étude a été réalisée sur l'échantillon BIC28 par l'équipe de J. Fraxedas de l'Institut Catalan des Nanosciences et des Nanotechnologies de Barcelone à l'aide d'un microscope dont la tension d'accélération est de 200 kV. Cette étude met en évidence que les nano-cristaux sont en réalité constitués de petites

nanoparticules de 3 à 5 nm (Figure 41) fortement agglomérées entre elles. Les plans inter-réticulaires indexés sont en accord avec la phase triclinique publiée pour des monocristaux de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ [12].

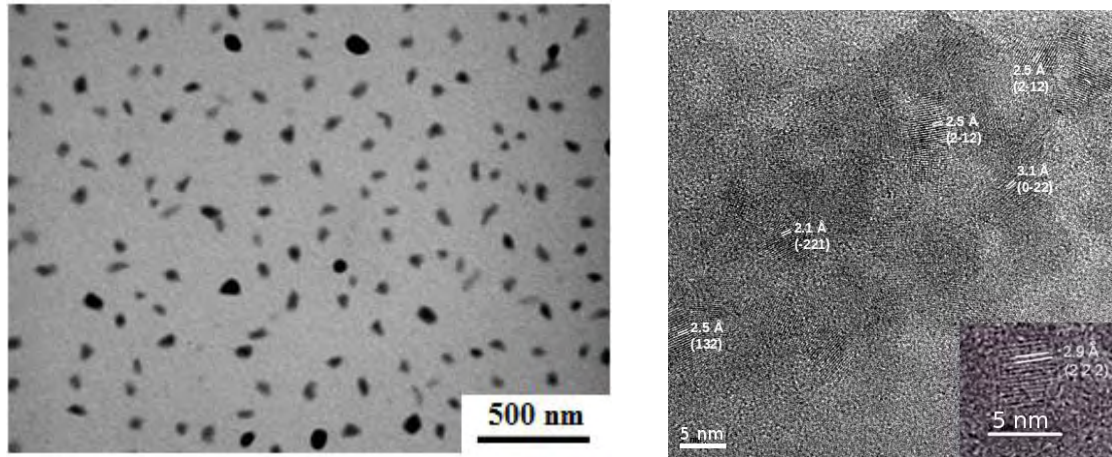


Figure 41 : Images TEM (à gauche) et HRTEM 200 kV (à droite) de BIC28 indiquant que les particules observées à gauche sont en fait un agglomérat de nanoparticules cristallines.

IV.2.3 Microscopie à force atomique

Afin de mettre en évidence de manière indiscutable la présence de nanoparticules, nous avons réalisé une étude par microscopie à force atomique (AFM). L'utilisation de l'AFM en mode contact (voir chapitre V) permet d'obtenir « l'épaisseur » des nanoparticules déposées sur substrat avec une meilleure précision (

Figure 42) que celle obtenue avec le TEM sur les diamètres.

Les résultats de l'AFM sont en bon accord avec les résultats obtenus par TEM. Les particules sont bien dispersées. Elles sont de forme sphérique et de diamètre compris entre 5 et 25 nm. On trouve aussi de très nombreuses particules de diamètre inférieur à 5 nm. Ceci doit être pris avec précaution car il peut s'agir d'artefacts. Cependant, les résultats obtenus par microscopie à haute résolution ont également montré la présence de nanoparticules de diamètre inférieur à 5 nm isolées (non agrégées dans les nano-cristaux décrits précédemment, Figure 41). Cette observation semble donc en bon accord avec les résultats de l'AFM.

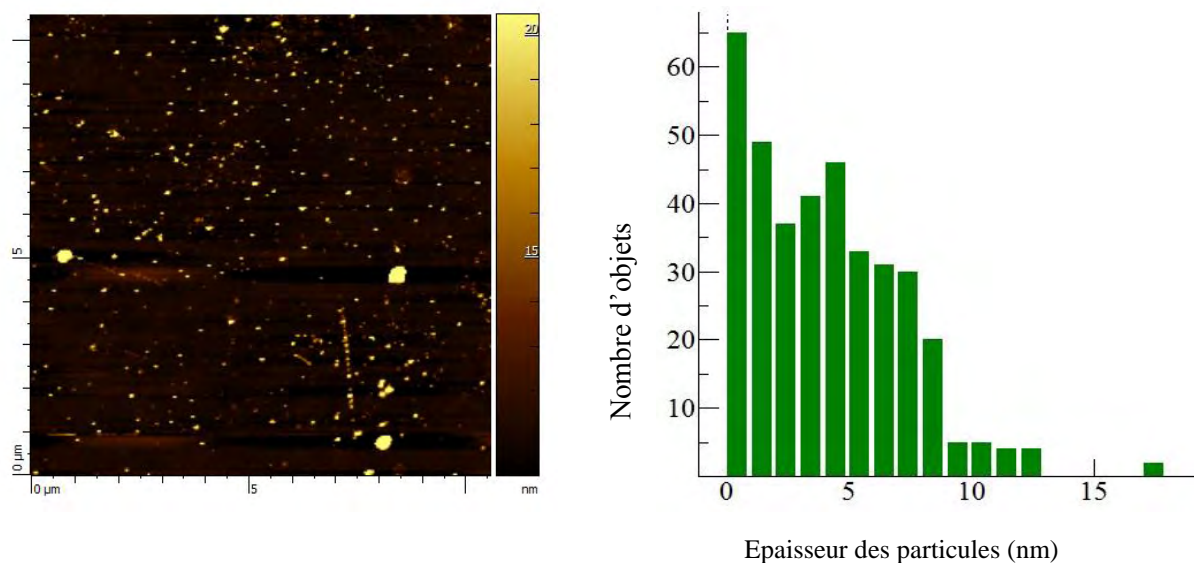


Figure 42 : Image par AFM de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4@N\text{-octylfurfurylimine}$ sur une plaque de silicium et histogramme de taille (BIC63).

IV.2.4 Bilan

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que les imines, les amines, les acides carboxyliques et les esters évalués comme structurant amphiphiles permettent l'obtention du supraconducteur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ sous forme de nano-objets. Rappelons que sans structurant, seuls des bâtonnets sont obtenus.

Le meilleur contrôle de la morphologie est assuré par l'hexadécylamine (3 et 5 équivalents par rapport au TMTSF, BIC26 et BIC59), l'oléate de méthyle (5 équivalents, BIC61), et le mélange acide stéarique et d'hexadécylamine à 3 équivalents (BIC107). La N-octylfurfurylimine (5 équivalents, BIC63) et (3 équivalents, BIC28) permet aussi l'obtention de nanoparticules sphériques (diamètre de 5 à 20 nm). Les « gros » nano-cristaux ne sont pas sans intérêt non plus car les études par microscopie à haute résolution et par microscopie à force atomique ont montré qu'ils étaient en réalité constitués de nanoparticules de taille comprise entre 3 à 5 nm.

IV.2.5 Caractérisations spectroscopiques

IV.2.5.1 Spectroscopie infrarouge

Quel que soit le structurant utilisé, le spectre infrarouge ne montre pas de signal indiquant sa présence dans les poudres obtenues (Figure 43), contrairement aux nanoparticules de $[\text{TTF}][\text{TCNQ}]$ préparées en présence d'octylamine ^[2] qui montrent la présence d'amine en surface. Dans notre cas, la molécule amphiphile neutre a simplement eu un rôle de régulateur de

croissance du matériau sous forme nanométrique. Le spectre infrarouge obtenu est caractéristique de la phase $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et les données correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 6.

Les spectres montrent la présence des élongations de la liaison C-H des groupes méthyles qui sont localisés dans la région $2906\text{-}2842\text{ cm}^{-1}$ et celle des déformations CH_3 à 1432 et 1310 cm^{-1} . Ces signaux confirment bien la présence du groupement TMTSF dans notre produit. Les pics à 1092 et 621 cm^{-1} sont attribués à l'anion perchlorate ^[14].

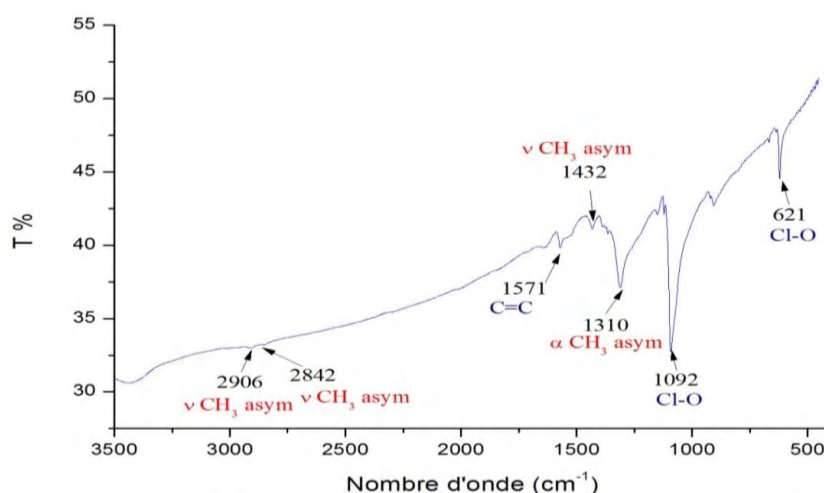


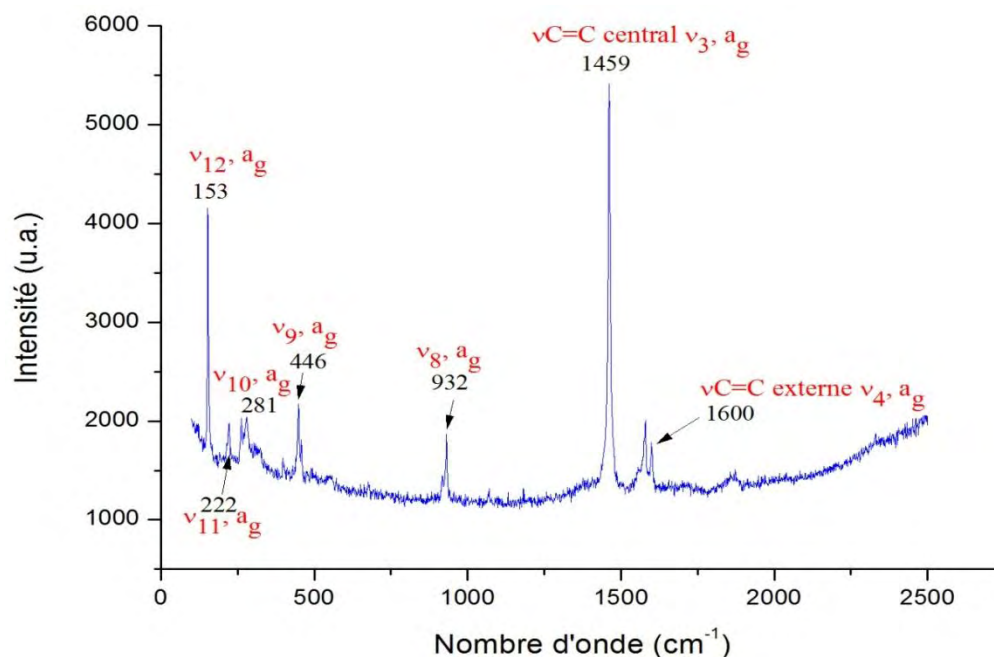
Figure 43 : Spectre infrarouge de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ nanoparticulaire@hexadécylamine (BIC59).

$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$	Attribution
2906	$\nu\text{ CH}_3\text{ asym.}$
2842	$\nu\text{ CH}_3\text{ sym.}$
1571	$\nu\text{ C=C (}\nu_{28}, b_{1u}\text{)}$
1432	$\alpha\text{ CH}_3\text{ asym.}$
1310	$\alpha\text{ CH}_3\text{ sym.}$
1092	ClO_4^-
621	ClO_4^-

Tableau 6 : Attribution des signaux des spectres IR de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

IV.2.5.2 Spectroscopie Raman

Le spectre Raman de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @hexadécylamine a été enregistré à basse température (77 K) afin d'améliorer le rapport signal/bruit et d'obtenir des bandes plus fines. Le spectre Raman est montré sur la Figure 44 et les données correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 7.

Figure 44 : Spectre Raman de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ nanoparticulaire@hexadécylamine (BIC59).

$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$	Attribution
1600	ν C=C externe (ν_3, a_g)
1459	ν C=C centrale (ν_4, a_g)
932	β CH ₃
446	ν_9, a_g
281	ν_{10}, a_g
222	ν_{11}, a_g
153	ν_{12}, a_g

Tableau 7 : Attribution des signaux de spectre Raman de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Les signaux Raman, dans la région 200-1000 cm^{-1} , sont attribués par comparaison à ceux du TMTSF neutre [15]. Leurs positions ne sont pas trop affectées par la charge partielle du TMTSF. Cependant, les modes d'élongation C=C dans la région 1450-1600 cm^{-1} montrent un grand déplacement par rapport au TMTSF neutre [16]. La position du signal le plus intense ($\sim 1459 \text{ cm}^{-1}$) est en bon accord avec la charge 0,5 du groupement TMTSF, confirmant la stœchiométrie : 2 $\text{TMTSF}^{0,5+} / 1 \text{ClO}_4^-$ dans le composé synthétisé.

IV.2.5.3 Couplage AFM/Raman

Les spectres de vibration (infrarouge et Raman) discutés au-dessus ont été enregistrés sur l'ensemble de la poudre nanoparticulaire. Il nous a alors semblé intéressant d'enregistrer le spectre Raman sur une nanoparticule isolée. Ceci est possible grâce au couplage entre la microscopie à force atomique et la spectrométrie Raman.

La Figure 45 montre la superposition du spectre Raman (à température ambiante) de la poudre nanoparticulaire de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et d'une particule isolée de 60 nm.

On remarque que le spectre Raman obtenu sur une seule particule de 60 nm est très similaire à celui obtenu sur la poudre dans son ensemble. Il montre clairement la bande de vibration de valence C=C centrale du TMTSF (signal le plus intense situé à 1458 cm^{-1}) et permet de conclure que la nanoparticule est elle aussi en accord avec la formule stœchiométrique $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

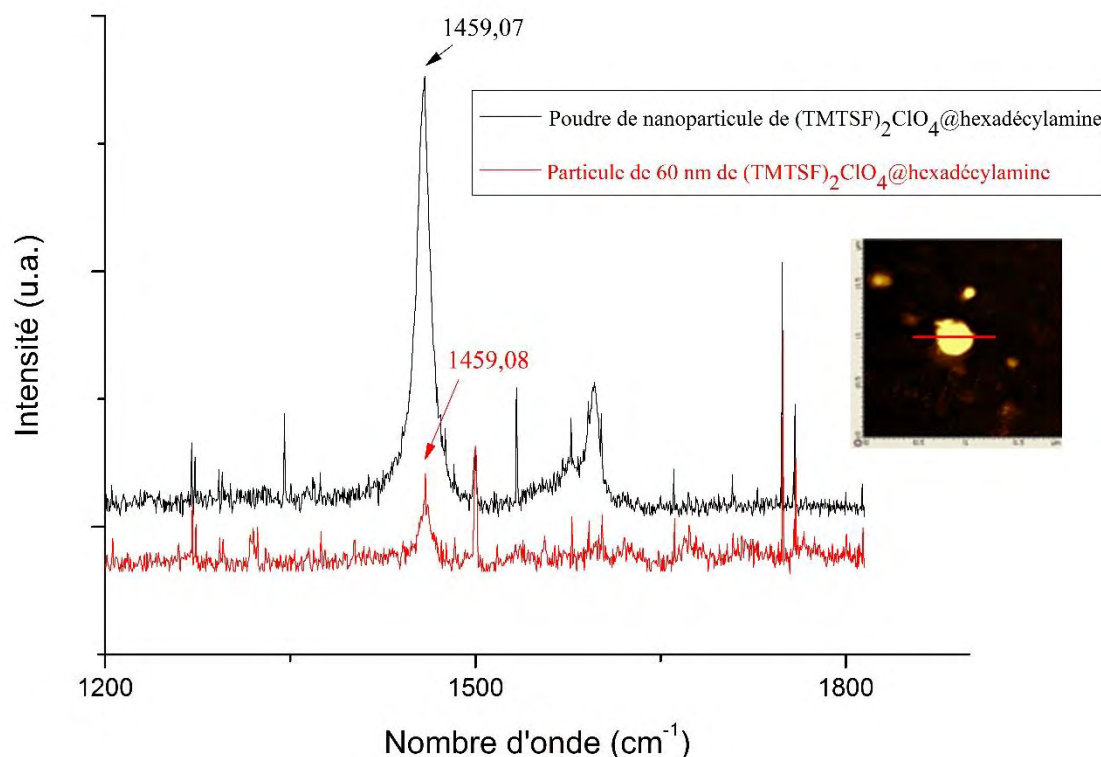


Figure 45 : Spectres Raman d'une nanoparticule de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @hexadécylamine (BIC59). En insertion l'image AFM de la particule de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ étudiée.

IV.2.5.4 Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible dans l'acétonitrile de tous les échantillons préparés sont identiques. Seul celui de BIC28 (N-octylfurfurylimine comme structurant) est montré (Figure 46).

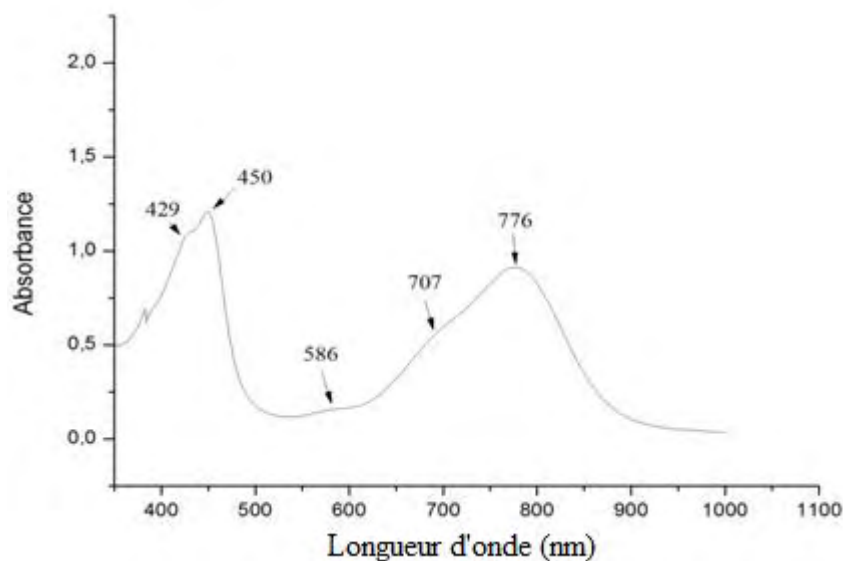


Figure 46 : Spectre UV-Visible de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ nanoparticulaire@N-octylfurfurylimine (BIC28).

Ce spectre montre des pics à 776 nm ($\sim 12900 \text{ cm}^{-1}$, fort), 586 nm ($\sim 17100 \text{ cm}^{-1}$, faible) et 450 nm ($\sim 22200 \text{ cm}^{-1}$, fort). Ces pics correspondent à des transitions intermoléculaires du groupement cationique TMTSF. Ces trois absorbances caractéristiques apparaissent à des positions similaires à celles de nombreux conducteurs organiques. En effet, elles sont localisées à $\sim 13500 \text{ cm}^{-1}$ (fort), $\sim 18400 \text{ cm}^{-1}$ (faible), et $\sim 22400 \text{ cm}^{-1}$ (fort) dans le supraconducteur organique $(\text{BPDT-TTF})_3(\text{PF}_6)_2$ (BPDT : bis(propylènedithio)tétrathiafulvalène) ^[17].

IV.2.5.5 Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est montré sur la Figure 47.

Même si les spectroscopies de vibration (infrarouge et Raman) montrent de manière claire que le composé $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ a bien été obtenu, la diffraction des rayons X sur poudre reste la technique qui confirme d'une manière indiscutable l'obtention du bon produit. Nous avons focalisé notre attention sur les échantillons BIC59 et BIC63 qui montrent des particules bien dispersées et grossièrement sphériques (taille de 5 à 20 nm).

Les diagrammes de rayons X ont été enregistrés dans la région 2θ variant de 5 à 50°, puis comparés au diagramme calculé à partir des données du monocristal (groupe d'espace $P\bar{1}$; $a = 7,231$; $b = 7,539$; $c = 13,281 \text{ \AA}$; $\alpha = 84,114$; $\beta = 87,032$; $\gamma = 70,772^\circ$)^[12].

Dans tous les cas, les pics obtenus sont bien définis et fins. Leurs positions correspondent à celles observées avec le diagramme calculé à partir de monocristal. Il n'y a pas de pics supplémentaires. Les intensités relatives sont sensiblement modifiées entre diagramme

expérimental et diagramme calculé. On peut penser que ces anomalies sur les intensités relatives sont dues à une orientation préférentielle des nanocristallites. La poudre nanométrique contient donc bien le dérivé $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ sous la forme cristalline décrite dans la bibliographie.

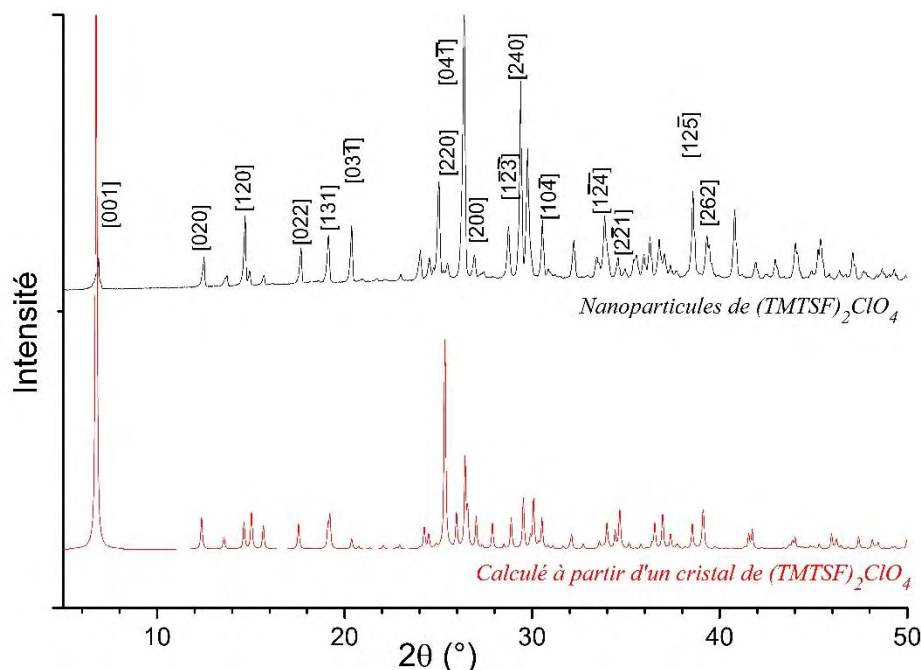


Figure 47 : Diagramme de rayons X de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @hexadécylamine (BIC59) et du cristal de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

IV.3 Synthèse de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ par électrocristallisation

Comme dans le cas de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, la synthèse du dérivé $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ s'effectue par voie électrolytique. Dans une cellule d'électrocristallisation, on place, dans le compartiment anodique, le précurseur TMTSF, l'électrolyte support $\text{NBu}_4(\text{PF}_6)$ (qui apporte également l'anion hexafluorophosphate) et le structurant (12 mL de THF). Le compartiment cathodique contient $\text{NBu}_4(\text{PF}_6)$ dans 12 mL de THF. La neutralité électrique du conducteur $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ est assurée par les anions hexafluorophosphate :

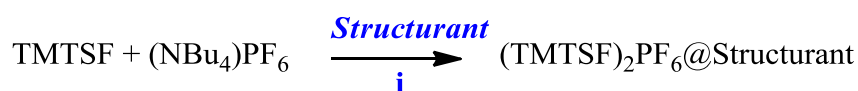


Figure 48 : Réaction chimique de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

Le Tableau 8 rassemble les conditions expérimentales testées lors de la synthèse de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Comme pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, nous avons fait varier la concentration en structurant, le nombre d'équivalents du structurant, l'intensité du courant d'électrocristallisation et la durée de cette dernière.

Référence	Compartiment anodique		Compartiment cathodique NBu ₄ PF ₆	Structurant	I (μA)	Durée	Morphologie
	TMSTF	NBu ₄ PF ₆					
BIC103	20 mg	86 mg	86 mg	Sans structurant	10 μA	3 jours	Cristaux
BIC43	15 mg	65 mg	65 mg	3 équivalents/TMTSF 37 μL N-octylfurfurylimine	10 μA	3 jours	Agglomérats
BIC90	20 mg	86 mg	86 mg	5 équivalents/TMTSF 50 μLN-octylfurfurylimine	10 μA	2 jours	Agglomérats
BIC45	20 mg	86 mg	86 mg	3 équivalents/TMTSF 22 μL Octylamine	10 μA	3 jours	Agglomérats
BIC48	20 mg	86 mg	86 mg	3 équivalents/TMTSF 32 mg Hexadécylamine	10 μA	3 jours	Agglomérats
BIC46	20 mg	86 mg	86 mg	3 équivalents/TMTSF 65 μL Oléate de méthyle	10 μA	3 jours	NP-s
BIC68	10 mg	44 mg	44 mg	3 équivalents/TMTSF 33μL Oléate de méthyle	300 μA	1 jour	Pas de dépôt
BIC47	20 mg	86 mg	86 mg	3 équivalents/TMTSF 25 mg Dodécylamine	10 μA	3 jours	Bâtonnets
BIC106	15 mg	63 mg	63 mg	3 équivalents/TMTSF 28 mg Acide stéarique	30 μA	15 h	Agglomérats
BIC108	20 mg	86 mg	85 mg	(3+3) équivalents/TMTSF 32 mg Hexadécylamine 38 mg Acide stéarique	30 μA	15 h	Agglomérats
BIC66	20 mg	86 mg	86 mg	3 équivalents/TMTSF 32 mg Hexadécylamine + 10 équivalents/TMTSF 215 μL oléate de méthyle	30 μA	1 jour	Agglomérats
BIC67	20 mg	86 mg	86 mg	10 équivalents/TMTSF 32 mg Hexadécylamine + 3 équivalents/TMTSF 65 μL oléate de méthyle	300 μA	2h	Agglomérats

Tableau 8: Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de nanoparticules de (TMTSF)₂PF₆ (dans tous les cas le volume est de 24 ml de THF) ;NP-s : nanoparticules sphériques

IV.3.1 Microscopie électronique à transmission

La plupart des synthèses réalisées conduisent à des nano-cristaux de formes irrégulières entre lesquels on peut éventuellement trouver des petites particules grossièrement sphériques (Figure 49).

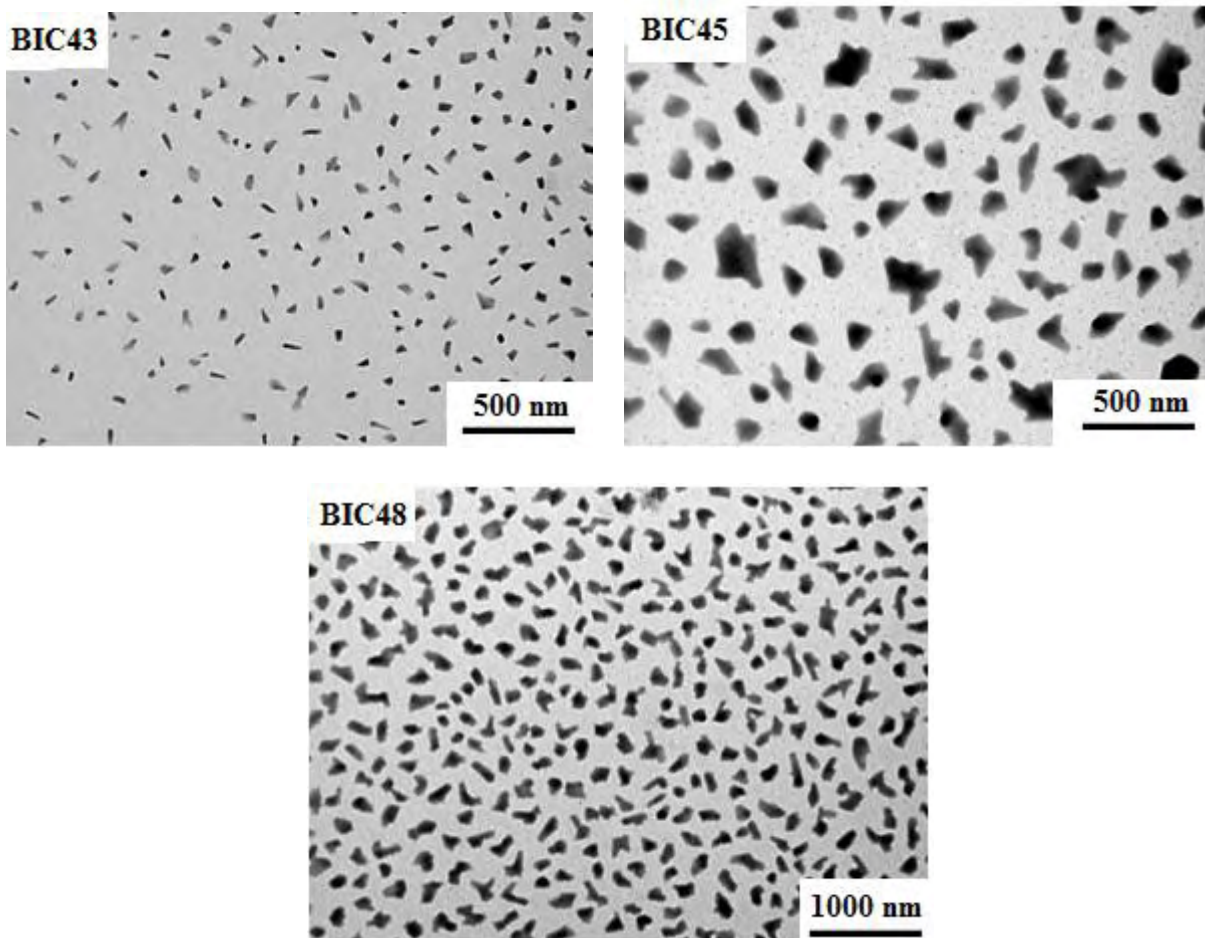


Figure 49: Micrographies électroniques des particules de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (en présence de 3 équivalents de N-octylfurfurylimine (BIC43) ; 3 équivalents d'octylamine (BIC45) ; de 3 équivalents d'hexadécylamine (BIC48)).

Seul l'échantillon préparé avec l'oléate de méthyle à $10 \mu\text{A}$ (BIC46) montre des nanoparticules bien dispersées et grossièrement sphériques (Figure 50). Les nanoparticules de BIC46 ont une taille comprise entre 5 et 35 nm, avec un diamètre moyen de 17 nm, mais une distribution en tailles relativement large. Avec ce même structurant (oléate de méthyle) mais en appliquant un courant de plus forte intensité ($300 \mu\text{A}$) aucun dépôt n'est observé sur l'électrode.

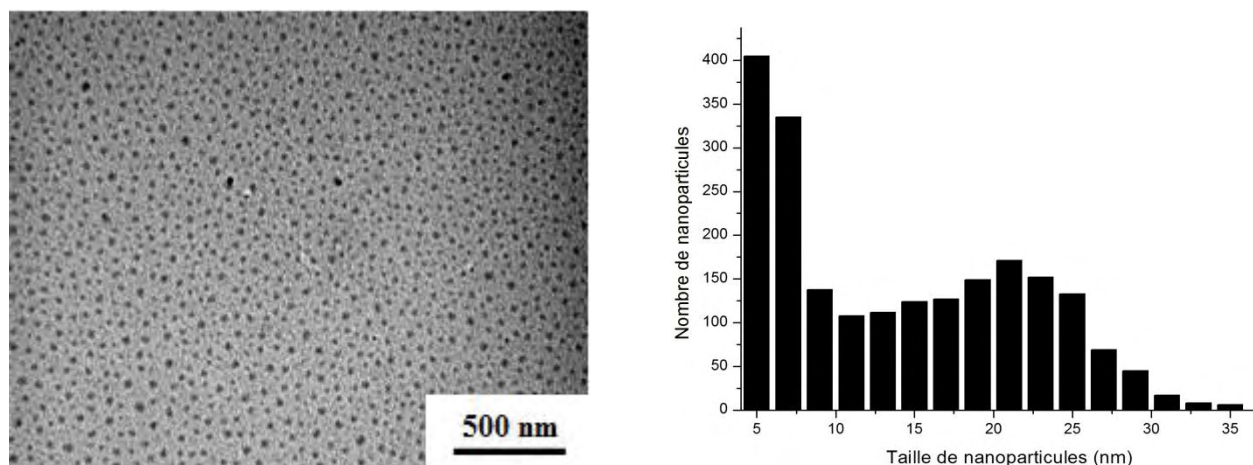


Figure 50 : Micrographie électronique de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ @(oléate de méthyle) et histogramme des tailles (BIC46).

IV.3.2 Bilan

Contrairement au cas de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pour lequel on obtenait des nanoparticules avec l'octylamine, l'hexadécylamine et l'octylfurfurylimine, seule la présence d'oléate de méthyle permet d'obtenir des nanoparticules du supraconducteur $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ bien dispersées et d'une forme régulière. Ces observations n'ont pas, pour le moment, trouvé d'explication.

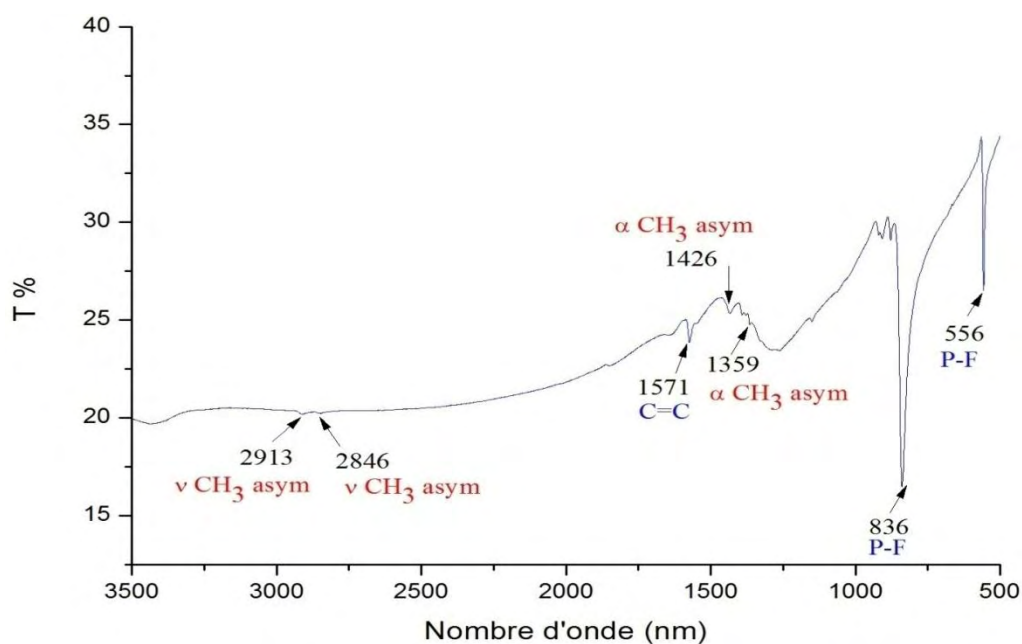
IV.3.3 Caractérisations spectroscopiques

IV.3.3.1 Spectroscopie infrarouge

Quelle que soit la morphologie de l'échantillon de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (nanoparticules dispersées ou agglomérées, nano-bâtonnets, micro-plaquettes), les spectres infrarouge des composés obtenus sont très similaires. La Figure 51 montre celui de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ @N-octylfurfurylimine.

Dans la zone spectrale $500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ (comme pour $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, voir

Figure 21), nous constatons que la ligne de base n'est pas horizontale. Ce phénomène de diminution de transmission est caractéristique des composés conducteurs moléculaires. Il s'agit de la bande de plasmon attribuée à la vibration collective des électrons de conduction. On retrouve les mêmes bandes que celles trouvées avec $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (Tableau 6 et Figure 43). Les élongations des liaisons C-H des groupes méthyles, localisées dans la région $2913\text{-}2846\text{ cm}^{-1}$, confirment la présence du groupement TMTSF dans notre produit. On observe aussi des bandes très intenses à 836 et 556 cm^{-1} , dues à l'anion PF_6^- . On peut donc en déduire que le produit synthétisé contient bien les deux entités TMTSF et PF_6^- .

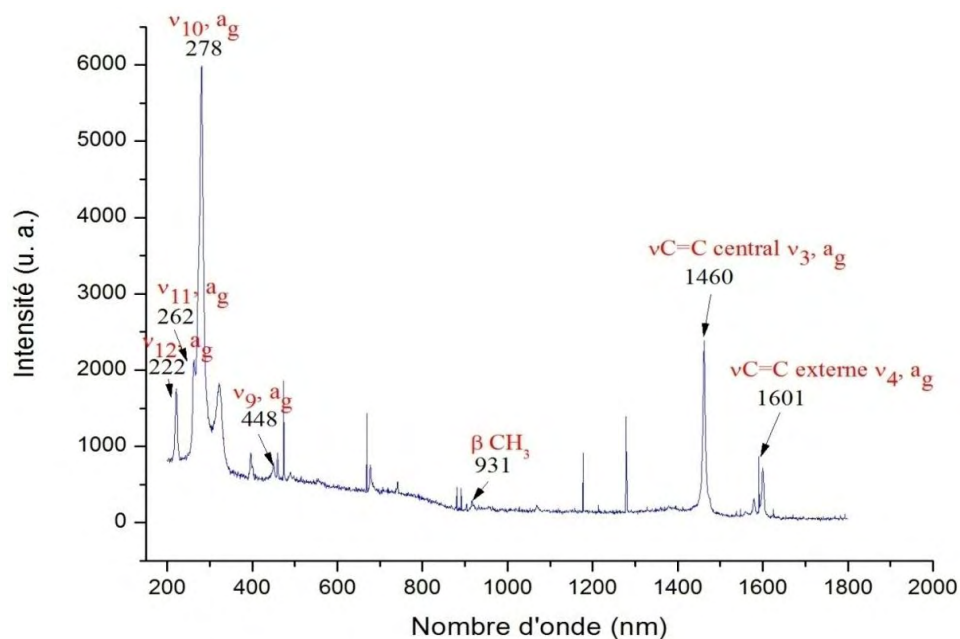

 Figure 51: Spectre infrarouge de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ @N-octylfurfurylimine (BIC90).

$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	Attribution
2913	νCH_3 asym
2846	νCH_3 sym
1571	$\nu \text{C}=\text{C}$ (ν_{28} , b_{1u})
1426	αCH_3 asym
1359	αCH_3 sym
836	PF_6^-
556	PF_6^-

 Tableau 9 : Attribution des signaux de spectre IR de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

IV.3.3.2 Spectroscopie Raman

L'allure générale du spectre Raman de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ est très similaire à celle du spectre de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (Figure 44). La spectroscopie Raman ne permettant d'observer que les modes de vibrations du TMTSF, on retrouve donc sur le spectre de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, les mêmes bandes que celles observées pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (voir Figure 44). La bande à 1460 cm^{-1} correspondant à la vibration d'extension C=C centrale du TMTSF indique que ces dernières sont chargées formellement $0,5+$, confirmant ainsi la stoechiométrie $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.


 Figure 52: Spectre Raman de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ nanoparticulaire@octylamine (BIC45).

$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	Attribution
1601	ν C=C externe (ν_3, a_g)
1460	ν C=C centrale (ν_4, a_g)
931	β CH_3
448	ν_9, a_g
278	ν_{10}, a_g
262	ν_{11}, a_g
222	ν_{12}, a_g

 Tableau 10: Attribution des signaux de spectre Raman de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

IV.3.3.3 Spectroscopie UV-Visible

Le spectre d'absorption de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ dans l'acétonitrile (Figure 53) est identique à celui obtenu avec $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (Figure 46).

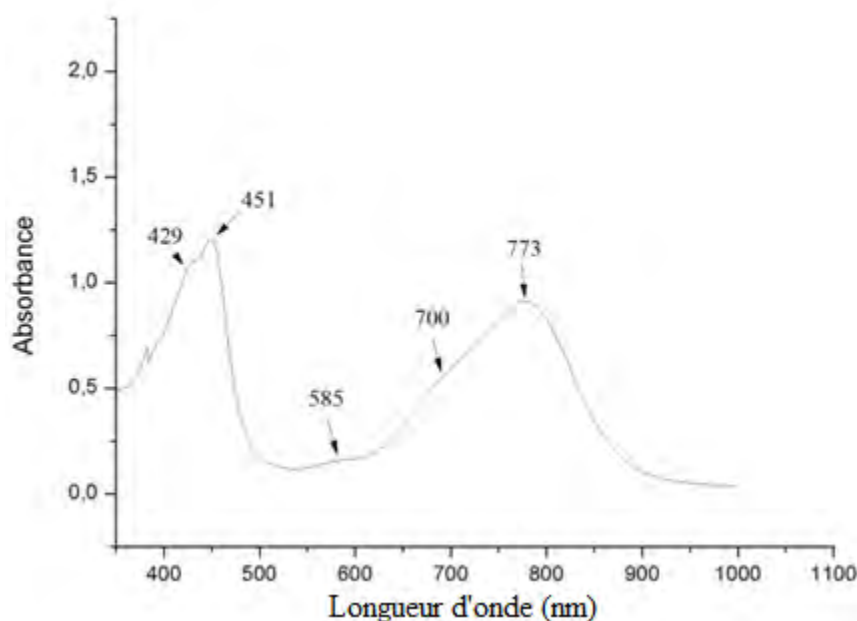


Figure 53: Spectre UV-Visible de (TMTSF)₂PF₆ nanoparticulaire@N-octylfurfurylimine (BIC90).

On retrouve à 773 nm ($\sim 12900 \text{ cm}^{-1}$, forte), 585 nm ($\sim 17100 \text{ cm}^{-1}$, faible), 451 et 429 nm ($\sim 22200 \text{ cm}^{-1}$, 23300 cm^{-1} fortes) les absorptions correspondant à des transitions intermoléculaires du groupement cationique TMTSF^[18].

IV.3.3.4 Diffraction des rayons X

La Figure 54 présente deux diffractogrammes : celui de (TMTSF)₂PF₆ en présence de N-octylfurfurylimine (BIC90) et celui calculé à partir d'un monocristal de (TMTSF)₂PF₆. Les pics observés sur l'échantillon BIC90 sont fins et bien définis. Des différences importantes existent entre les deux diagrammes, notamment au niveau des intensités et du nombre de pics. Comme vu précédemment, des variations d'intensité peuvent être dues à des effets d'orientation. Le nombre plus important de pics observés dans le diagramme des nanoparticules indique qu'on n'est pas avec un système pur et monophasique. Les pics du diagramme expérimental sont décalés vers des valeurs supérieures de 2θ par rapport aux pics du monocristal. Seuls les premiers pics peuvent être indexés en utilisant les paramètres de maille de (TMTSF)₂PF₆ (Groupe d'espace P^{-1} , $a = 7.297$, $b = 7.711$, $c = 13.522 \text{ \AA}$; $\alpha = 83.39$, $\beta = 86.27$, $\gamma = 71.01^\circ$).

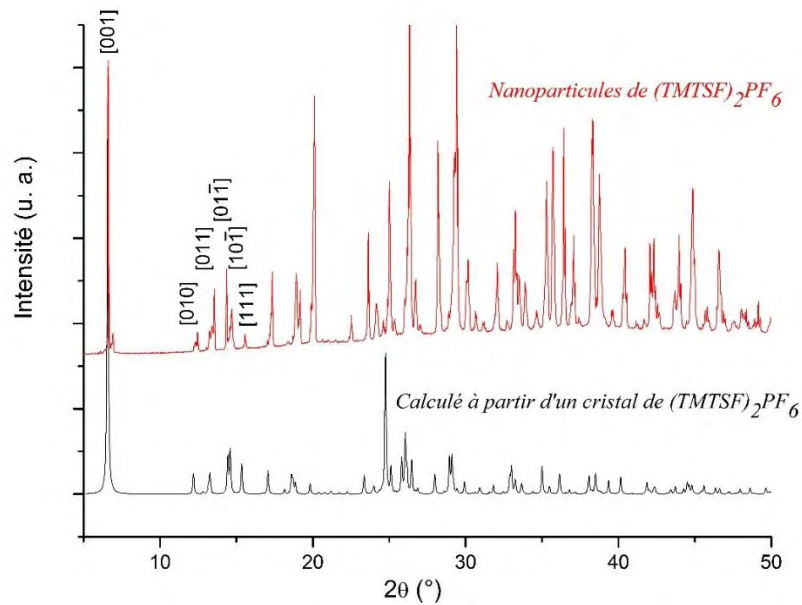


Figure 54 : Diagramme de rayons X de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ @N-octylfurfurylimine (BIC90) et du cristal de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

V. Bilan sur la synthèse des nano-objets de $(\text{TMTSF})_2\text{X}$

La synthèse de sels de Bechgaard en présence de structurants amphiphiles neutres conduit bien à des dérivés de stœchiométrie 2:1 comme décrit dans la bibliographie. La présence d'une entité amphiphile dans le milieu d'électrocristallisation permet de générer, dans la majorité des cas, les phases de Bechgaard sous la forme de nano-objets. Ces objets sont souvent des nanocristaux de formes irrégulières. Cependant, ces derniers sont le résultat d'une agglomération de très petites particules de diamètre généralement inférieur à 5 nm. Malgré tout, dans certains cas, il a été possible d'orienter la croissance vers l'obtention sélective de nanoparticules. Les diamètres moyens sont généralement compris entre 20 et 40 nm.

VI. Propriétés physiques des nanoparticules obtenues

VI.1 Mesure de la conductivité sur poudre

Les mesures en courant continu sont faites sur des poudres nanocristallines avec une presse de conductivité (voir chapitre V). Les valeurs mesurées sur quelques échantillons significatifs sont récapitulées dans le Tableau 11 et comparées au produit « massif » synthétisé sans ajout de structurant. Les monocristaux du conducteur moléculaire $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, typiquement monodimensionnel, présentent, à température ambiante, une conductivité de 600 S.cm^{-1} le long de

l'axe d'empilements des molécules (direction b), de 1 S.cm^{-1} dans la direction c et de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ dans la direction a . Une poudre microcristalline présente une conductivité qui varie de 0,1 à 1 S.cm^{-1} du fait de la distribution statistique des contributions des conductivités le long de chaque axe mais également des contacts inter-grains. $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ présente par exemple une conductivité de 1 S.cm^{-1} sur poudre compactée.

Les mesures sur poudre montrent que la conductivité en courant continu des nanoparticules est comparable à celle des poudres monocristallines.

$\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$		$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$		$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	
Structurant	Conductivité (S.cm^{-1})	Echantillon	Conductivité (S.cm^{-1})	Echantillon	Conductivité (S.cm^{-1})
PEG	0,3	BIC25	0,2	BIC43	0,06
PEG	0,4	BIC26	0,5	BIC45	0,5
HDA	0,01	BIC27	1,2	BIC46	0,2
Octylfurfurylimine	0,05	BIC28	0,3	BIC47	0,4
Oléate de méthyle + Octylfurfurylimine	0,5	BIC61	0,4	BIC48	0,4
Poudre monocristalline	30 à 50	Poudre monocristalline	1	Poudre monocristalline	1

Tableau 11: Conductivité sur poudre en courant continu.

VI.2 Conductivité par AFM

Une image AFM de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ déposées sur une plaque d'or est montrée Figure 55 (gauche). On distingue facilement les zones correspondant au substrat (zones de couleur marron) et celles correspondant aux nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. L'allure de la caractéristique courant-tension d'une nanoparticule de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est présentée sur la Figure 55 (particule entourée d'un cercle blanc).

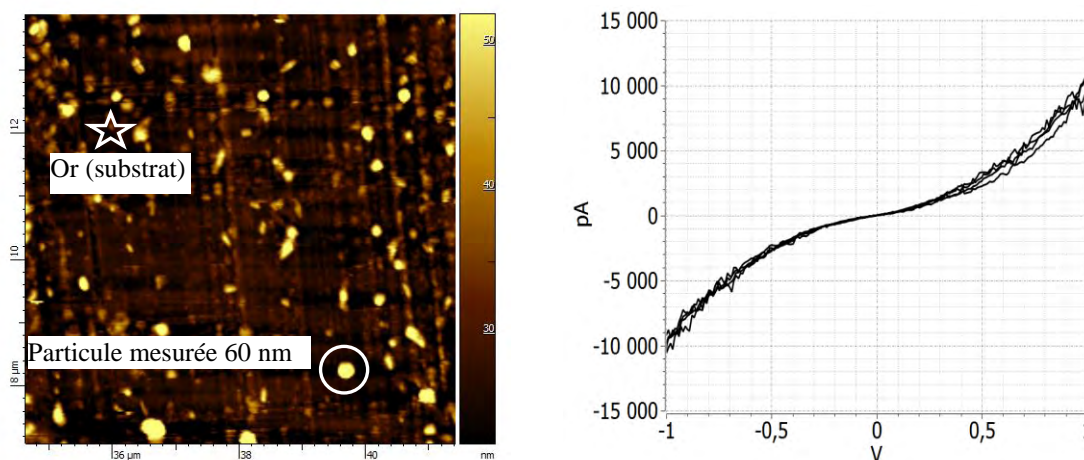


Figure 55 : Topographie AFM de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ @N-octylfurfurylimine (BIC63) sur plaque d'or (gauche) et courbe $I(V)$ mesurée sur une particule de 60 nm (droite)

La caractéristique courant-tension mesurée sur le substrat d'or montre une proportionnalité entre I et V (comportement métallique de type ohmique). La courbe I - V de la figure 55 met en évidence un comportement semi-conducteur pour la nanoparticule étudiée.

VI.3 Spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons permet d'obtenir des informations sur les différents états de charge possibles pour les entités impliquées dans le conducteur moléculaire. Dans le cas des sels de Bechgaard, l'anion porte une charge négative entière (égale à -1). Par conséquent, seule l'entité TMTSF est intéressante à étudier par spectroscopie de photoélectrons par l'intermédiaire du pic $3d_{5/2}$ de l'atome de sélénium. Cette étude a été entreprise par J. Fraxedas (CIN2, Barcelone). Le spectre XPS des nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est représenté sur la Figure 56 et est comparé à celui de la poudre microcristalline de TMTSF neutre.

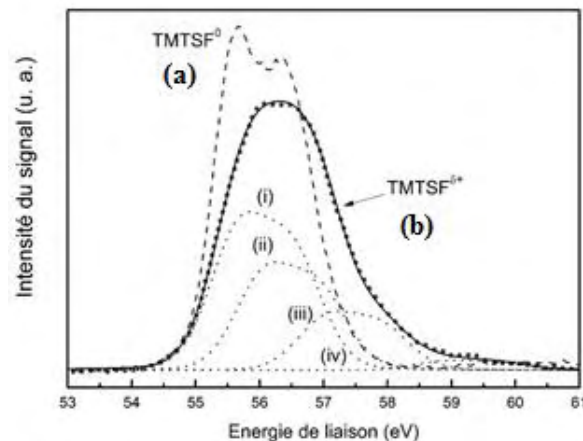


Figure 56 : Signal Se 3d de TMTSF neutre (a), des nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (b) et déconvolution du signal (b) en ses 4 composantes (i) à (iv).

L'énergie de liaison du signal Se $3d_{5/2}$ pour le TMTSF^0 commercial est localisée à 55,6 eV. Le signal 3d du sélénium dans les nanoparticules $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est décomposé en quatre contributions (i), (ii), (iii) et (iv), dont l'ensemble est présentée par une ligne noire ($\text{TMTSF}^{\delta+}$) qui reproduit les données expérimentales. Les valeurs des énergies de liaison sont respectivement 55,7 ; 56,1 ; 57,0 et 58,8 eV. La première (55,7 eV) correspond à la molécule de TMTSF à l'état neutre, tandis que les autres sont attribuées aux différents états d'oxydation de TMTSF. Nous avons montré au-dessus que la spectrométrie Raman mettait en évidence un état de charge égal à $0,5+$ pour l'entité TMTSF. Du fait de la grande rapidité du processus de photoémission (10^{-15} s), la spectroscopie de photoélectrons permet de mettre en évidence 3 états de charges positifs distincts symbolisés par les contributions (ii), (iii) et (iv). La composante (ii) est séparée de la

composante (i) par 0,4 eV. Elle pourrait correspondre à une charge partielle de 0,3+ pour les molécules de TMTSF localisées en surface de l'échantillon ^[19]. La composante (iii) est séparée de la composante (ii) par environ 1 eV. Elle pourrait correspondre à un état de charge de 0,6+^[9]. Par ailleurs, les signaux enregistrés pour TMTSF « bulk » ont une largeur à mi-hauteur qui est de l'ordre de 0,9 eV. Cette dernière est de 1,1 eV pour les nanoparticules. Cette étude nous permet de conclure que, pour les nanoparticules de (TMTSF)₂ClO₄, la spectrométrie de photoélectrons révèle l'existence de plusieurs états de charge. La formule (TMTSF^{0,5+})₂(ClO₄⁻) ne traduirait donc pas une réalité plus complexe des états de charge pour la molécule de TMTSF présentes en surface des nano-objets moléculaires synthétisés.

VI.4 Mise en évidence de la transition supraconductrice

Cette étude a été menée dans l'équipe de J. S. Brooks au Laboratoire des Champs Magnétiques de l'université de Tallahassee en Floride. La transition supraconductrice dans les sels de Bechgaard peut être mise en évidence par des mesures de résistivité électrique ou bien de susceptibilité magnétique. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée.

Les mesures de susceptibilité magnétique sur (TMTSF)₂ClO₄ nanoparticulaire ont été enregistrées en utilisant un oscillateur à diode tunnel. L'échantillon (majoritairement constitué de nano-cristaux de formes irrégulières) a été refroidi lentement entre 40 K et 15 K à une vitesse de refroidissement d'environ 0,05 K.min⁻¹ afin de mettre l'échantillon dans l'état supraconducteur tout en conservant les anions dans un état ordonné. En effet, un désordre dans l'agencement des anions pourrait entraîner la disparition de la transition supraconductrice.

L'oscillateur résonne à une fréquence propre f_0 . L'échantillon est placé dans une bobine d'induction et on enregistre les modifications de la valeur de l'inductance en fonction de la température. Cette modification de la valeur de l'inductance se traduit par une modification de la fréquence de l'oscillateur ($f \neq f_0$). La variation de fréquence ($\Delta f = f - f_0$) est proportionnelle à la variation de susceptibilité magnétique de l'échantillon ($\Delta\chi$). Cette variation relative $\Delta\chi/\chi_0$ (axe vertical de droite) est tracée en fonction de la température (

Figure 57). On observe une chute des valeurs de $\Delta\chi/\chi_0$ au cours du refroidissement entre $T/T_c = 1$ K et 0,2 K. Ceci montre que nous sommes bien en présence d'une transition vers un état supraconducteur. Ce comportement est similaire à celui observé sur une poudre microcristalline de (TMTSF)₂ClO₄ ^[20]. L'assemblée de nano-cristaux de (TMTSF)₂ClO₄ montre donc bien un comportement supraconducteur. Il est à noter que c'est le premier exemple de transition supraconductrice mise en évidence dans des nano-objets d'un supraconducteur moléculaire.

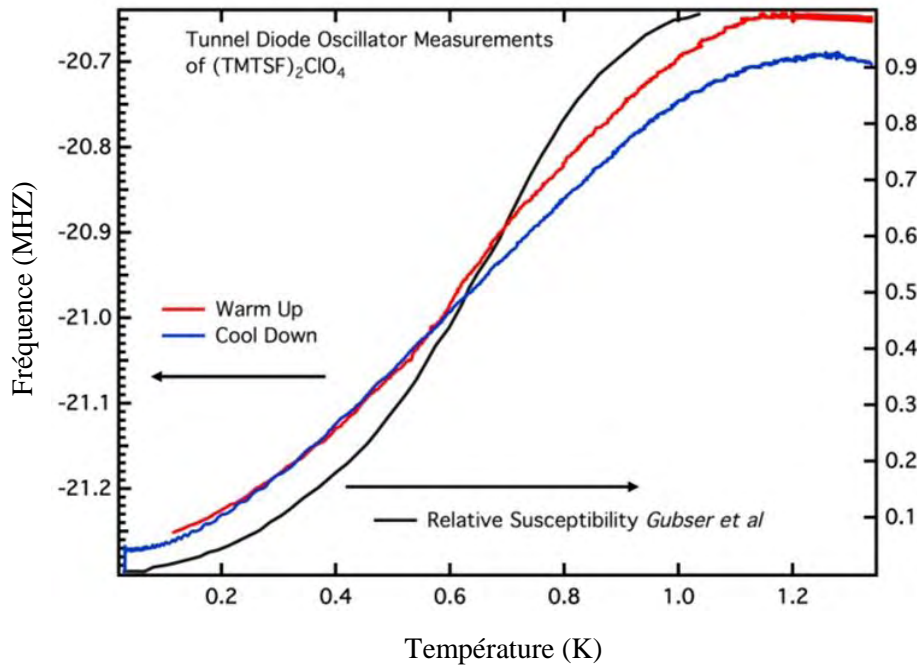


Figure 57 : Observation de la transition supraconductrice de nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ en fonction de la température en utilisant une TDO (courbe noire : bibliographie, courbe bleue : refroidissement, courbe rouge : réchauffement).

VII. Liste des Figures du Chapitre II

Figure 1: Formules développées du tétrathiafulvalène (TTF) (à gauche) et de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ($\text{dmit}^{2-} =$ dithiole-thione-dithiolate)(à droite).....	39
Figure 2 : Empilements ségrégués d'entités TTF et de complexe $\text{Ni}(\text{dmit})_2$	39
Figure 3 : Formule développée de BMIM^+	40
Figure 4 : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT).	40
Figure 5 : PEG (Polyéthylène glycol), TritonX et HDMIM^+ (1-hexadécyl-3-méthylimidazolium)	40
Figure 6 : Réaction de synthèse de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	41
Figure 7: Micrographie électronique et histogramme de tailles de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2@$ PEG (BIC/BSF ₁).	42
Figure 8 : Micrographie électronique de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2@$ PEG (BIC/BSF ₁₆).	42
Figure 9 : Micrographie électronique de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2@$ Triton X (BIC/BSF ₂).	43
Figure 10 : Structure des micelles formées par $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{BF}_4]@$ TritonX-100.....	43
Figure 11 : Micrographie électronique de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2@$ Triton X/[HDMIM][$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$] BIC/BSF ₂₁	44
Figure 12 : Spectre infrarouge de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2@$ PEG (BIC/BSF ₁).....	45

Figure 13 : Spectre Raman de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @PEG (BIC/BSF1).	46
Figure 14 : Spectre UV-Visible de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @PEG400 (BIC/BSF1).	48
Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ .	49
Figure 16 : Représentation schématique d'une molécule amphiphile avec sa tête hydrophile et sa chaîne carbonée hydrophobe.	50
Figure 17 : Structure de l'oléate de méthyle, de la N-octylfurfurylimine et de N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène).	50
Figure 18 : Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @Oléate de méthyle (à gauche) et TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @[BMIM][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]/N-octylfurfurylimine (à droite).	51
Figure 19: Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @N-octylfurfurylimine, 24 h de réaction (à gauche), 20 min de réaction (à droite).	52
Figure 20 : Micrographie électronique et histogramme de taille de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @N-octylfurfurylimine (1h à 0°C).	52
Figure 21 : Spectres infrarouge et Raman de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @N-octylfurfurylimine.	53
Figure 22 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @N-octylfurfurylimine.	54
Figure 23 : Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @N-octylfurfurylimine.	56
Figure 24 : Micrographies électroniques de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ @hexadécylamine (BIC83) et avec N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (BIC90).	56
Figure 25 : Histogrammes de taille de BIC79 (à gauche, avec N-octylfurfurylimine) et BIC90 (à droite, avec N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)).	56
Figure 26. Formule développée du tétraméthyltétrasélénafulvalène ou TMTSF.	58
Figure 27 : Molécules amphiphiles neutres utilisées dans la croissance de nano-objets de (TMSTSF) ₂ X.	59
Figure 28 : Réaction de synthèse de (TMTSF) ₂ ClO ₄ .	59
Figure 29 : Micrographie électronique de (TMTSF) ₂ ClO ₄ sans stabilisant (BIC102).	62
Figure 30 : Micrographies électroniques de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @dodécylamine.	62
Figure 31 : Histogramme des tailles des nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @dodécylamine (BIC25).	63
Figure 32 : Micrographie électronique de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @hétéradécylamine (3 équivalents) et histogramme des tailles (BIC26).	63
Figure 33 : Micrographie électronique de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @hétéradécylamine (5 équivalents) et histogramme des tailles (BIC59).	64

Figure 34 : Micrographies électroniques de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @octylamine (3 équivalents (BIC27), 5 équivalents (BIC65)).....	64
Figure 35 : Micrographie électronique de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @oléate de méthyle (5 équivalents) et histogramme des tailles (BIC61).	65
Figure 36 : Micrographies électroniques de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @N-octylfurfurylimine (3 équivalents (BIC28), 10 équivalentes (BIC52)).....	65
Figure 37 : Micrographie électronique de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @N-octylfurfurylimine (5 équivalents) et histogramme des tailles (BIC63).....	66
Figure 38 : Micrographies électroniques de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (5 équivalents BIC88).....	66
Figure 39 : Micrographie électronique de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @acide stéarique (3 équivalents) et histogramme de taille (BIC105).....	67
Figure 40 : Micrographie électronique de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @acide stéarique/hexadécylamine (3 équivalents) et histogramme de taille BIC107.	67
Figure 41 : Images TEM (à gauche) et HRTEM 200 kV (à droite) de BIC28 indiquant que les particules observées à gauche sont en fait un agglomérat de nanoparticules cristallines.	68
Figure 42 : Image par AFM de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @N-octylfurfurylimine sur une plaque de silicium et histogramme de taille (BIC63).....	69
Figure 43 : Spectre infrarouge de (TMTSF) ₂ ClO ₄ nanoparticulaire@hexadécylamine (BIC59). ..	70
Figure 44 : Spectre Raman de (TMTSF) ₂ ClO ₄ nanoparticulaire@hexadécylamine (BIC59).....	71
Figure 45 : Spectres Raman d'une nanoparticule de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @hexadécylamine (BIC59). En insertion l'image AFM de la particule de (TMTSF) ₂ ClO ₄ étudiée.....	72
Figure 46 : Spectre UV-Visible de (TMTSF) ₂ ClO ₄ nanoparticulaire@N-octylfurfurylimine (BIC28).....	73
Figure 47 : Diagramme de rayons X de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @hexadécylamine (BIC59) et du cristal de (TMTSF) ₂ ClO ₄	74
Figure 48 : Réaction chimique de (TMTSF) ₂ PF ₆	74
Figure 49: Micrographies électroniques des particules de (TMTSF) ₂ PF ₆ (en présence de 3 équivalents de N-octylfurfurylimine (BIC43); 3 équivalents d'octylamine (BIC45); de 3 équivalents d'hexadécylamine (BIC48).	76
Figure 50 : Micrographie électronique de nanoparticules de (TMTSF) ₂ PF ₆ @(oléate de méthyle) et histogramme des tailles (BIC46).....	77
Figure 51: Spectre infrarouge de (TMTSF) ₂ PF ₆ @N-octylfurfurylimine (BIC90).	78
Figure 52: Spectre Raman de (TMTSF) ₂ PF ₆ nanoparticulaire@octylamine (BIC45).	79

Figure 53: Spectre UV-Visible de (TMTSF) ₂ PF ₆ nanoparticulaire@N-octylfurfurylimine (BIC90).	80
Figure 54 : Diagramme de rayons X de nanoparticules de (TMTSF) ₂ PF ₆ @N-octylfurfurylimine (BIC90) et du cristal de (TMTSF) ₂ PF ₆	81
Figure 55 : Topographie AFM de (TMTSF) ₂ ClO ₄ @N-octylfurfurylimine (BIC63) sur plaque d'or (gauche) et courbe I(V) mesurée sur une particule de 60 nm (droite)	82
Figure 56 : Signal Se 3d de TMTSF neutre (a), des nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ (b) et déconvolution du signal (b) en ses 4 composantes (i) à (iv).	83
Figure 57 : Observation de la transition supraconductrice de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ en fonction de la température en utilisant une TDO (courbe noire : bibliographie, courbe bleue : refroidissement, courbe rouge : réchauffement).....	85

VIII. Liste des Tables du Chapitre II

Tableau 1 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	41
Tableau 2 : Attribution des signaux de spectre Raman de nanoparticules de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	46
Tableau 3 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ en présence de molécules amphiphiles neutres	51
Tableau 4: Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ par voie électrochimique en présence d'une molécule amphiphile neutre.....	55
Tableau 5 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄ en présence de structurant.....	61
Tableau 6 : Attribution des signaux des spectres IR de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄	70
Tableau 7 : Attribution des signaux de spectre Raman de nanoparticules de (TMTSF) ₂ ClO ₄	71
Tableau 8: Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de nanoparticules de (TMTSF) ₂ PF ₆	75
Tableau 9 : Attribution des signaux de spectre IR de nanoparticules de (TMTSF) ₂ PF ₆	78
Tableau 10: Attribution des signaux de spectre Raman de nanoparticules de (TMTSF) ₂ PF ₆	79
Tableau 11: Conductivité sur poudre en courant continu.....	82

IX. Bibliographie du chapitre II

- [1] D. de Caro, K. Jacob, C. Faulmann, J.-P. Legros, F. Senocq, J. Fraxedas, L. Valade, *Synth. Met.*, **2010**, *160*, 1223.
- [2] M. Souque, D. de Caro, L. Valade, *Synth. Met.*, **2011**, *161*, 1001.
- [3] I. y. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 9946.
- [4] S. Zhang, Y. Gao, B. Dong, L. Zheng, *Physicochemical. Eng. Aspects.*, **2010**, *372*, 182.
- [5] A. Graja, *Spectroscopy of materials for molecular electronics*, Scientific Publishers OWN, Poznan **1997**.
- [6] K. I. Pokhodnya, C. Faulmann, I. Malfant, R. Andreu-Solano, P. Cassoux, A. Mlayah, D. Smirnov, J. Leotin, *Synth. Met.*, **1999**, *103*, 2016.
- [7] R. Bozio, I. Zanon, A. Girlando, C. Pecile, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 2282.
- [8] R. Bozio, A. Girlando, C. Pecile, *Chem. Phys.*, **1977**, *52*, 503.
- [9] A. R. Siedle, *J. S. Miller*, Plenum Press, New York., **1982**, *2*, 469.
- [10] a) S. Ravy, E. Canadell, J. P. Pouget, *The Physics and Chemistry of Organic superconductors*, ed. G. Saito and S. Kagoshima, *Springer Proceeding in physics*, Springer Verlag, Berlin., **1990**, *51*; 252. b) E. Canadell, E. I. Rachidi, S. Ravy, J. P. Pouget, L. Brossard, J. P. Legros, *J. Phys.*, **1989**, *50*, 2967.
- [11] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **1964**, *134*, A1416.
- [12] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2440.
- [13] a) K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.*, **1980**, *33*, 1119; b) K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soci.*, **1981**, *103*, 2440.
- [14] G. Socrates, *Infrared, Raman Characteristic Group Frequencies, third ed.*, John Wiley & Sons, Chichester., **2001**.
- [15] M. Meneghetti, R. Bozio, I. Zanon, C. Pecile, C. Ricotta, M. Zanetti, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 6210.
- [16] R. Bozio, C. Pecile, J. C. Scott, E. M. Engler, *Molecular Crystals and Liquid Crystals.*, **1985**, *119*, 211.
- [17] K. Yakushi, H. Tajima, T. Ida, M. Tamura, H. Hayashi, H. Kuroda, A. Kobayashi, H. Kobayashi, R. Kato, *Synth. Met.*, **1988**, *24*, 301.
- [18] D. de Caro, K. Jacob, C. Faulmann, L. Valade, *C. R. Chim.*, **2013**, *16*, 629.
- [19] a) J. Fraxedas, *Molecular Organic Materials*, Cambridge University, New York, **2006** ; b) G. Subias, T. Abbaz, J. M. Fabre, J. Fraxedas, *Phys. Rev. B.*, **2007**, *76*, 085101.
- [20] D. U. Gubser, W. W. Fuller, T. O. Poehler, D. O. Cowan, M. Lee, R. S. Potember, L. Y. Chiang, A. N. Bloch, *Phys. Rev. B.*, **1981**, *24*, 478.

Chapitre III

Vers des applications aux générateurs thermoélectriques organiques

Chapitre III : Vers des applications aux générateurs thermoélectriques organiques

I.	Introduction	92
II.	La thermoélectricité	94
II.1	Historique	94
II.2	Coefficients thermoélectriques	95
III.	Synthèse et caractérisation des nanoparticules de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ en présence d'une molécule amphiphile neutre	96
III.1	Synthèse.....	96
III.2	Caractérisations spectroscopiques	98
III.2.1	Spectroscopie Raman.....	98
III.2.2	Spectroscopie infrarouge	99
III.2.3	Diffraction des Rayons X (DRX)	99
III.3	Microscopie électronique à transmission	100
III.4	Microscopie électronique à haute résolution.....	102
III.5	Microscopie à force atomique	104
III.6	Couplage AFM/Conductivité	104
III.7	Couplage AFM/Raman.....	105
III.8	Mesures thermoélectriques- Détermination de ZT	106
IV.	Conclusion.....	109
V.	Liste des Figures du Chapitre III.....	110
VI.	Liste des Tables du Chapitre III	111
VII.	Bibliographie du Chapitre III	111

I. Introduction

Les matériaux thermoélectriques sont des matériaux capables de transformer un flux de chaleur directement en électricité ou, inversement, de déplacer des calories par application d'un courant électrique. Depuis le 19^{ème} siècle, les matériaux thermoélectriques intéressent les scientifiques du fait de leurs nombreuses applications potentielles. Par exemple la conversion de flux de chaleur en courant électrique peut être mise à profit pour la génération d'électricité tandis que la conversion inverse permet des applications de réfrigération/chauffage.

De nos jours, les matériaux thermoélectriques les plus efficaces sont préparés à partir d'alliages comportant des matériaux semi-conducteurs tels que le bismuth, le tellure et le sélénium. Les propriétés inhabituelles de thermoélectricité proviennent des interactions complexes entre les nombreux électrons contenus dans les alliages de ces métaux lourds. Cependant, ceux-ci sont chers et souvent toxiques. Les scientifiques cherchent donc des alternatives, tout en s'efforçant d'optimiser le rendement de conversion thermoélectrique. L'utilisation de ces mêmes matériaux à l'état nanoparticulaire a permis d'augmenter considérablement leurs performances, ce qui suscite maintenant un nouvel engouement dans le domaine de l'énergie ^[1].

Le paramètre important permettant d'évaluer la performance thermoélectrique d'un matériau, est appelé facteur de mérite ou "ZT". Ce dernier représente le rapport de la conductivité électrique et de la puissance thermoélectrique du matériau sur sa conductivité thermique ^[2]. Pour améliorer la performance du matériau, il est nécessaire de maximiser sa conductivité électrique et son coefficient Seebeck, tout en minimisant sa conductivité thermique.

Dans le domaine des polymères organiques conducteurs, le PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)) (Figure 1), qui est utilisé dans de nombreuses applications (telles que des condensateurs à électrolyte solide, des diodes électroluminescentes, des revêtements antistatiques, des cellules solaires et des transistors organiques) est aussi utilisé dans le domaine thermoélectrique.

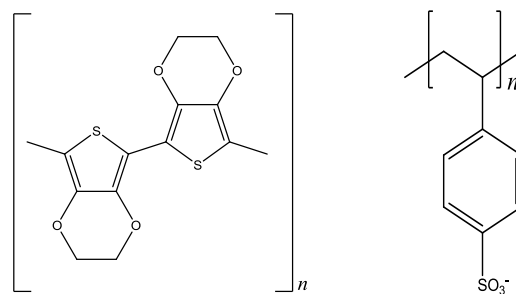


Figure 1 : Structure moléculaire de PEDOT (à gauche) et PSS (à droite).

Le facteur de mérite de ce polymère, de l'ordre de 10^{-3} , a fait un bond remarquable en 2011 lorsque l'équipe de Bubnova a obtenu un facteur de mérite ZT de 0,25 en dopant le PEDOT avec l'anion tosylate (Figure 2).

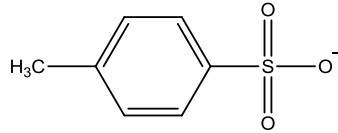


Figure 2 : Structure moléculaire de l'anion tosylate.

Par la suite, ils sont parvenus à fabriquer un prototype d'un dispositif thermoélectrique par impression jet d'encre ^[3]. D'autres chercheurs se sont intéressés à une classe spécifique de matériaux thermoélectriques, réalisés à partir de semi-conducteurs organiques. L'intérêt d'utiliser des semi-conducteurs organiques provient de ce que ces composés riches en carbone sont relativement peu chers, abondants, légers et résistants. Jusqu'ici, leur facteur de mérite était de l'ordre de 0,25, soit un quart de celui des semi-conducteurs inorganiques couramment utilisés. Alors que ces composés n'étaient jusque-là pas considérés comme de bons candidats pour la réalisation de modules thermoélectriques à cause de leur faible facteur de mérite, Kim *et al.* sont parvenus à en doubler l'efficacité ^[4]. Ainsi, en ajoutant du DMSO à une solution de PEDOT:PSS (poly(styrènesulfonate)) (Figure 1), puis en l'immergeant dans un bain d'éthylène glycol pour réduire le dopage, ils ont amélioré sa conductivité électrique et fait augmenter le facteur de mérite.

Une autre équipe ^[5] s'est intéressée aux matériaux thermoélectriques fabriqués à partir de polymères et nanocristaux, qui présentent l'intérêt d'être significativement moins chers à fabriquer que les matériaux thermoélectriques traditionnels. Ils ont ainsi préparé un matériau composite dont la performance thermoélectrique est meilleure que l'addition des performances de chacun de ses composants. Le matériau a été obtenu à partir de nanofils de tellure et du polymère conducteur PEDOT:PSS. La découverte de cette nouvelle phase à l'interface, ayant un caractère hautement conducteur ouvre la voie à de nouvelles méthodes pour l'amélioration des matériaux thermoélectriques hybrides. Il est intéressant de noter que ce résultat peut aussi être transféré à d'autres matériaux composites polymère/nanocristal, notamment ceux utilisés dans le domaine du photovoltaïque, des batteries et du stockage de l'hydrogène.

En mars 2013, des chercheurs ont présenté une nouvelle méthode permettant d'augmenter les performances thermoélectriques des matériaux, grâce à l'utilisation de nanocomposites dont ils contrôlent la composition, les dimensions et la densité des nanoparticules incluses ^[6]. L'étude est pour l'instant uniquement théorique, et présente la simulation numérique d'un tel matériau, montrant comment optimiser son facteur de mérite en jouant sur chacun de ces paramètres. Un

nouveau concept y est présenté, dans lequel les chercheurs profitent d'un phénomène d'antirésonance qui laisse passer les électrons de plus haute énergie dans le matériau tandis que les phonons (particules virtuelles transportant la chaleur) sont arrêtés par les nanoparticules car de moindre énergie. De plus, les nanoparticules qui "attrapent" les phonons s'avèrent même aider le passage des électrons.

L'objectif de ce dernier chapitre est de synthétiser des conducteurs moléculaires nanométriques susceptibles d'être intégrés dans des dispositifs thermoélectriques. Nous avons choisi de travailler avec le conducteur à valence mixte $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ car (i) les constituants de ce composé sont relativement bon marché ; (ii) il est synthétisable par voie chimique donc *a priori* de grandes quantités sont facilement isolables ; (iii) leur croissance sous forme de nano-objets semble possible à l'aide de divers régulateurs de croissance tels que des liquides ioniques ou des molécules amphiphiles neutres. Par ailleurs, en tant que supraconducteur organique, $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ présente également un intérêt fondamental dans l'étude de la supraconductivité à l'échelle nanométrique.

II. La thermoélectricité

II.1 Historique

La thermoélectricité est une science qui a vu le jour au 19^{ème} siècle grâce aux travaux de Seebeck, Peltier et Lord Kelvin. En 1821, T. Seebeck met en évidence la différence de potentiel qui se crée à la jonction de deux matériaux lorsqu'ils sont soumis à un gradient de température. Composé d'un simple anneau de moitié bismuth et de moitié antimoine (Figure 3a), son expérience montre qu'en chauffant une des jonctions entre ces deux métaux, un courant apparaît et circule dans l'anneau, capable de dévier une aiguille aimantée. Bien qu'il attribue faussement ce résultat à l'apparition d'un champ magnétique, il venait d'inventer la pile thermoélectrique utilisant un nouvel effet qui prendra plus tard son nom : *l'effet Seebeck*.

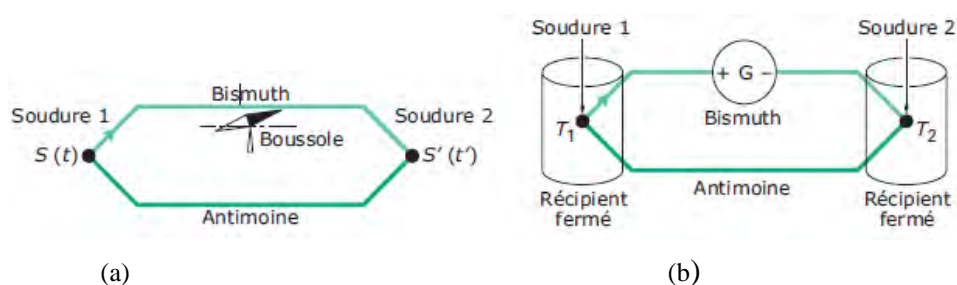


Figure 3 : (a) Expérience fondamentale de T. J. Seebeck (b) Expérience fondamentale de J. Peltier

En 1834, J. Peltier, physicien et horloger, découvre que la circulation d'un courant électrique peut soit produire, soit absorber de la chaleur à la jonction de deux matériaux différents ^[7] (Figure 3b).

C'est en 1838 que Lenz a expliqué le phénomène en concluant que le chauffage ou le refroidissement dépendait du sens de circulation du courant. Pour ce faire, il a gelé de l'eau autour d'une jonction bismuth-antimoine, et, en inversant le sens de circulation du courant, a fait fondre la glace.

II.2 Coefficients thermoélectriques

Revenons brièvement sur le facteur de mérite d'un point de vue mathématique. Comme nous l'avons déjà précisé plus haut, il s'agit du rapport de la conductivité électrique et de la puissance thermoélectrique S (coefficient Seebeck) du matériau sur sa conductivité thermique :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K}$$

où S désigne le coefficient Seebeck S ($V.K^{-1}$), σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$) et K la conductivité thermique K ($W. m^{-1}.K^{-1}$).

Considérons un barreau de matériau conducteur soumis à un gradient de température (Figure 4). Les électrons de conduction de l'extrémité chaude T_c possédant une énergie thermique de l'ordre de kT vont diffuser de façon prépondérante vers l'extrémité froide T_f . Celle-ci va se charger négativement et l'extrémité chaude positivement, créant une différence de potentiel : c'est l'effet Seebeck.

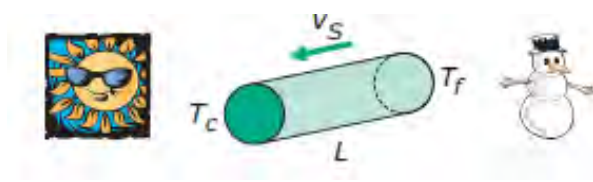


Figure 4 : Principe de l'effet Seebeck.

Les bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu coûteux. Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les métaux simples sont de mauvais thermoélectriques, car bons conducteurs thermiques. La mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais non isolants

électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs (Figure 5).

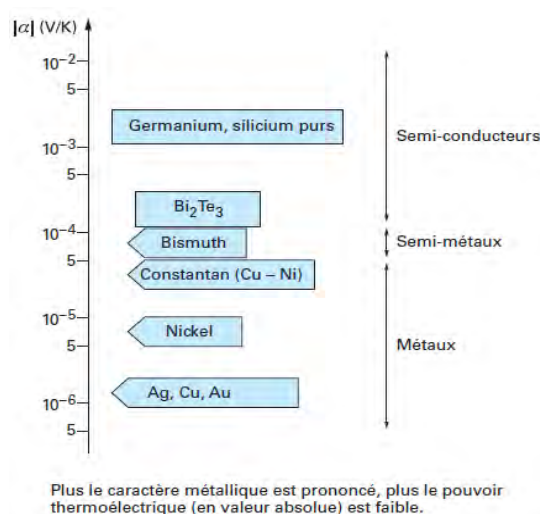


Figure 5 : Ordre de grandeur du pouvoir thermoélectrique de quelques matériaux à température ambiante.

III. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de (BEDT-TTF)₂I₃ en présence d'une molécule amphiphile neutre

III.1 Synthèse

Le dérivé (BEDT-TTF)₂I₃ peut être obtenu par oxydation chimique du précurseur neutre BEDT-TTF par l'iode I₂ en solution dans le tétrahydrofurane (THF). Il cristallise généralement sous forme de plaquettes. L'équipe a démontré que l'ajout en solution d'un structurant tel qu'un liquide ionique permettait de contrôler sa croissance en objets sphériques de dimension nanométrique, et ce grâce à l'existence de nanocavités structurées dans le liquide ionique à l'intérieur desquelles la croissance peut être contrôlée.^[8] Les liquides ioniques évalués étaient (BMIM)[N(CF₃SO₂)₂] et (BMIM)(BF₄) avec un rapport molaire liquide ionique/BEDT-TTF égal à 20. Les nanoparticules obtenues sont bien dispersées et ont une taille moyenne d'environ 35 nm.

D'après les résultats obtenus dans le chapitre précédent, l'utilisation de molécules amphiphiles neutres pour contrôler la croissance de nanoparticules de sels de Bechgaard (TMTSF)₂X a donné des bons résultats. Nous avons donc envisagé d'évaluer ces mêmes molécules dans la synthèse de nano-objets de (BEDT-TTF)₂I₃.

Comme précédemment, la possibilité d'un π -stacking entre le cycle de la N-octylfurfurylimine ou de la 1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) et ceux du dérivé BEDT-TTF pourrait permettre un bon contrôle de la taille et de la morphologie de la phase (BEDT-TTF)₂I₃.

Par ailleurs, la molécule de BEDT-TTF comportant 8 atomes de soufre, nous avons pensé que l'emploi de la 1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) portant également un atome de soufre, pourrait permettre l'obtention de très petites particules grâce aux interactions de van der Waals entre les atomes de soufre de ces deux entités. Cependant, des structurants acycliques ont également été évalués (amines à longue chaîne carbonée, acide citrique pour sa capacité à la stabilisation de type électrostatique).

La synthèse de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ se fait selon le schéma réactionnel de la Figure 6. A 85°C , on obtient un précipité noir après addition goutte à goutte de la solution de I_2/THF à celle de BEDT-TTF/THF contenant le structurant.

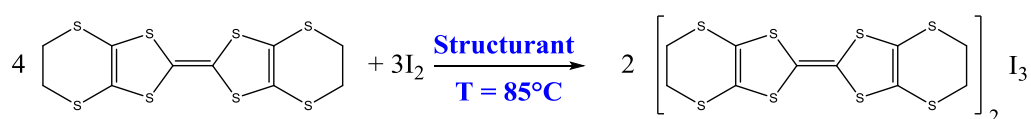


Figure 6 : Réaction de synthèse de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$.

Les conditions expérimentales évaluées sont rassemblées dans le Tableau 1.

Référence	Structurant		Solution A BEDT-TTF/THF mol/L (10^{-3})	Solution B I ₃ /THF mol/L	Conductivité σ (S.cm ⁻¹)	Rendement (ρ)
BIC 109	Sans structurant		4,30	$9,95 \times 10^{-3}$		72 %
BIC 97	N-Octylfurfurylimine		6,40	$3,00 \times 10^{-2}$	0,84	90 %
BIC 100	N-Octylfurfurylimine		4,32	$2,00 \times 10^{-2}$	0,77	77 %
BIC 111 BIC 135	N-Octylfurfurylimine		8,67	$2,43 \times 10^{-2}$	0,15	95 %
BIC 98	Hexadécylamine		5,67	$2,55 \times 10^{-2}$	1,52	94 %
BIC 110	Hexadécylamine		4,32	$2,00 \times 10^{-2}$	1,12	54 %
BIC 101	N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)		4,32	$2,00 \times 10^{-2}$	0,18	87 %
BIC 99	N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)		5,00	$2,20 \times 10^{-2}$	0,11	86 %
BIC 112	N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)		8,66	$2,43 \times 10^{-2}$	0,34	97 %
BIC 114	Acide citrique		7,17	$3,23 \times 10^{-2}$		60 %
BIC 117	Dodécylamine		4,30	$2,00 \times 10^{-2}$		89 %

Tableau 1 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$

Dans tous les cas, nous avons obtenu des poudres noires à reflets brillants. Les valeurs expérimentales des analyses élémentaires (voir Tableau 4 chapitre IV) sont proches des valeurs théoriques correspondant à $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ (%C = 20,89 % et %H = 1,08 %). Outre $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, la bibliographie ^[9] décrit aussi l'existence de la phase 1:1 soit $(\text{BEDT-TTF})\text{I}_3$ pour laquelle les pourcentages calculés sont : %C = 15,70 % et % H = 1,00 %. D'après les résultats, il semblerait qu'on soit en présence majoritairement de la phase 2:1.

III.2 Caractérisations spectroscopiques

III.2.1 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des différents échantillons sont très similaires (Figure 7). Les trois modes de vibrations à 316 (ν_{11}), 482 (ν_{10}) et 506 (ν_9) cm^{-1} ^[10], se retrouvent dans les spectres Raman du BEDT-TTF neutre, de la phase 1:1 $(\text{BEDT-TTF})\text{I}_3$ et de la phase 2:1 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$. Les modes de vibration de plus haute fréquence, $\nu_2(\text{a}_g)$ à 1467 cm^{-1} et $\nu_3(\text{a}_g)$ à 1493 cm^{-1} nous permettent de déterminer l'ordre de grandeur de la charge de BEDT-TTF, en utilisant la relation empirique suivante établie par Wang et Williams ^[11] :

$$\rho = 0,5 \times \left[\frac{1539 - \nu_2}{86} \right] + 0,5 \times \left[\frac{1508 - \nu_3}{88,4} \right]$$

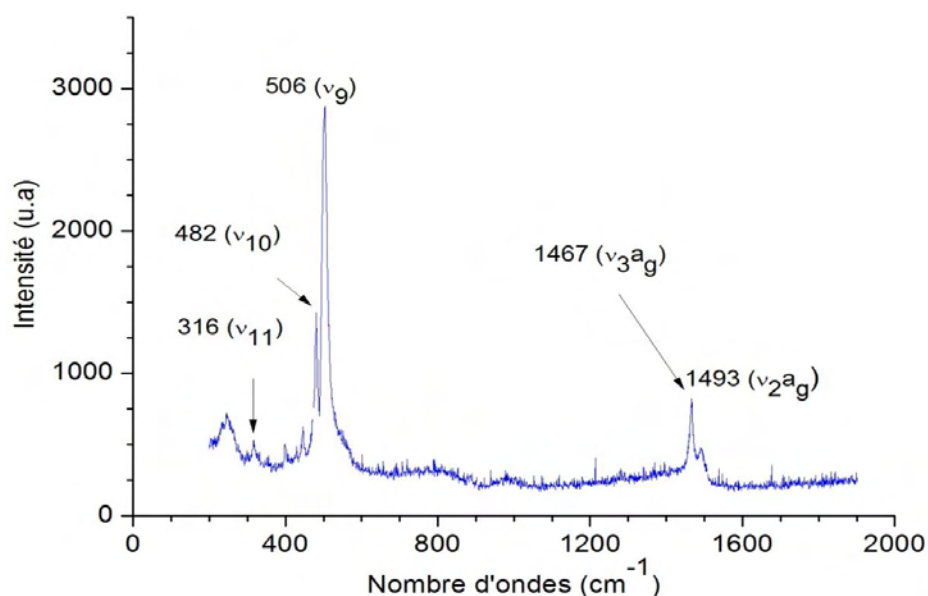


Figure 7: Spectre Raman de β -(BEDT-TTF)₂I₃.

On obtient alors une charge partielle ρ égale à ~ 0.51 , en accord avec les résultats obtenus pour un monocristal de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ ^[9]. Ces observations confirment que nous avons bien

obtenu la phase 2:1, c'est-à-dire $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ lors de la synthèse en présence de molécules amphiphiles neutres.

III.2.2 Spectroscopie infrarouge

Les produits ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Les spectres étant très similaires, nous ne présenterons que celui de BIC111 : $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ en présence de N-octylfurfurylimine (Figure 8).

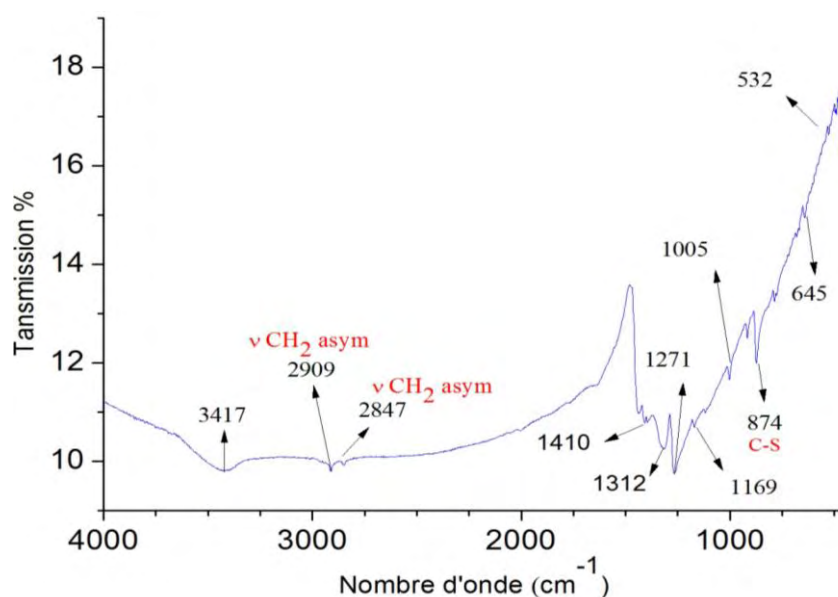


Figure 8 : Spectre Infrarouge de β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ @N-octylfurfurylimine BIC111.

L'allure générale du spectre met en évidence une diminution du pourcentage de transmission entre 400 et 4000 cm^{-1} caractéristique de la vibration collective des électrons de conduction. Il s'agit donc d'une confirmation supplémentaire de la formation de la phase $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ qui est conductrice alors que celle de $(\text{BEDT-TTF})\text{I}_3$ ne l'est pas. Les pics à 2909 et 2847 cm^{-1} sont dus respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des groupements méthylènes CH_2 du BEDT-TTF. La vibration d'élongation C-S est observée à 874 cm^{-1} .

III.2.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diagrammes de rayons X des différents échantillons sont tout à fait similaires. Sur la Figure 9, nous montrons celui de BIC111 ainsi que celui simulé à partir d'un monocristal de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$.

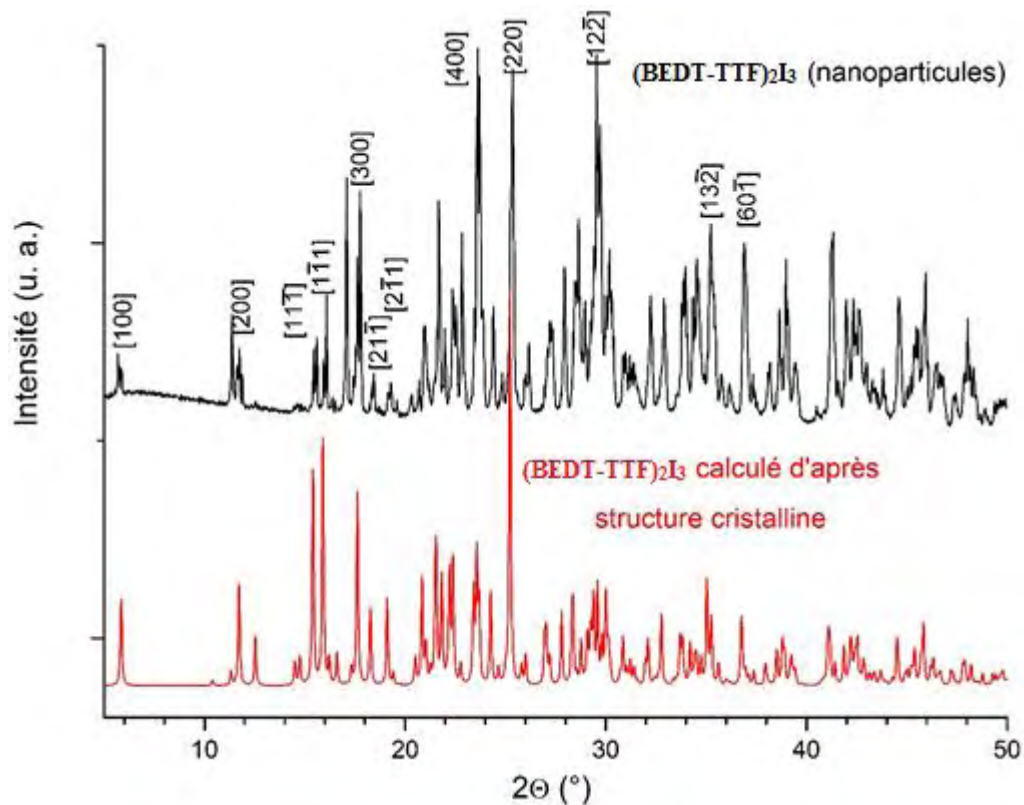


Figure 9 : Diagramme de rayons X de β -(BEDT-TTF)₂I₃@N-octylfurfurylimine BIC111.

On remarque la bonne corrélation entre les deux diagrammes tout au moins au niveau des valeurs des angles de Bragg (2θ), puisque de nombreux pics ont pu être indexés avec les paramètres de maille de la phase β de (BEDT-TTF)₂I₃ décrite dans la bibliographie ^[12] ($a = 6.06081$, $b = 9.0879$, $c = 15.2632$ Å; $\alpha = 94.452$, $\beta = 95.563$ et $\gamma = 109.761^\circ$). L'exaltation de certains pics pourrait correspondre à une orientation préférentielle des cristaux dans la poudre.

III.3 Microscopie électronique à transmission

Nous avons étudié la morphologie des différents échantillons par microscope électronique à transmission. Cette étude montre que les poudres sont essentiellement constituées de nanoparticules grossièrement sphériques et bien dispersées (voir Figure 10 à Figure 13).

La dodécylamine est le structurant qui conduit aux particules (BIC 117, Figure 10) les plus grandes en taille (90 nm de diamètre moyen) avec la distribution de taille la plus large (de 20 à 200 nm). L'hexadécylamine conduit à des particules (BIC 98, Figure 11) plus petites (39 nm) et une distribution de taille comprise entre 5 et 70 nm. Les deux autres molécules amphiphiles, la N-octylfurfurylimine et la N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène), conduisent à l'obtention de nanoparticules (BIC 97, Figure 12 et BIC 99, Figure 13) de plus faible diamètre moyen (respectivement 35 et 25 nm). En effet, leur structure combine à la fois une longue chaîne

carbonée, un cycle possédant des électrons π délocalisés et un hétéroatome. Le cycle permet une interaction π efficace avec ceux de la molécule de BEDT-TTF. La croissance est ainsi mieux contrôlée et la longue chaîne octyle empêche probablement l'agglomération des particules au moment de leur croissance.

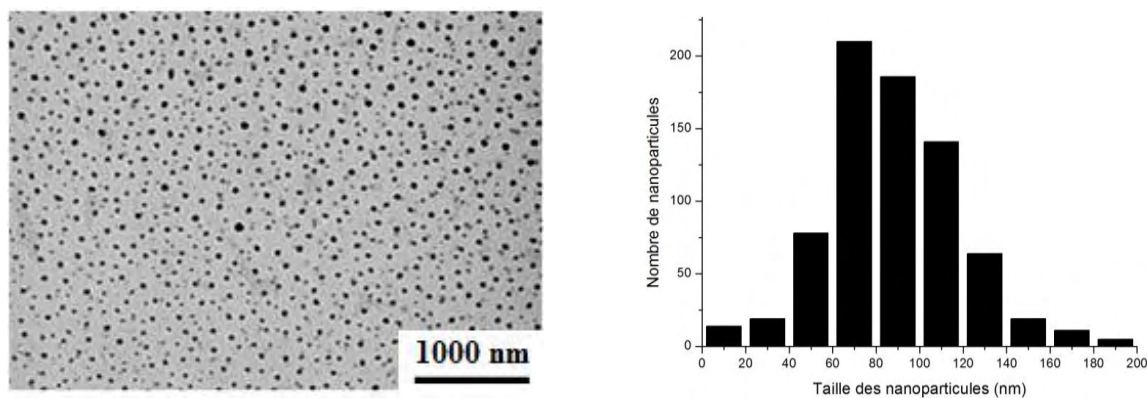


Figure 10 : Micrographie électronique et histogramme de taille de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ @dodécylamine (BIC117).

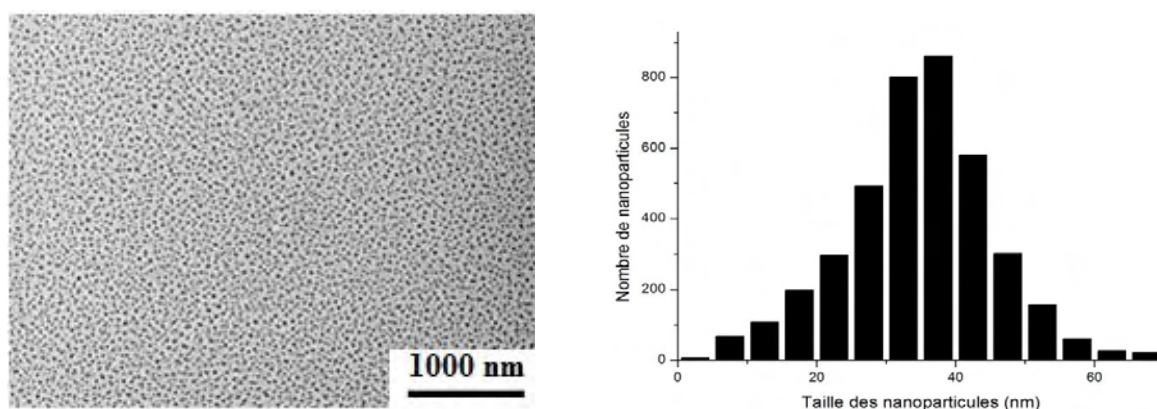


Figure 11 : Micrographie électronique et histogramme de taille de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ @hexadécylamine (BIC98).

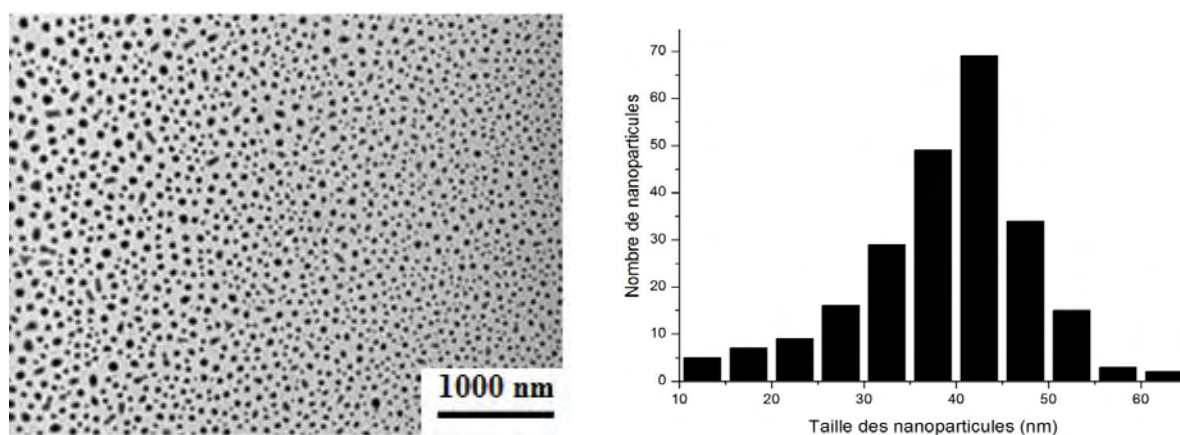


Figure 12 : Micrographie électronique et histogramme de taille de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ @N-octylfurfurylimine (BIC97).

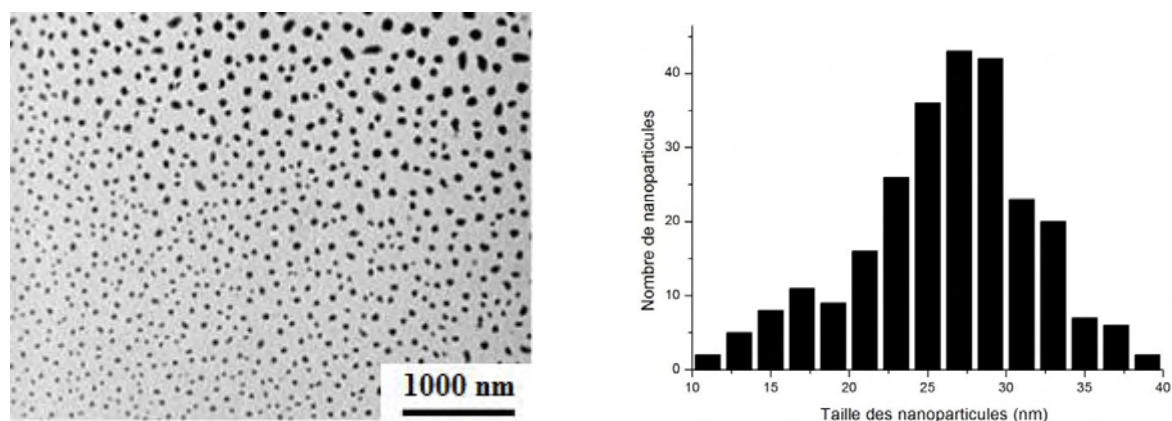


Figure 13 : Micrographie électronique et histogramme de taille de (BEDT-TTF)₂I₃@ N-1-octanamine N-(2-thiényméthylène) (BIC99).

Le diamètre moyen le plus faible (25 nm) et la distribution de taille la plus étroite (de 15 à 40 nm) sont obtenus avec l'imine portant le cycle thiophène pour lequel on pourrait avoir à la fois les interactions de type π et celles de van der Waals S...S entre les atomes de soufre de la molécule BEDT-TTF et celui de N-1-octanamine N-(2-thiényméthylène).

Les valeurs de conductivité électrique de tous ces échantillons (voir Tableau 1) sont du même ordre de grandeur (entre 0,1 et 1,5 S.cm⁻¹) et sont similaires à celles obtenues pour le composé (BEDT-TTF)₂I₃ sous forme d'une poudre microcristalline (1 S.cm⁻¹).

III.4 Microscopie électronique à haute résolution

Les mesures effectués par HRTEM à 200 kV pour BIC111 ((BEDT-TTF)₂I₃@N-octylfurfurylimine) à l'Institut Catalan des Nanosciences et des Nanotechnologies, montrent que les nanoparticules de tailles comprises entre 30 et 60 nm, observées par TEM (Figure 12), sont en réalité des agglomérats de plusieurs petites nanoparticules de diamètre compris entre 2 et 6 nm (Figure 14). Cette observation est similaire à celle effectuée sur les nano-cristaux de (TMTSF)₂ClO₄ décrits dans le chapitre précédent (voir chapitre II, Figure 41).

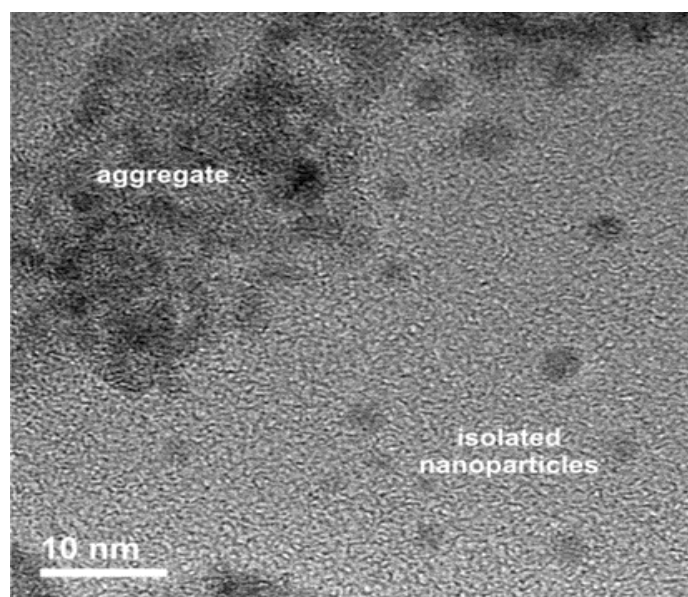


Figure 14 : Image HRTEM des agrégats de nanoparticules de l'ordre de 30 nm et des nanoparticules isolées de taille comprise entre 2 à 6 nm.

La Figure 15 montre que les nanoparticules de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3@N\text{-octylfurfurylimine}$ (BIC111) présentent un fort degré de cristallinité. Cependant, les grandes distances interréticulaires telles que 15,1 Å pour (001) ou 7,1 Å pour (011) ne sont pas observées (pour la phase β identifiée par diffraction des rayons X). Ceci pourrait être attribué à un changement dans la structure des nanoparticules sous l'influence du faisceau d'électrons qui est relativement énergétique (200 kV) [13].

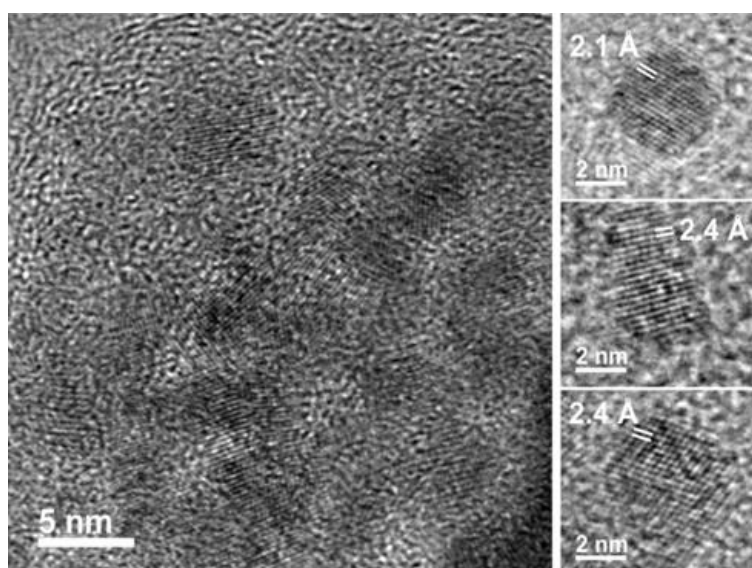


Figure 15 : Images HRTEM prises à 200 kV d'un agrégat de nanoparticules (à gauche) et des nanoparticules isolées (à droite) de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3@N\text{-octylfurfurylimine}$ BIC111.

III.5 Microscopie à force atomique

Nous avons fait des études AFM en mode contact, ce qui permet d'obtenir l'épaisseur de nanoparticules déposées sur un substrat de silicium avec une meilleure résolution que celle obtenue avec le TEM sur les diamètres. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 16.

L'AFM confirme la présence des nanoparticules sphériques dans notre poudre de (BEDT-TTF)₂I₃ : l'histogramme de taille montre des particules de taille comprise entre 1 et 40 nm. On observe aussi un grand nombre de petites nanoparticules de taille inférieure à 10 nm, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par HRTEM.

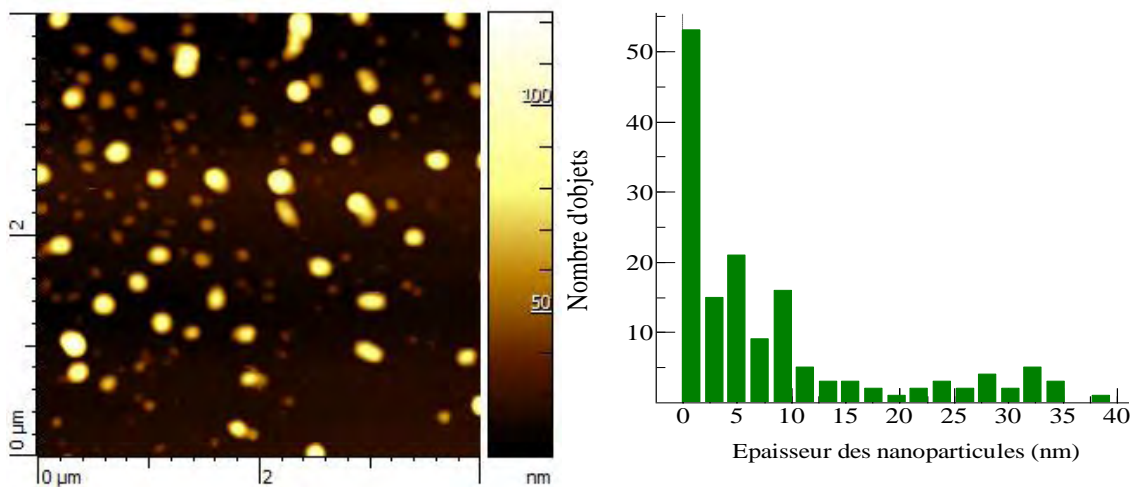


Figure 16 : Etude par AFM et histogramme de taille de (BEDT-TTF)₂I₃@N-octylfurfurylimine.

III.6 Couplage AFM/Conductivité

Avec la technique AFM couplée à la conductivité, il a été possible de mesurer la conductivité sur un nano-objet de 30 nm (échantillon BIC111 : (BEDT-TTF)₂I₃@N-octylfurfurylimine) en mode (C-AFM).

La caractéristique courant-tension d'un nano-objet de BIC111 est montrée sur la Figure 17. Cette dernière met en évidence un comportement de type semi-conducteur. Lorsque la pointe est focalisée sur le substrat d'or, la caractéristique courant-tension montre un comportement ohmique (I proportionnel à V), comme on peut le voir en insert de la courbe (a) de la Figure 17.

Lorsque la tension est positive, le phénomène peut être décrit grâce à l'équation de Shockley (Figure 17 (b)) :

$$I = I_0 \{ e^{V/V_0} - 1 \}$$

où I_0 et V_0 correspondent respectivement au courant de saturation et à la tension de seuil. On obtient, à partir de l'ajustement, une tension de seuil de $V_0 = 0,76$ V, qui correspond à peu près à la

moitié de l'intervalle dans lequel le courant suit un comportement « activé », soit dans l'intervalle [0,5-2] V. Cependant, un meilleur ajustement est obtenu avec la fonction ^[14] :

$$I = \frac{V}{R} \left\{ 1 - \frac{V_0}{\sqrt{V^2 + V_0^2}} \right\}$$

où R représente une résistance efficace. Cette équation peut être interprétée par un contact ohmique modulé par une fonction dépendant de la barrière énergétique (notons que pour la loi d'Ohm $V_0 = 0$). Selon cet ajustement, on obtient $R = 53 \text{ M}\Omega$ et $V_0 = 1,5 \text{ V}$. Cette résistance est de $R \approx 13 \text{ M}\Omega$ pour le système pointe-substrat or, beaucoup moins résistif que le système pointe-nano-objet semi-conducteur.

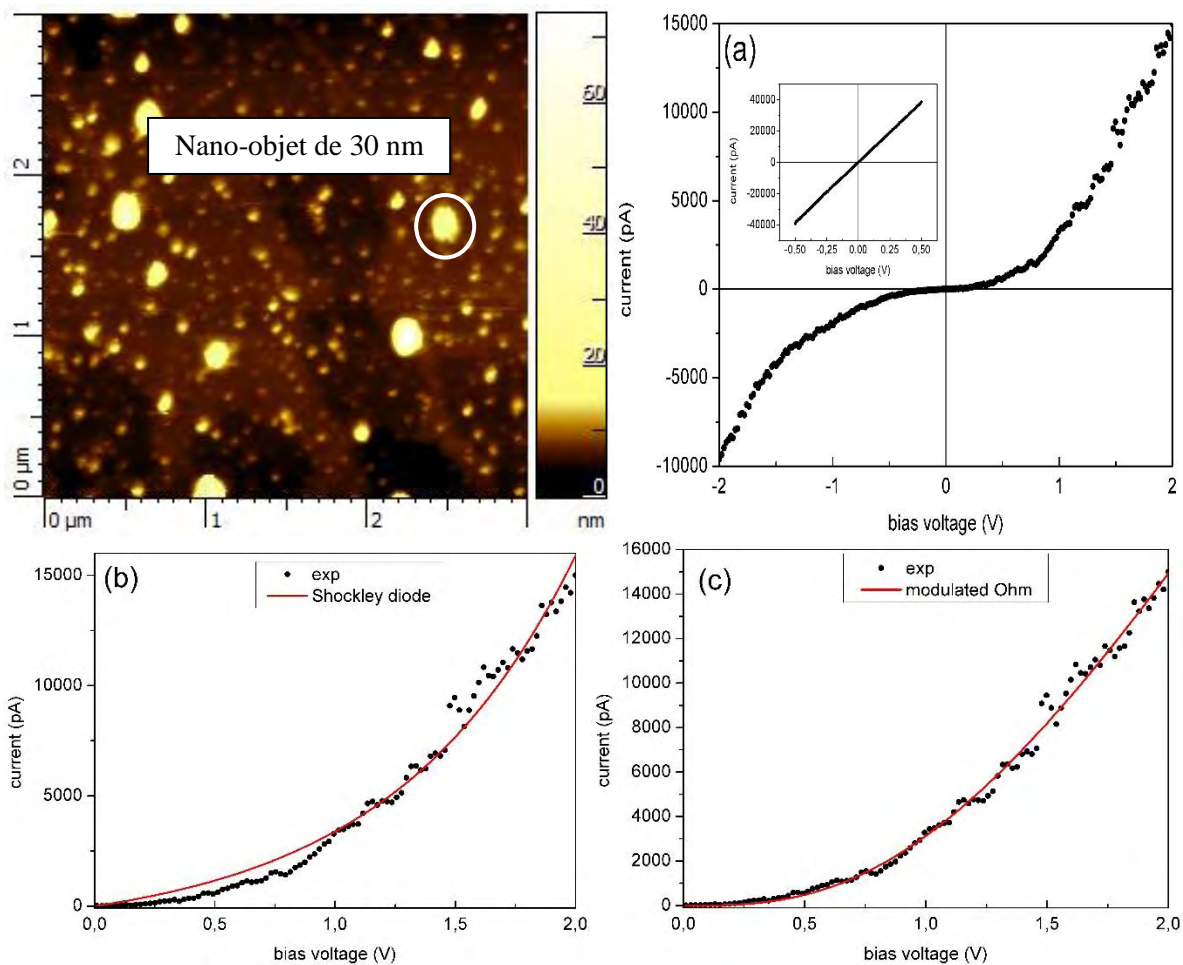


Figure 17 : Topographie AFM sur une plaque d'or et courbes I-V : (a) nano-objet de 30 nm de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ @N-octylfurfurylimine (BIC111) ; (b) ajustement de Shockley ; (c) ajustement à partir de la loi d'Ohm.

III.7 Couplage AFM/Raman

Afin de vérifier que les nanoparticules sont bien constituées de la phase $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, nous avons enregistré le spectre Raman d'une seule particule grâce au couplage AFM-Raman. Le

spectre obtenu pour une nanoparticule de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3@N\text{-octylfurfurylimine}$ (BIC135) est présenté sur la Figure 17.

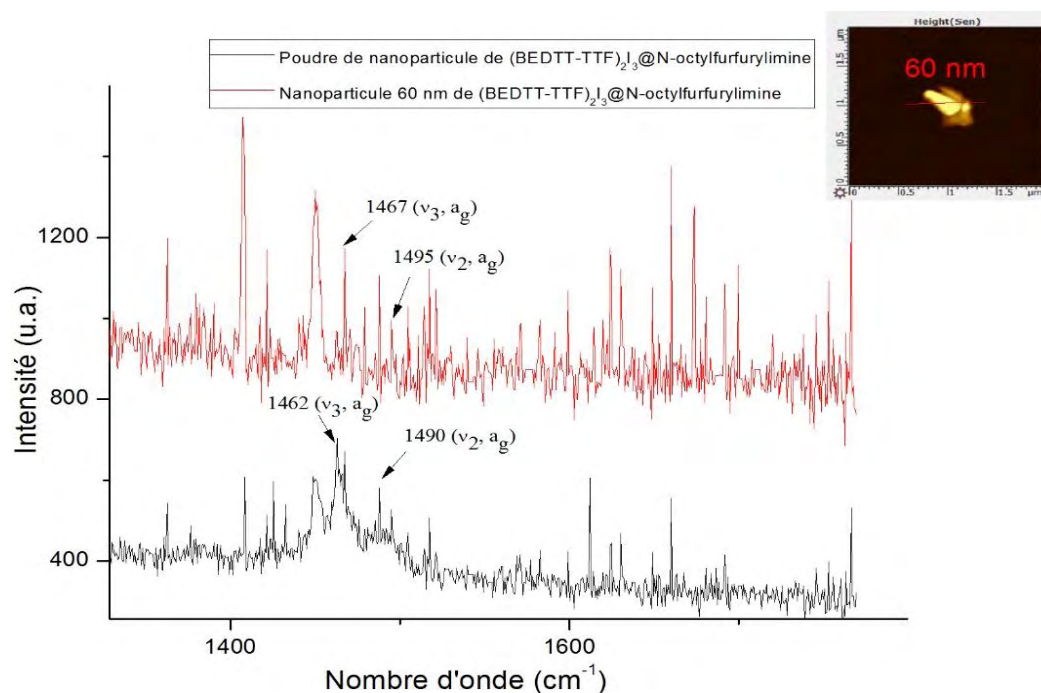


Figure 18 : Spectre Raman d'une nanoparticule de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3@N\text{-octylfurfurylimine}$ (BIC135).

Il apparaît clairement que le spectre Raman obtenu sur une nanoparticule est similaire à celui obtenu sur l'ensemble de la poudre. Les bandes caractéristiques de la phase 2:1 sont situées à 1495 et 1467 cm^{-1} . Nous pouvons donc conclure que les nanoparticules sont bien constituées de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$.

III.8 Mesures thermoélectriques – Détermination de ZT

Comme nous l'avons précisé à l'introduction de ce chapitre, l'intérêt des nano-objets de conducteurs moléculaires réside dans la possible exaltation de leur facteur de mérite ZT par rapport à celui du même composé sous sa forme massive. Nous avons donc envisagé des mesures de ZT sur des nanoparticules de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ (échantillon BIC111). Ces dernières ont été réalisées par A. Carella (CEA-LITEN de Grenoble).

Les nanoparticules ont été mises sous la forme d'un barreau de 7,62 mm de long et de section de $3 \times 3 \text{ mm}^2$. Les deux thermocouples permettant de mesurer le coefficient Seebeck sont espacés de 2 mm sur la longueur du barreau (voir chapitre V). Les mesures sont rassemblées dans le Tableau 2.

σ (S.cm ⁻¹)	S (μ V.K ⁻¹)	PF (μ W.m ⁻¹ .K ⁻²)
9,840	0,00	0,000
9,818	31,63	0,982
9,791	29,76	0,867
9,774	29,78	0,867
9,826	28,79	0,814

Tableau 2 : Mesures du coefficient Seebeck, de la conductivité et facteur de puissance de nanoparticules de (BEDT-TTF)₂I₃ à température ambiante.

D'après ces résultats, le matériau possède un coefficient Seebeck positif (matériau de type p) d'environ 30 μ V.K⁻¹, ce qui est un résultat encourageant. En effet, par comparaison, PEDOT:PSS possède un coefficient Seebeck de 18 μ V.K⁻¹. Par contre, la conductivité n'est que de 10 S.cm⁻¹, ce qui affecte le facteur de puissance PF, qui est de l'ordre de 0,85 μ W.m⁻¹.K⁻².

Il est à noter que la conductivité mesurée sur la poudre de BIC111 à température ambiante (par la méthode à 4 pointes, voir paragraphe III.1) est de 0,15 S.cm⁻¹. La conductivité, mesurée au CEA-LITEN, est d'environ 10 S.cm⁻¹. Cette différence provient probablement de la technique de préparation de l'échantillon. Pour la mesure au CEA-LITEN, la poudre est finement broyée, alors qu'elle ne l'est pas pour notre mesure. Par ailleurs, la pression appliquée au CEA-LITEN est de 2 à 3 tonnes, alors qu'elle est beaucoup plus faible au LCC (voir chapitre V). Ceci pourrait expliquer une conductivité plus importante sur le barreau préparé au CEA-LITEN.

Des mesures à différentes températures ont également été effectuées sur ce même échantillon (voir Tableau 3).

T (°C)	Résistivité (ohm.cm)	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Seebeck Sample (μ V.K ⁻¹)	PF (μ W.m ⁻¹ .K ⁻²)
26,1	0,1005	9,9506	30,90	0,95
27,4	0,1008	9,9206	30,04	0,90
28,9	0,1013	9,8716	29,30	0,85
30,8	0,1018	9,8231	29,24	0,84
38,3	0,1035	9,6618	31,04	0,93
41,3	0,1043	9,5877	30,08	0,87
43,9	0,1049	9,5328	30,32	0,88
46,6	0,1057	9,4607	30,43	0,88
55,8	0,1075	9,3023	31,94	0,95
57,8	0,1081	9,250	30,95	0,89
59,3	0,1082	9,2421	31,16	0,90
60,6	0,1086	9,2081	31,33	0,90
Valeur moyenne	0,10	9,6	29,9	0,9

Tableau 3 : Mesures de coefficient Seebeck, de conductivité et facteur de puissance de nanoparticules de (BEDT-TTF)₂I₃@N-octylfurfurylimine à différentes températures.

On remarque, d'après les résultats du Tableau 3, que le coefficient Seebeck, la résistivité et le facteur de puissance sont stables entre 25 et 60°C. On a obtenu un facteur de puissance égal à 0,9 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, une conductivité de 9,6 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, et un coefficient Seebeck de 29,9 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ (valeur moyenne). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à température ambiante. Pour déterminer le facteur de mérite ZT , il nous faut connaître la valeur de la conductivité thermique κ , ce qui revient à déterminer α (diffusivité thermique) et C_p (capacité calorifique) (voir chapitre V). En effet, ces différents paramètres sont reliés par les relations suivantes :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad \kappa = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

Les mesures de diffusivité ont été réalisées au Laboratoire de Synthèse et d'Intégration des Nanomatériaux (LSIN) du CEA-LITEN de Grenoble sur une pastille de 1,54 mm d'épaisseur ($\rho = 2,062 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) en faisant la moyenne sur 5 tirs flash à 20°C. Les mesures ont donné une diffusivité thermique moyenne α égale à $0,135 \pm 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour obtenir la valeur de la capacité calorifique du matériau C_p , une étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est effectuée^[15]. L'échantillon BIC111 subit une montée en température linéaire de 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ entre deux plateaux de 15 min à -30 et 90°C. Un échantillon de référence, ici du saphir (Al_2O_3), subit le même programme de température. En utilisant les valeurs de C_p théoriques du saphir^[16], on peut retrouver celles de notre échantillon. Les résultats sur BIC111 sont présentés sur la Figure 19. Si l'on fait la moyenne des résultats à 20°C sur les deux mesures, nous obtenons une capacité calorifique C_p de $0,631 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ce qui conduit à une conductivité thermique κ de $0,175 \pm 1,05 \times 10^{-1} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La valeur donnée ici est celle de la conductivité thermique perpendiculaire au plan de la pastille, c'est-à-dire, κ_{\perp} .

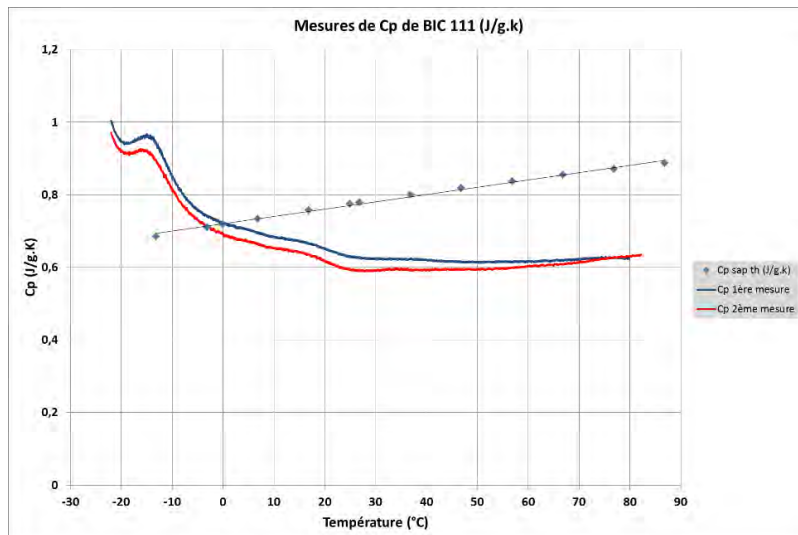


Figure 19 : Cp calculés de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ @N-octylfurfurylimine à partir de deux mesures en DSC et comparés aux valeurs de Cp théorique du saphir.

Il s'agit d'une valeur tout à fait cohérente pour des matériaux organiques. La conductivité thermique du PEDOT, par exemple, oscille entre $0,17$ et $0,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [17], ce qui est similaire à la conductivité thermique de notre échantillon.

Ces résultats ($S = 26,9 \mu\text{V}.\text{K}^{-1}$, $\sigma = 9,6 \text{ S.cm}^{-1}$ et $\kappa = 0,175 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) nous permettent de déterminer un facteur de mérite ZT égal à $1,5 \times 10^{-3}$ à 293 K . Ces valeurs sont très inférieures à celles obtenues pour le tellure de bismuth (ZT compris entre $0,75$ et 1). Cette valeur de ZT est similaire à celle de PEDOT:PSS non dopé ($1,4 \times 10^{-3}$ à 300 K) [18], qui est le polymère le plus étudié pour les applications thermoélectriques.

Cette valeur de ZT est cependant trop faible pour des applications en thermoélectricité. Bien que les nanoparticules de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ préparées avec la N-octylfurfurylimine présentent un coefficient Seebeck du même ordre de grandeur que celui de PEDOT:PSS non dopé, elles ne s'avèrent donc pas être, en l'état actuel des choses, un bon choix en tant que matériau thermoélectrique, notamment à cause de leur trop faible conductivité électrique.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que des structurants neutres (N-octylfurfurylimine, N-octylthiophénylimine, hexadécylamine) permettaient d'orienter la croissance de la phase $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ sous la forme de nanoparticules. Ceci constitue un résultat intéressant dans la perspective d'une évaluation de ce matériau pour l'application thermoélectrique. Les synthèses sont relativement aisées, les réactifs et les structurants employés ont un coût abordable et la phase nanométrique $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ peut être préparée en quantité importante. Les analyses

microscopiques ont montré que les poudres étaient constituées de très petites particules d'une taille comprise entre 2 et 5 nm (visibles en HRTEM et en AFM) et d'autres plus grosses. Une des perspectives de ce travail consistera donc en la recherche de nouveaux structurants et de nouvelles conditions de synthèse pour obtenir une distribution de tailles plus étroite. Nous envisageons également une étude de la transition supraconductrice sur la phase (BEDT-TTF)₂I₃ nanoparticulaire. Rappelons que ce dernier, à l'état « massif », est supraconducteur sous la température critique de $T_c = 1,5$ K.

Les premières mesures de thermoélectricité ont montré que notre poudre nanométrique présentait un comportement semi-conducteur de type p. Une étude préliminaire fournit un facteur de mérite ZT égal à $1,5 \times 10^{-3}$ à 293 K, qui est identique à celui de PEDOT:PSS sans dopage. En conséquence, les nanoparticules de (BEDT-TTF)₂I₃ « en l'état » ne présenteraient pas d'intérêt pour l'application thermoélectrique. Nous pouvons alors envisager l'insertion de nano-objets de (BEDT-TTF)₂I₃ dans une matrice conductrice afin d'obtenir un matériau « composite » qui pourrait montrer de meilleures performances thermoélectriques.

V. Liste des Figures du Chapitre III

Figure 1 : Structure moléculaire de PEDOT (à gauche) et PSS (à droite).	92
Figure 2 : Structure moléculaire de l'anion tosylate.	93
Figure 3 : (a) Expérience de T. J. Seebeck (b) Expérience de J. Peltier	94
Figure 4 : Principe de l'effet Seebeck.	95
Figure 5 : Ordre de grandeur du pouvoir thermoélectrique de quelques matériaux à température ambiante.	96
Figure 6 : Réaction de synthèse de (BEDT-TTF) ₂ I ₃	97
Figure 7: Spectre Raman de β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	98
Figure 8 : Spectre Infrarouge de β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ @N-octylfurfurylimine BIC111.....	99
Figure 9 : Diagramme de rayons X de β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ @N-octylfurfurylimine BIC111.	100
Figure 10 : Micrographie électronique et histogramme de taille de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @dodécylamine (BIC117).....	101
Figure 11 : Micrographie électronique et histogramme de taille de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @hexadécylamine (BIC98).....	101
Figure 12 : Micrographie électronique et histogramme de taille de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @N-octylfurfurylimine (BIC97).	101

Figure 13 : Micrographie électronique et histogramme de taille de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @ N-1-octanamine N-(2-thiénylméthylène) (BIC99).	102
Figure 14 : Image HRTEM des agrégats de nanoparticules de l'ordre de 30 nm et des nanoparticules isolées de taille comprise entre 2 à 6 nm.	103
Figure 15 : Images HRTEM prises à 200 kV d'un agrégat de nanoparticules (à gauche) et des nanoparticules isolées (à droite) de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @N-octylfurfurylimine BIC111.....	103
Figure 16 : Etude par AFM et histogramme de taille de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @N-octylfurfurylimine.	104
Figure 17 : Topographie AFM sur une plaque d'or et courbes I-V : (a) nano-objet de 30 nm de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @N-octylfurfurylimine (BIC111) ; (b) ajustement de Shockley ; (c) ajustement à partir de la loi d'Ohm.	105
Figure 18 : Spectre Raman d'une nanoparticule de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @N-octylfurfurylimine (BIC135).....	106
Figure 19 : Cp calculés de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @N-octylfurfurylimine à partir de deux mesures en DSC et comparés aux valeurs de Cp théorique du saphir.	109

VI. Liste des Tables du Chapitre III

Tableau 1 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de (BEDT-TTF) ₂ I ₃	97
Tableau 2 : Mesures du coefficient Seebeck, de la conductivité et facteur de puissance de nanoparticules de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ à température ambiante.....	107
Tableau 3 : Mesures de coefficient Seebeck, de conductivité et facteur de puissance de nanoparticules de (BEDT-TTF) ₂ I ₃ @N-octylfurfurylimine à différentes températures.	107

VII. Bibliographie du Chapitre III

- [1] J. M. Tarascon, *L'énergie : stockage électrochimique et développement durable*, Collège de France, Fayard., **2011**, 72.
- [2] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments.*, Springer **2001**.
- [3] a) R. Yue, J. Xu, *Synth. Met.*, **2012**, *162*, 912; b) O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 429.
- [4] G. H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, *Nat. Mater.*, **2013**, *12*, 719.
- [5] N. E. Coates, S. K. Yee, B. McCulloch, K. C. See, A. Majumdar, R. A. Segalman, J. J. Urban, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1629.

- [6] M. Zebarjadi, B. Liao, K. Esfarjani, M. Dresselhaus, G. Chen, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1577.
- [7] M. Gerl, J. P. Issi, *Presses polytechniques et Universitaires romande.*, **1995**, *8*, chap 2.
- [8] D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade, K. Jacob, I. Chtioui, S. Foulal, P. de Caro, M. Bergez-Lacoste, J. Fraxedas, B. Ballesteros, J. S. Brooks, E. Steven, L. E. Winter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, *24*, 4010.
- [9] J. Moldenhauer, C. Horn, K. I. Pokhodnia, D. Schweitzer, I. Heinen, H. J. Keller, *Synth. Met.*, **1993**, *60*, 31.
- [10] A. Graja, *Spectroscopy of materials for molecular electronics*, Scientific Publishers OWN, Poznan., **1997**.
- [11] H. H. Wang, J. R. Ferraro, J. M. Williams, U. Geiser, J. A. Schlueter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1893.
- [12] a) J. Ulariski, A. Tracz, J. K. Jeszka, E. Laukina, A. Khomenko, P. Polanowski, D. Staerk, W. Helberg, in R. W. Munn, A. Miniewicz, B. Kuchta, *Electrical and Related Properties of Organic Solids, NATO, ASI Series, Kluwer, Dordrecht.*, *24*, 241; b) E. E. Laukhina, V. A. Merzhanov, S. Pesotski, A. G. Khomenko, E. B. Yagubski, J. Uladski, M. Kryszewski, J. K. Jeszka, *Synth. Met.*, **1995**, *69*, 797.
- [13] J. Duvail, P. Retho, V. Fernandez, G. Louarn, P. Molinie, O. Chauvet, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, *108*, 18552.
- [14] J. Fraxedas, S. Garcia-Manyes, P. Gorostiza, F. Sanz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **2002**, *99*, 5228.
- [15] G. Jean, L. Bernard, *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse.*, **2010**, base documentaire : TIB384DUO.
- [16] D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, G. Bernstein, *J. Research, Natl. Ston.*, **1982**, *87*, 159.
- [17] a) D. K. Taggart, Y. Yang, S. C. Kung, T. M. McIntire, R. M. Penner, *Nano. Letter.*, **2011**, *11*, 125; b) G. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, *Nat. Mater.*, **2013**, *12*, 719.
- [18] J. Peron, *Techniques de l'ingénieur Propriétés électriques et électrochimiques.*, **2014**, base documentaire : TIB336DUO.
- [19] a) M. Scholdt, H. Do, J. Lang, A. Gall, A. Colsmann, U. Lemmer, J. D. Koenig, M. Winkler, H. Boettner, *J. Electron. Mater.*, **2010**, *39*, 1589; b) C. C. Liu, B. Y. Lu, J. Yan, J. K. Xu, R. R. Yue, Z. J. Zhu, S. Y. Zhou, X. J. Hu, Z. Zhang, P. Chen, *Synth. Met.*, **2010**, *160*, 2481.
- [20] Y. Du, S. Z. Shen, K. F. Cai, P. S. Casey, *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, *37*, 820.

Conclusion Générale

Ce travail a porté sur la préparation de nano-objets de supraconducteurs moléculaires tels que $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, des sels de Bechgaard $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6$ et ClO_4) et des dérivés du BEDT-TTF. Grâce à l'utilisation de molécules amphiphiles neutres, nous avons pu montrer qu'il était possible de les obtenir sélectivement sous la forme de nanoparticules de taille contrôlée et relativement bien dispersées. Nous nous sommes intéressés à leurs propriétés spectroscopiques et physiques.

La première partie de ce manuscrit a été consacrée à une présentation générale sur ces matériaux supraconducteurs, leur découverte, leurs propriétés et leur mise en forme, sous forme de films minces jusqu'à des nano-cristaux.

Nous avons décrit la synthèse de nanoparticules de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, par voie chimique ou électrochimique, en présence d'un polymère non ionique (polyéthylène glycol par exemple) ou de molécules amphiphiles neutres (amines ou imines à longue chaîne carbonée par exemple). En présence de polyéthylène glycol, nous avons obtenu, par voie chimique, des nanoparticules de 55 nm de diamètre moyen, et de 20 nm de diamètre moyen en présence de N-octylfurfurylimine. Par voie électrochimique et en présence d'une imine à longue chaîne, nous avons pu préparer des nanoparticules de plus petit diamètre moyen (12 nm). L'utilisation de la N-octylfurfurylimine donne les plus petites nanoparticules de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ actuellement connues. Ceci pourrait trouver son origine dans l'existence d'un π «stacking» entre le cycle furanique du structurant et les hétérocycles soufrés de la molécule de TTF ou du ligand dmit^{2-} .

Afin de poursuivre notre étude de nano-structuration, nous nous sommes orientés vers les sels de Bechgaard du type $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ où X désigne un mono-anion inorganique. En présence d'une molécule amphiphile neutre, nous avons obtenu des nanoparticules bien dispersées dont le diamètre moyen et l'état de dispersion dépendent des conditions expérimentales. Pour le conducteur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, les meilleurs résultats ont été obtenus en présence d'hexadécylamine, d'oléate de méthyle ou bien d'un mélange hexadécylamine/acide stéarique/N-octylfurfurylimine. Les nanoparticules ont une taille moyenne comprise entre 20 et 60 nm. Une étude par HRTEM et AFM montrent que ces nanoparticules de 20 à 60 nm sont en réalité des nano-cristaux constitués de petites nanoparticules agglomérées de 3 à 5 nm de diamètre. Dans le cas de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, la plupart des synthèses réalisées conduisent à des nano-cristaux de formes irrégulières. Toutefois, en présence d'oléate de méthyle, nous avons pu obtenir des nanoparticules bien dispersées et grossièrement sphériques, avec un diamètre

moyen de l'ordre de 17 nm. A ce jour, nous n'avons aucune explication concernant les différences observées entre les deux phases de Bechgaard $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

D'un point de vue spectroscopique et physique, les nano-objets qui ont donné lieu à l'étude la plus approfondie ont été ceux de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. La spectrométrie Raman a mis en évidence un état de charge égal à 0,5+ pour l'entité TMTSF, ce qui confirme la stœchiométrie $2 \text{TMTSF}^{0,5+} / 1 \text{ClO}_4^-$. Les mesures effectuées par spectroscopie de photoélectrons nous permettent de conclure qu'il existe plusieurs états de charge du TMTSF au sein des nanoparticules (au moins 0, 0,3+ et 0,6+). La formule $(\text{TMTSF}^{0,5+})_2(\text{ClO}_4^-)$ serait en fait une simplification d'une réalité plus complexe des états de charge des molécules de TMTSF présentes dans ces nano-objets moléculaires. Par ailleurs, des mesures de susceptibilité magnétique à basse température ont permis de caractériser la transition supraconductrice des nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Les objectifs de la dernière partie de ce manuscrit ont été (i) la synthèse de nanoparticules du composé à valence mixte $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, à l'aide de divers régulateurs de croissance neutres comme ceux utilisés dans le cas de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, (ii) de contrôler leur taille et leurs morphologie, (iii) finalement d'étudier leurs propriétés thermoélectriques. Nous avons réussi à obtenir des nanoparticules sphériques et bien dispersées, d'une taille comprise entre 30 et 60 nm, observé par TEM. Une étude HRTEM a montré que ces dernières sont que des agglomérats de plusieurs petites nanoparticules de diamètre compris entre 2 et 6 nm. Du fait de la méthode de synthèse que nous avons développée (réaction chimique « one-pot »), il est relativement facile d'obtenir une quantité importante de nanoparticules de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$. Ceci nous a permis d'effectuer une étude thermoélectrique. Les expériences préliminaires ont été réalisées sur des nano-objets de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ préparés en présence de N-octylfurfurylimine. Les résultats des mesures thermoélectriques ont montré que notre matériau possède un coefficient Seebeck positif, et une conductivité électrique classique pour ce type de composé sous forme de nanopoudre (de l'ordre de 10 S.cm^{-1}). Nos nanoparticules présentent donc un comportement semi-conducteur de type p, avec un facteur de mérite ZT égal à $1,5 \times 10^{-3}$ à 293 K. Ces premiers résultats sont relativement encourageants et nous incitent à poursuivre dans cette direction, c'est-à-dire la synthèse de nano-objets moléculaires bien dispersés et de taille contrôlée, ces derniers étant caractérisés par une faible densité et une non-toxicité des précurseurs.

En conclusion, les deux faits les plus marquants de ce travail concernent, premièrement, l'utilisation d'une molécule amphiphile neutre comme entité permettant de limiter la croissance

d'un conducteur ou d'un supraconducteur moléculaire sous forme de nanoparticules, et, deuxièmement, l'observation, pour la première fois, d'une transition supraconductrice sur objets moléculaires nanométriques. Par ailleurs, l'ouverture vers l'application thermoélectrique aura pu être initiée dans ce travail.

Chapitre IV

Détails expérimentaux

Chapitre IV : Détails expérimentaux

I. Réactifs et solvants.....	119
I.1 Réactifs.....	119
I.2 Solvants.....	119
II. Synthèses.....	119
II.1 Synthèse de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	119
II.2 Synthèse de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	120
III. Synthèses de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en présence de PEG ou de Triton.....	120
IV. Synthèses de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en présence d'octylfurfurylimine.....	121
V. Synthèse des nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6$).....	122
VI. Synthèse des nanoparticules de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$	125

I. Réactifs et solvants

I.1 Réactifs

Tétrathiafulvalène : TTF (C₆H₄S₄), Aldrich (pureté : 97 %), n° CAS 31366-25-3.

Tétraméthyltétrasélénafulvalène : TMTSF (C₁₀H₁₂Se₄), Fluka, n° CAS 55259-49-9.

Bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène : BEDT-TTF (C₁₀H₈S₈), Aldrich (pureté : 98 %), n° CAS 66946-48-3.

Pérylène : Per (C₂₀H₁₂), Fluka (pureté > 99 %), n° CAS 198-55-0.

Perchlorate de tétrabutylammonium : [(n-C₄H₉)₄N]ClO₄ (C₁₆H₃₆ClNO₄), Fluka (pureté > 99 %), n° CAS 1923-70-2.

Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium : [(n-C₄H₉)₄N]PF₆ (C₁₆H₃₆NPF₆), Aldrich (pureté ≥ 99 %), n° CAS 221-472-6.

Cyanure de sodium : NaCN, Aldrich (pureté : 97 %), n° CAS 205-599-4.

Sulfure de carbone : CS₂, Aldrich (pureté ≥ 99 %), n° CAS 200-843-6.

I.2 Solvants

Les solvants ont été distillés sous atmosphère contrôlée d'argon avant utilisation :

Acétonitrile (CH₃CN) sur CaH₂.

Dichlorométhane (CH₂Cl₂) sur CaH₂.

Tétrahydrofurane (C₄H₈O) sur sodium et benzophénone

Ethanol (C₂H₅OH) et éther (C₂H₅)₂O sont utilisés sans purification complémentaire.

II. Synthèses

Toutes les synthèses ont été effectués sous atmosphère d'argon en utilisant la technique de la rampe à vide et les solvants utilisés ont été fraîchement distillés et dégazés.

II.1 Synthèse de [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni(dmit)₂]

Une solution de méthanolate de sodium est préparée en ajoutant 990 mg de sodium (43,08 mmol) à 21 mL de méthanol. Quand le sodium a totalement réagi, 2,5 g de dmit(COPh)₂ (6,24 mmol) sont ajoutés à la solution. Celle-ci devient rouge. Après 15 min, une solution de 710,5 mg de chlorure de nickel (NiCl₂, 6H₂O, 2,99 mmol) dans 150 mL de CH₃OH est transférée par canule

dans la solution rouge précédente. La solution devient violette. A la suite d'une agitation de 30 min, une solution de 2,27 g de bromure de tétrabutylammonium ($[(n-C_4H_9)_4N]Br$, 7,04 mmol) dans 60 mL de CH_3OH est ajoutée goutte à goutte à cette solution. Un précipité vert brillant apparaît immédiatement. Le mélange est agité 20 min, puis placé à $-18\text{ }^\circ C$ pendant 12 h. Après filtration, le solide vert résultant est lavé à l'isopropanol et séché sous vide. Il est recristallisé dans un mélange acétone/isopropanol (1/1). Le rendement de la réaction est 96 %.

Analyses : % exp.(% calc.) : C : 48,70 (48,82) ; H : 7,68 (7,84) ; N 2,99 (3,02)

II.2 Synthèse de $[(n-C_4H_9)_4N][Ni(dmit)_2]$

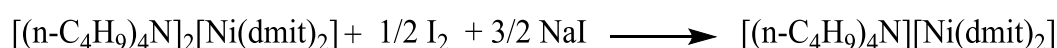


Figure 1 : Réaction de synthèse de $[(n-C_4H_9)_4N][Ni(dmit)_2]$.

Un mélange oxydant I_2/NaI est préparé en ajoutant 130 mg d' I_2 à 230 mg de NaI dans 30 ml d'acétone. Ce mélange est ajouté goutte à goutte à une solution de 1 g de $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Ni(dmit)_2]$ dans 150 ml d'acétone. La solution verte obtenue est concentré à mi-volume, puis 60 ml de CH_3OH sont ajoutés. Une poudre brillante est recueillie par filtration, lavée au méthanol, séchée sous vide, puis recristallisée dans un mélange acétone/isopropanol (1/1). Des aiguilles noires de $[(n-C_4H_9)_4N][Ni(dmit)_2]$ recristallisent qui sont récupérées par filtration.

$m_{exp} = 0,75\text{ g.}$

Rendement = 95 %.

Analyses : % exp. (% calc.) : C : 38,00 (38,00) ; H : 5,20 (5,19) ; N : 2,00 (1,96).

III. Synthèses de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ en présence de PEG ou de Triton

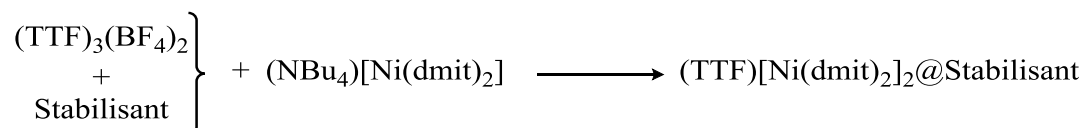


Figure 2 : Réaction de synthèse de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$.

Dans un tube de Schlenk, on introduit 26 mg (0,033 mmol) de $(TTF)_3(BF_4)_2$, le polymère (118 mg de PEG ou 614 mg de triton ; soit 3 éq./ $(TTF)_3(BF_4)_2$) et 1 mL d'acétonitrile. On obtient une suspension rouge-brun qui est maintenue sous agitation durant 2 heures. Dans un second tube de Schlenk, on dissout 46 mg de $[(n-C_4H_9)_4N][Ni(dmit)_2]$ (0,070 mmol) dans 5 mL d'acétone : on obtient alors une solution verte limpide. La suspension de $(TTF)_3(BF_4)_2$ est alors transférée

(rapidement ou goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome) dans la solution de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (ou vice-versa) (avec ou sans agitation). Un précipité noir se forme immédiatement ; le mélange est laissé pendant 17 heures à température ambiante. Après filtration, le solide noir résultant est lavé à l'acétonitrile (10 mL) et séché sous vide durant 4 heures.

Référence	Structurant (en solution avec $((\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2)$)	Equivalent	Type d'ajout	Agitation	Température (°C)	Morph.
BIC/BSF1	PEG	118 mg	A sur B	Non	25	NP-ns
BIC/BSF4			A sur B	Oui	25	Bât
BIC/BSF6			B sur A	Non	25	Bât
BIC/BSF8			B sur A	Oui	25	Bât
BIC/BSF14			A sur B	Non	-50	Bât
BIC/BSF16			A sur B Goutte à goutte	Non	-50	Bât
BIC/BSF2	Triton X	614 mg	A sur B	Non	25	Bât
BIC/BSF5			A sur B	Oui	25	Bât
BIC/BSF7			B sur A	Non	25	Bât
BIC/BSF9			B sur A	Oui	25	Bât
BIC/BSF15			A sur B	Non	-50	Bât
BIC/BSF17			A sur B Goutte à goutte	Non	-50	Bât
BIC/BSF18	Triton X+ HDMIM $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$	307 mg + 294 mg	A sur B	Non	25	Bât
BIC/BSF21	Triton X + HDMIM $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$	307 mg + 587 mg	A sur B	Non	25	Bât

Tableau 1 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$. (Dans tous les cas, le volume total du solvant (acétone + acétonitrile) est de 20 mL) ; A : $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ _stabilisant ; B : $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$; HDMIM⁺ : 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium ; Morph. : morphologie des poudres obtenues : NP-ns : nanoparticules non-sphériques ; Bât : bâtonnets.

IV. Synthèses de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en présence d'octylfurfurylimine

Dans un tube de Schlenk, on introduit 26 mg (0,033 mmol) de $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$, et $3\text{éq}/(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ de structurant (voir Tableau 2), dissous dans l'acétonitrile. On obtient une suspension rouge-brun qui est maintenue sous agitation durant 2 heures. Dans un second tube de Schlenk, on dissout 46 mg de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (0,070 mmol) dans l'acétone (voir Tableau 2), on obtient alors une solution vert limpide. La suspension de $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ est alors transférée

(rapidement ou goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome) dans la solution de [(*n*-C₄H₉)₄N][Ni(dmit)₂] (sans agitation). Un précipité noir se forme immédiatement ; le mélange de réaction change selon les conditions expérimentales (voir Tableau 2). Après filtration, le solide noir résultant est lavé à l'acétonitrile (10 mL) et séché sous vide durant une nuit.

Structurant	Solution A : (TTF) ₃ (BF ₄) ₂ (26 mg) dans acétonitrile	Solution B : (NBu ₄)[Ni(dmit) ₂] (46 mg) dans acétone	Type d'ajout	Temps de réaction	Morph
Oléate de méthyle (48 µL)	6 ml	10 ml	B sur A	1 h	Bâtonnet
(BMIM)[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] (40 µL) + N-octylfurfurylimine (23 µL)	4 ml	10 ml	B sur A	30 min.	Bâtonnet
N-octylfurfurylimine (23 µL)	4 ml	10 ml	B sur A	20 min	Cristaux
N-octylfurfurylimine (23 µL)	20 ml	5 ml	B sur A	24h	NP-ns
N-octylfurfurylimine (24 µL)	5 ml	15 ml	B sur A	1h à 0°C	NP-s

Tableau 2 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de TTF[Ni(dmit)₂]₂.

V. Synthèse des nanoparticules de (TMTSF)₂X (X = ClO₄, PF₆)

Les synthèses de (TMTSF)₂ClO₄ et (TMTSF)₂PF₆ sont réalisées par électrocristallisation. Cette technique est utilisable dans notre cas parce que les composés formés à l'électrode sont suffisamment conducteurs et ne passivent pas celle-ci.

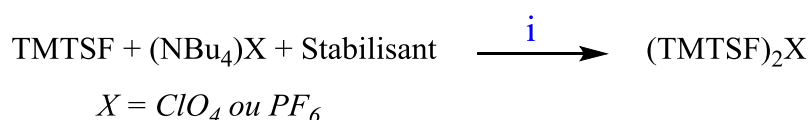


Figure 3. Réaction de synthèse de (TMTSF)₂X.

La cellule d'électrocristallisation (Figure 4) comprend deux compartiments identiques (anodique et cathodique) séparés par une plaque de verre fritté de porosité 3 pour limiter la diffusion des espèces d'un compartiment à l'autre. Les deux compartiments contiennent le solvant choisi et le sel de fond dont la nature et la concentration dépendent de la réaction envisagée. Le comportement anodique contient en plus l'espèce que l'on veut oxyder à l'électrode.

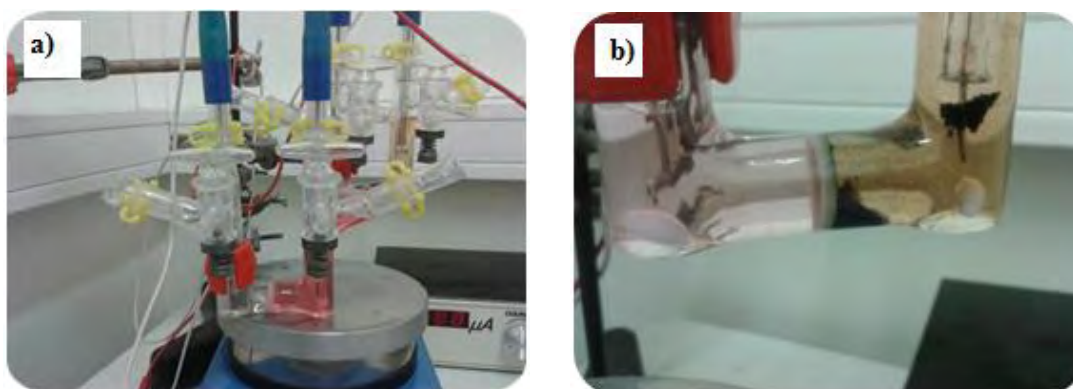


Figure 4 : Cellule d'électrocristallisation (a) : départ de la réaction ; (b) fin de la réaction.

Les électrodes utilisées sont des électrodes de platine. Différentes formes et géométries d'électrodes ont été testées. En effet, la structure de la surface de l'électrode a une influence sur le faciès des cristaux obtenus. On fait subir un traitement chimique à l'électrode avant son utilisation de façon à éliminer les défauts de surface et les impuretés adsorbées. Le traitement chimique consiste à plonger l'électrode dans l'eau régale, puis de la rincer à l'eau distillée.

La voltamétrie cyclique de TMTSF est montrée Figure 5. TMTSF possède 2 vagues d'oxydation monoélectronique correspondant aux couples $\text{TMTSF}^0/\text{TMTSF}^+$ et $\text{TMTSF}^+/\text{TMTSF}^{2+}$. Seule la première oxydation nous intéresse, pour former les espèces TMTSF^+ , qui se combineront avec TMTSF^0 pour former $[(\text{TMTSF})_2]^+$. Comme les électrocristallisations sont effectuées à courant d'intensité constante, il faut travailler pendant un temps déterminé pour éviter d'effectuer la deuxième oxydation.

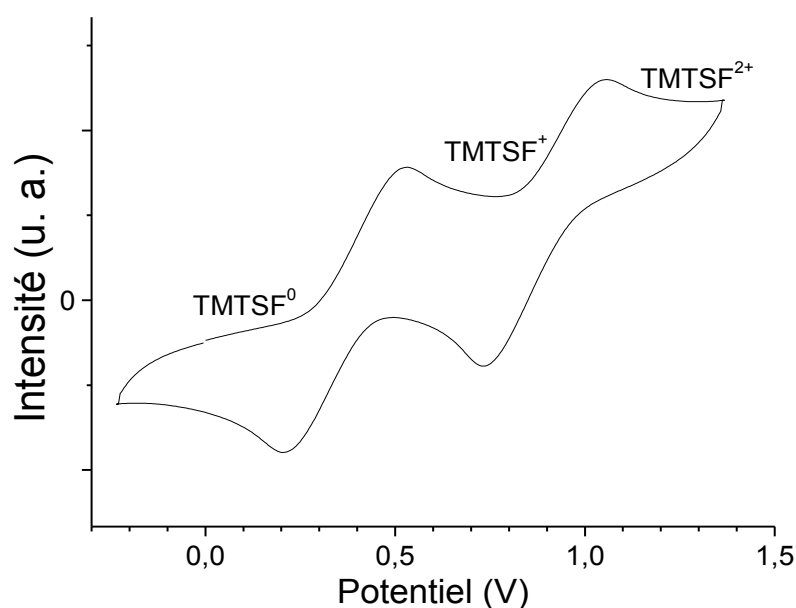


Figure 5 : Voltamétrie cyclique de TMTSF

Pour déterminer la durée de l'électrocristallisation, on utilise la formule de Faraday :

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{n_e \times n \times F}{t} \quad \text{soit } t = \frac{n_e \times n \times F}{I}$$

Avec : n_e : nombre d'électrons échangés ; n : nombre de moles ; F : constante de Faraday et I : intensité du courant.

Dans notre cas, $n_e = 1$. Par ailleurs, n , la quantité de matière en mol de TMTSF est celle donnée dans le tableau 1 divisée par 2. Pour une intensité de 10 μA , on trouve un temps de l'ordre de 2,5 jours. On laisse malgré tout une demi-journée supplémentaire car l'amine limite la diffusion du TMTSF à l'anode.

Dans la cellule d'électrolyse, on introduit, dans le compartiment anodique, TMTSF, la moitié du sel de fond NBu_4X ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6$), le structurant (voir Tableau 3) et 12 mL de THF. Dans le compartiment cathodique, on introduit l'autre moitié du sel de fond et 12 mL de THF. On dispose une électrode de platine dans chaque compartiment. Le compartiment anodique est maintenu sous agitation pendant 2h, jusqu'à la dissolution totale du TMTSF. La solution devient rose vif. On connecte les électrodes à un générateur de courant ($i = 10 \mu\text{A}$). Une poudre microcristalline noire se forme très rapidement sur l'anode. Celle-ci, du fait d'une vigoureuse agitation, se décolle de l'électrode au fur et à mesure de l'oxydation. La solution initialement rose est totalement incolore en fin de réaction tandis que le compartiment cathodique prend une coloration jaune qui indique qu'on a probablement réduit du THF. Après filtration, le solide noir résultant est lavé avec du THF (15 mL) et séché sous vide.

Cas de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$: Rendement : 93 % ; Analyses : % exp. (% calc..) : C : 24,11 (24,12) ; H : 2,4 (2,4) ; Se : 63,60 (63,40)

Cas de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$: Rendement : 85 %

Référence	TMTSF	NBu_4ClO_4	NBu_4ClO_4	Structurant	I (μA)	Durée	Morph.
BIC102	20 mg	76 mg	76 mg	Sans structurant	10 μA	3 jours	Aiguille
BIC25	20 mg	76 mg	76 mg	25 mg Dodécylamine	10 μA	3 jours	NP-ns
BIC64	20 mg	76 mg	76 mg	40 mg Dodécylamine	10 μA	3 jours	NP-ns
BIC53	25 mg	95 mg	95 mg	102 mg Dodécylamine	10 μA	3 jours	Agg.
BIC26	20 mg	76 mg	76 mg	32mg Hexadécylamine	10 μA	3 jours	NP-s
BIC59 (89)	25 mg	96 mg	96 mg	66 mg Hexadécylamine	10 μA	3 jours	NP-s
BIC27	17 mg	65 mg	65 mg	19 μL Octylamine	10 μA	3 jours	-
BIC65	20 mg	76 mg	76 mg	37 μL Octylamine	10 μA	3 jours	-

Référence	TMTSF	NBu ₄ ClO ₄	NBu ₄ ClO ₄	Structurant	I (μA)	Durée	Morph.
BIC61	20 mg	76 mg	76 mg	107μL Oléate de méthyle	10 μA	3 jours	NP-s
BIC28	25 mg	95 mg	95 mg	38 μL N-octylfurfurylimine	10 μA	3 jours	NP-ns
BIC81	4 mg	16 mg	16 mg	6 μL N-octylfurfurylimine	600 μA	4 h	NP-ns
BIC63	20 mg	76 mg	76 mg	50 μL N-octylfurfurylimine	10 μA	3 jours	NP-s
BIC52	25 mg +	95 mg	95 mg	128 μL N-octylfurfurylimine	10 μA	3 jours	NP-ns
BIC88	20 mg	76 mg	76 mg	50 μL 1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)	500 μA	2 h	Agg.
BIC105	15 mg	58 mg	58 mg	28 mg Acide stéarique	30 μA	15 h	NP-s, Agg.
BIC107	20 mg	76 mg	76 mg	38 mg Acide stéarique 32 mg Hexadécylamine	30 μA	15 h	NP-s, Agg.
Référence	TMSTF	NBu ₄ PF ₆	NBu ₄ PF ₆	Structurant	I (μA)	Durée	Morp.
BIC103	20 mg	86 mg	86 mg	Sans structurant	10 μA	3 jours	Cristaux
BIC43	15 mg	65 mg	65 mg	37 μL N-octylfurfurylimine	10 μA	3 jours	Agg.
BIC90	20 mg	86 mg	86 mg	50 μL N-octylfurfurylimine	10 μA	2 jours	Agg.
BIC45	20 mg	86 mg	86 mg	22 μL Octylamine	10 μA	3 jours	Agg.
BIC48	20 mg	86 mg	86 mg	32 mg Hexadécylamine	10 μA	3 jours	Agg.
BIC46	20 mg	86 mg	86 mg	65 μL Oléate de méthyle	10 μA	3 jours	NP-s
BIC68	10 mg	44 mg	44 mg	33μL Oléate de méthyle	300 μA	1 jour	-
BIC47	20 mg	86 mg	86 mg	25 mg Dodécylamine	10 μA	3 jours	Bâtonnets
BIC106	15 mg	63 mg	63 mg	28 mg Acide stéarique	30 μA	15 h	Agg.
BIC108	20 mg	86 mg	85 mg	32 mg Hexadécylamine 38 mg Acide stéarique	30 μA	15 h	Agg.
BIC66	20 mg	86 mg	86 mg	32 mg Hexadécylamine+ 215 μL Oléate de méthyle	30 μA	1 jour	Agg.
BIC67	20 mg	86 mg	86 mg	32 mg Hexadécylamine + 65 μL Oléate de méthyle	300 μA	2h	Agg.

Tableau 3: Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de nanoparticules de (TMTSF)₂ClO₄ et (TMTSF)₂PF₆ en présence de structurant (dans tous les cas le volume est de 24 ml de THF ; Morph. : morphologie des poudres obtenues ; Agg. : agglomérat ; NP-s : nanoparticules sphériques ; NP-ns : nanoparticules non-sphériques.

VI. Synthèse des nanoparticules de (BEDT-TTF)₂I₃

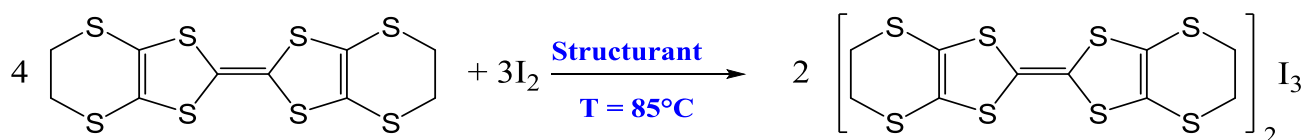


Figure 6 : Réaction de synthèse de (BEDT-TTF)₂I₃.

Dans un ballon bicol, on introduit BEDT-TTF et du THF (pour les proportions introduites, voir le tableau 1 chapitre 3). On obtient une suspension orange claire à laquelle on ajoute le

liquide ionique (IL) ou le surfactant neutre selon les proportions indiquées dans le tableau 1. Le mélange est maintenu sous agitation et mis à reflux à 85°C. Après quelques minutes de reflux, on note la dissolution totale de BEDT-TTF (soit S1). Dans une ampoule de coulée, on dissout l'iode (I₂) dans du THF, on obtient une solution marron. A 85°C, on réalise l'addition goutte à goutte de S2 à S1 sous agitation durant 40 min. Après l'addition, un précipité noir se forme immédiatement. On laisse refroidir le mélange jusqu'à température ambiante. Après refroidissement, on arrête l'agitation et on place le ballon bicol dans un bain de glace pendant 2h. On filtre ensuite le solide obtenu à l'air, puis on le lave avec 10 mL de THF et 10 mL d'éther éthylique. Enfin, on sèche le produit obtenu sous vide primaire pendant 5 h.

Rendement = 97 %.

Le tableau suivant montre les résultats des pourcentages expérimentaux pour BIC97, BIC98 et BIC99 comparé aux pourcentages calculés de C et de H pour la formule (BEDT-TTF)₂I₃.

Référence	Structurant	Pourcentage calculé de C	Pourcentage expérimental de C	Pourcentage calculé de H	Pourcentage expérimental de H
BIC97	N-octylfurfurylimine	20,89	21,00	1,	0,83
BIC98	Hexadécylamine	20,89	20,90	1,08	0,76
BIC99	1-octanamine N-(2-thiénylméthylène)	20,89	20,73	1,08	0,80

Tableau 4: Résultats des analyses élémentaires de BIC97, BIC98 et BIC99.

Chapitre V

Techniques de caractérisation

Chapitre V : Techniques de caractérisation

I. Analyses élémentaires	129
II. Spectroscopie infrarouge.....	129
III. Spectroscopie UV-visible.....	129
IV. Spectroscopie Raman	129
V. Microscopie électronique	130
VI. Microscopie électronique à haute résolution.....	130
VII. Microscopie à force atomique	130
VIII. Couplage AFM/Raman.....	132
IX. Conductivité par AFM	132
X. Conductivité sur poudre	133
XI. Diffraction des rayons X	134
XII. Spectrométrie de photoélectrons (XPS ou ESCA).....	134
XIII. Mesure de la susceptibilité magnétique par la méthode TDO.....	137
XIV. Mesures thermoélectriques.....	138
XIV.1 Mesure d'effet Seebeck	138
XIV.2 Mesure de la diffusivité thermique.....	139
XIV.3 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	140

I. Analyses élémentaires

Le dosage des éléments C, H, N et Se a été effectué par le service des analyses élémentaires du laboratoire sur un appareil Perkin Elmer 2400 série II, par I. Borget et A. Moreau.

II. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer Spectrum GX accessible en libre-service au Laboratoire de Chimie de Coordination. Le produit solide (sous forme de poudre) est dilué dans du KBr puis pressé sous forme de pastille montée dans un porte-échantillon, avant d'être soumis au rayonnement polychromatique IR.

III. Spectroscopie UV-visible

Les mesures sont effectuées sur des solutions préparées par dispersion (aux ultrasons si nécessaire) dans un solvant qui a préalablement servi à calibrer le spectromètre. Les solutions sont transférées dans des cuves en quartz à section carré de 1 cm de côté et placées dans un spectromètre Perkin Elmer Lambda 35 au Laboratoire de Chimie de Coordination.

Les nano-poudres de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ont été étudiées à l'état solide en réflexion. Les nano-poudres de $(\text{TMTSTF})_2\text{ClO}_4$ ont été étudiées en transmission (solubilisées dans l'acétonitrile à une concentration de l'ordre de $0,57 \text{ mmol.L}^{-1}$). Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm.

IV. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été réalisés par C. Routaboul, du service Raman du Laboratoire de Chimie de Coordination. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Horiba-Jobin Yvon LabRAM- HR800 équipé d'un microscope optique (*100) qui permet de focaliser le faisceau incident sur le dépôt. L'aire de la surface analysée est d'environ $1 \mu\text{m}^2$. La source laser He-Ne de longueur d'onde 632,8 nm a une puissance de $1,7 \cdot 10^6 \text{ W.cm}^2$. Le détecteur d'onde est une caméra CDD Andor DU420-OE. Les spectres sont enregistrés à 77 K en focalisant la source laser directement sur le solide déposé sur une plaque de verre.

V. Microscopie électronique

Le service de microscopie électronique est situé au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing de l'Espace Clément Ader. Le microscope utilisé est le JEOL Model JEM 1011 de 100 kV du service commun de microscopie électronique de l'Université Paul Sabatier (TEMSCAN), auquel j'ai pu accéder régulièrement après une formation. Sa résolution théorique est de 4,5 Angströms. L'acquisition numérique des images est faite via une caméra grand angle SIS (Megaview III) placée en haut de colonne. Au préalable, on prépare des grilles de microscopie sur lesquelles on va déposer ensuite le produit à étudier. Ces grilles sont constituées de cuivre sur lequel a été déposé une couche de matière organique (pour favoriser l'adhérence des dépôts) puis une couche de carbone amorphe (20 à 30 nm d'épaisseur) pour assurer la dissipation des charges électrostatiques. Les nanoparticules sont dispersées dans l'éther ou l'acétonitrile puis une goutte de la solution est déposée sur les grilles avec une pipette Pasteur. Les grilles sont mises sous vide secondaire pendant une nuit pour éviter la pollution du microscope lors de l'observation.

VI. Microscopie électronique à haute résolution

Les images ont été réalisées par J. Fraxedas à l'institut Catala de Nanociencia i Nanotecnologia (ICN2). Les images ont été enregistrées avec FEI Tecnai F20 HRTEM fonctionnant à 200 kV. Les poudres de nanoparticules sont dissoutes dans l'acétonitrile passé aux ultrasons, ensuite une goutte de la solution est déposée sur une grille microscopique.

VII. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou microscopies à sonde locale). Les images en trois dimensions sont obtenues par balayage d'une surface à l'aide d'une sonde.

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de côtés et de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique.

L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont : le mode contact ; mode contact intermittent ou mode Tapping ; et mode non contact.

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

Le mode modulation de fréquence a été initialement utilisé avec en moyenne des forces attractives, avec des exemples de résolution atomique. Plus délicat à gérer, il permet contrairement au mode modulation d'amplitude de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation de la fréquence de résonance.

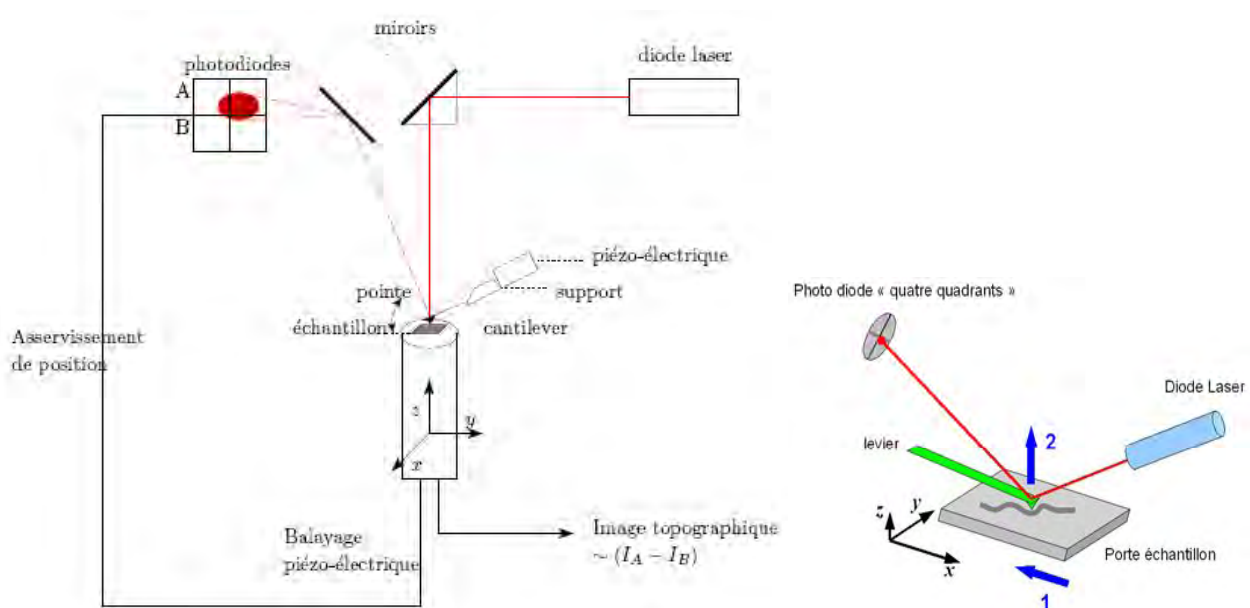


Figure 1 : Schéma de principe du microscope à force atomique

Les observations ont été effectuées sur un microscope du service du Laboratoire de Chimie de Coordination, géré par Marine Tassé. Suite à une formation « microscopie », j'ai pu caractériser mes échantillons par AFM sur un SmartsSPM-1000 de la compagnie AIST-NT. Cet appareil permet d'imager des zones maximales de $100 \times 100 \times 15 \mu\text{m}$ et la taille maximale des échantillons doit être de : $4 \times 5 \times 1,5 \text{ cm}$. La résolution latérale est nanométrique et une résolution verticale d'ordre de \AA .

Les échantillons ont été préparés de la façon suivante : environ 0.5 mg de solide sont dispersés dans 3 ml d'éther éthylique. Deux gouttes de cette suspension sont alors déposées sur une plaque de silicium ou une plaque d'or, ou on peut aussi plonger la plaque dans le tube qui contient le produit dispersés dans l'éther. Après séchage, les dépôts sont étudiés par AFM en mode tapping (oscillations d'amplitude contrôlée de la pointe avec contact). Ce mode de fonctionnement permet de déterminer précisément l'épaisseur des nanoparticules.

VIII. Couplage AFM/Raman

Le dispositif de couplage AFM/Raman est constitué d'un microscope, où vient se positionner la tête de l'AFM. Ce microscope est constitué de deux objectifs qui permettent de focaliser le laser du spectromètre Raman sur la tête de l'AFM.

Les mesures sont réalisées par C. Routaboul (responsable du service spectroscopie Raman et M. Tassé responsable du service microscopie à force atomique au LCC). Le laser du Raman est focalisé sous la pointe de l'AFM. L'imagerie en topographie est dans un premier temps réalisée avec l'AFM à l'aide de pointes commerciales (pointes en silicium, MikroMasch-Séries HQ:NSC15). Dans un second temps, on focalise la pointe sur le nano-objet et on obtient le spectre Raman de la nanoparticule ciblée.

IX. Conductivité par AFM

L'électronique intégrée à l'équipement AFM permet aussi l'acquisition, pendant le balayage de la surface, d'un signal de mesure de courant grâce à un convertisseur (Analog to Digital Converter ADC) à 18 bits. Cette option permet de créer des cartographies de courant sur des échantillons déposés sur substrat conducteur, ainsi que des mesures locales de courbe I-V.

Nous avons effectué des mesures I-V sur nos nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ déposées sur substrat d'or, en utilisant des pointes conductrices en silicium recouvertes par un revêtement en platine. On commence par imager la zone souhaitée, on positionne la pointe

sur l'or pour vérifier que l'on a un bon signal de courant sur l'or (Figure 2), ensuite on positionne la pointe sur notre nanoparticule, on y applique une tension de 2V, et on obtient une réponse en courant.

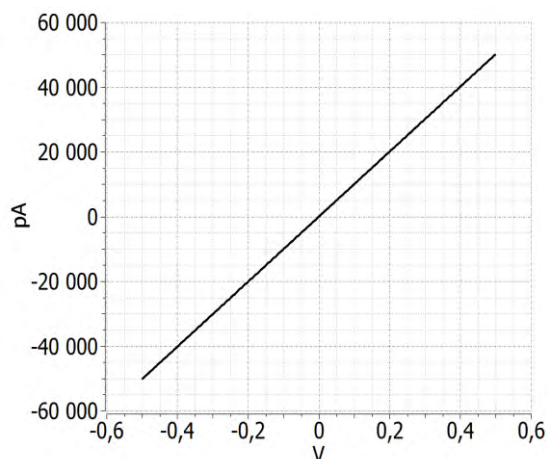


Figure 2 : Courbe I-V mesurée par AFM sur une plaque d'or (référence).

X. Conductivité sur poudre

La presse de conductivité de l'équipe « Molécules et Matériaux » du Laboratoire de Chimie de Coordination est schématisée sur la Figure 3.

Le composé, broyé, est placé dans un cylindre en verre entre deux pistons métalliques. La valeur de la résistance de la pastille est obtenue à l'aide d'un appareil de mesure type multimètre. Les mesures sont effectuées pour des pressions de plus en plus importantes exercées sur la pastille de 1 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur. Le principe de cette technique est d'envoyer un courant I (de l'ordre de 10 mA) dans l'échantillon et de mesurer la différence de potentiel V entre les pointes. Le rapport $\Delta V/I$ donne la résistance R de la poudre. La résistivité ρ et la conductivité σ sont déduites de ce rapport par la formule :

$$\sigma = 1/\rho = 1/R \times l/S$$

Avec l'unité de la conductivité ($S.cm^{-1}$),

- R la résistance de l'échantillon (Ω)
- l l'épaisseur de la pastille (cm)
- S la section de la pastille (cm^2)

La valeur de la résistance obtenue n'est qu'approximative car elle résulte de plusieurs contributions inter et intra granulaires. Toutefois, cette technique nous permet d'obtenir des renseignements préliminaires et rapides sur l'ordre de grandeur de la conductivité du composé.

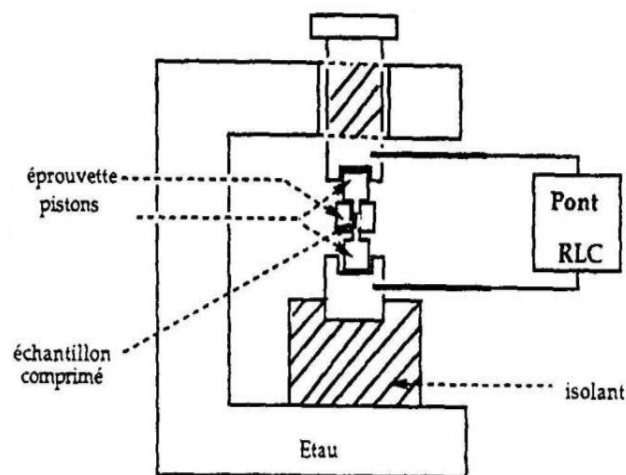


Figure 3 : Presse de conductivité.

XI. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes sur poudre ont été réalisés par Sonia Ladeira du service de Diffraction des Rayons X du LCC. L'appareil utilisé est un Panalytical MPDPro utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre (0,154059 nm). La configuration d'étude est en Bragg-Brentano.

XII. Spectrométrie de photoélectrons (XPS ou ESCA)

La Figure 4 schématise le principe général de l'étude d'une surface par spectroscopie. L'échantillon est soumis à l'action d'un rayonnement primaire constitué de photons, d'électrons, d'ions, de rayons X ou de molécules neutres. L'impact de ce rayonnement sur la surface provoque l'émission d'un rayonnement secondaire constitué lui aussi de photons, d'électrons de molécules ou d'ions.

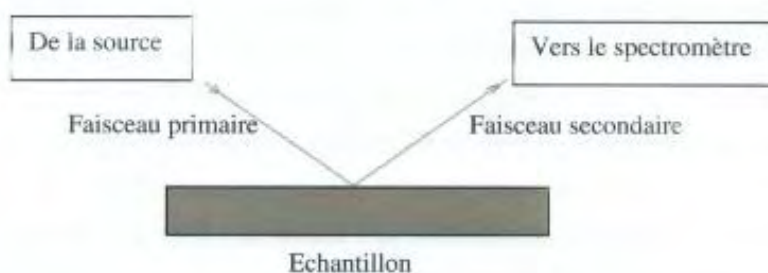


Figure 4 : Principe général de l'étude d'une surface par spectroscopie.

L'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), dénommée également XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface (Figure 5). Elle fut développée vers les années cinquante principalement par K. Siegbahn à Uppsala (Suède) à partir de ses travaux sur les spectromètres nucléaires β , ce qui lui valut d'être récompensé par un prix Nobel de physique en 1981. Dans cette technique, le faisceau primaire est un faisceau de rayons X tandis que le faisceau secondaire est un faisceau de photoélectrons.

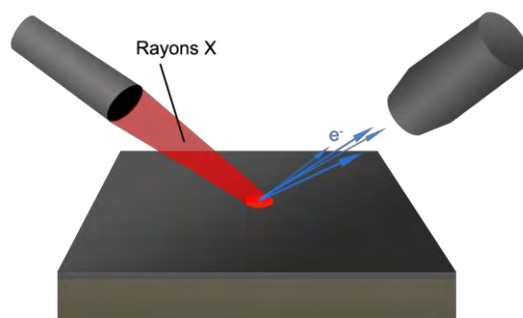


Figure 5 : Faisceau primaire (rayons X) et faisceau secondaire (photoélectrons) en spectroscopie ESCA.

La spécificité de cette technique est l'analyse d'une surface avec une profondeur explorée de l'ordre 10 nm. Cette spécificité résulte du faible parcours moyen des photoélectrons dans les solides. Cette technique présente de nombreux avantages. Elle est applicable à tous les solides, sous toutes leurs formes (massiques, films, poudres), mais aussi aux gaz et aux liquides. Le faisceau X exciteur, par comparaison avec les faisceaux d'électrons ou d'ions mis en œuvre dans les autres techniques d'analyse des surfaces, occasionne des dégradations moins importantes dans les échantillons analysés, ce qui est particulièrement intéressant pour l'analyse des matériaux fragiles tels que les échantillons biologiques, les polymères ou les matériaux moléculaires. Par le déplacement chimique ESCA, cette technique discrimine les formes chimiques des éléments détectés. Les principales limitations de cette technique sont qu'elle ne permet pas la détection de l'hélium et l'hydrogène puisque ces éléments ne disposent pas de niveau de cœur spécifique et qu'elle n'est pas absolue mais relative à un élément pris comme étalon.

➤ Principe

La technique XPS est basée sur l'effet photoélectrique et plus précisément sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue et de l'ordre du KeV (voir Figure 6).

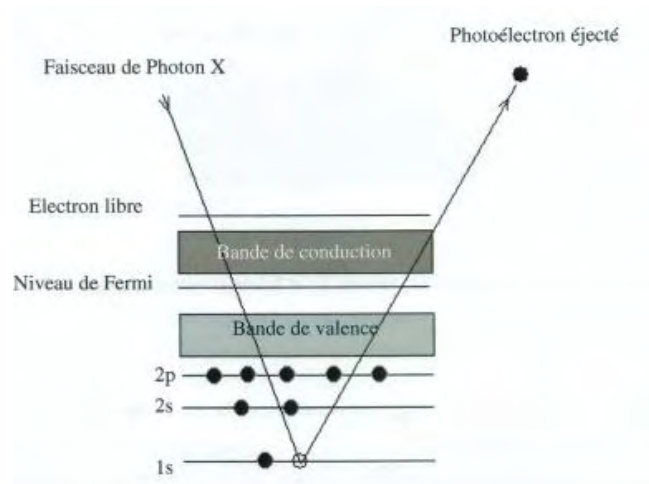


Figure 6 : Schéma du phénomène de photo-émission.

L'énergie cinétique E_c de l'électron émis est mesurée par un spectromètre à électrons. On peut calculer l'énergie de liaison de l'électron E_l à l'aide de l'équation de conservation de l'énergie suivante : $E_l = h\nu - E_c - w$, où w désigne le travail d'extraction du spectromètre. Ce facteur corrige les effets de l'environnement électrostatique dans lequel l'électron est émis et mesuré. Pour déterminer w , on corrigera la position du pic expérimental C1s du carbone par rapport à sa position théorique (186,4 eV).

Le spectre en énergie des photoélectrons comporte des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique de l'échantillon. La détermination de l'intensité ou de l'aire de ces pics permet d'effectuer l'analyse élémentaire quantitative de la surface des solides. La sensibilité de la technique aux toutes premières couches atomiques de la surface est marquée par la présence d'un fond d'électrons secondaires important, provenant des chocs inélastiques des photoélectrons avec les atomes de l'échantillon. Un spectre ESCA à faible résolution et à balayage étendu est à la base de la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon. Généralement, un spectre d'exploration couvre un domaine d'énergie de liaisons de 0 à 1250 eV. Chaque élément possède un ou plusieurs niveaux d'énergies qui conduisent à l'apparition de pics dans cette région. On peut aussi l'observer dans les spectres obtenus à partir de deux sources différentes de rayons X. En effet, la position des pics Auger dans les deux spectres est identique, ce qui n'est pas le cas des pics de photoélectrons. Lorsqu'on travaille à résolution élevée, la position du maximum d'un pic

dépend de l'environnement chimique de l'élément qui lui a donné naissance. La variation du nombre d'électrons de valence de type de liaison auquel il participe influence l'énergie de liaison des électrons du cœur. Par ailleurs, l'énergie de liaison augmente lorsque l'état d'oxydation augmente. Le déplacement chimique peut s'expliquer si l'on admet que l'attraction exercée par le noyau sur les électrons de cœur est diminuée par la présence des électrons extérieurs. Lorsque l'un de ces électrons est absent, la charge effective qui agit sur un électron de cœur augmente, ce qui conduit à une augmentation de l'énergie de liaison. Les spectres XPS sont donc à l'origine, non seulement d'informations quantitatives concernant le type des atomes présents dans l'échantillon, mais aussi d'informations quantitatives sur leur population relative.

Les spectromètres de photoélectrons résultent de l'assemblage de plusieurs composantes qui sont la source, le porte échantillon, l'analyseur, le détecteur et le système de traitement du signal. Il est nécessaire de travailler dans des conditions de vide élevé (10^{-5} – 10^{-10} mbar). La source utilisée est un tube de rayons X équipé d'une cible en magnésium ($MgK\alpha = 1253,6$ eV) et/ou en aluminium ($AlK\alpha = 1486,6$ eV) en raison de l'étroitesse de ces raies (0,8 à 0,9 eV). Rappelons à ce propos qu'une bande passante étroite contribue à augmenter la résolution.

Les spectres XPS ont été effectués à température ambiante avec un analyseur hémisphérique SPECS PHOIBOS 150 à 10 eV. Pour exciter la source, on utilise un rayonnement monochromatique Al- $K\alpha$ (1486,6 eV) à une pression de base de 10^{-9} mbar.

XIII. Mesure de la susceptibilité magnétique par la méthode TDO

La susceptibilité est la qualité d'un matériau qui lui permet de se polariser magnétiquement ou électriquement.

La technique de l'oscillateur à diode tunnel, en anglais Tunnel Diode Oscillator (TDO), permet de mesurer de très faibles variations relatives de la susceptibilité magnétique moyenne d'un matériau. Dans un supraconducteur, on peut alors en déduire les variations relatives de la longueur de pénétration magnétique et ainsi obtenir des informations sur l'amplitude et la topologie du gap supraconducteur.

Le cœur du dispositif est constitué d'un circuit résonant LC , dont les oscillations spontanées sont entretenues par une diode tunnel polarisée dans sa zone de résistance négative. L'échantillon est placé au sein de la bobine. Les variations de susceptibilité magnétique de l'échantillon modifient l'impédance de la bobine, et donc la fréquence de résonance du circuit. Cette technique possède trois avantages majeurs :

- la fréquence est la grandeur physique que l'on sait mesurer avec le plus de précision. Cette technique est donc extrêmement sensible. Actuellement le système est capable de détecter des variations de fréquence de l'ordre de 10^{-9} , ce qui correspond à une précision d'environ 1 Å sur les variations de la longueur de pénétration

- la mesure peut être effectuée à très faible champ magnétique, 1 μ T environ, ce qui est bien inférieur à $\mu_0 H_{c1}$ (0 K) et exclut les phénomènes dus à la dynamique des vortex.

- le gap supraconducteur Δ impose une fréquence de coupure $f_c = \frac{\Delta}{h}$, mais la mesure se fait à basse fréquence $f \approx 10$ MHz $\ll f_c$. La susceptibilité magnétique mesurée peut donc être assimilée à sa valeur à fréquence nulle (DC).

Contrairement aux techniques de mesures en cavité supraconductrices, le TDO ne nécessite pas de facteur de qualité Q élevé. Les valeurs généralement annoncées pour Q sont comprises entre 100 et 1000. Cela explique que les oscillations sont de faible amplitude, et que l'amplitude du champ dans la bobine est de l'ordre du microtesla. Mais il y a un autre avantage à cela : il n'est pas nécessaire de fabriquer le résonateur avec des matériaux supraconducteurs pour obtenir de telles valeurs de Q .

La mesure peut donc aussi être réalisée en présence d'un champ magnétique statique. Cela permet dans certains cas de mesurer H_{c1} , ou d'observer différents effets, par exemple la contribution des impuretés paramagnétiques ou la dépendance de λ en champ.

Dans notre expérience, nous avons mesuré les nanoparticules de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (7,385 mg) à l'intérieur d'une capsule en matière plastique non magnétique, qui a un volume approximatif de 22,51 mm³. Ensuite on place la capsule au sein d'une bobine de 40 spires et d'une longueur d'environ 4,66 mm avec un volume approximatif de 26,73 mm³. Pour obtenir les résultats de 20 à 21 MHz, la fréquence de résonance de 15 MHz a été mélangée à une source locale de fréquences de 5 MHz.

L'expérience a été effectuée à Tallahassee par E. Steven et L. E. Winter, dans un cryostat à dilution, dans lequel les balayages de température ont été effectués entre 35 mK et 1,2 K, avec une gamme de champ entre -2 et +2 T fournie par un aimant supraconducteur.

XIV. Mesures thermoélectriques

XIV.1 Mesure d'effet Seebeck

Les mesures de coefficient Seebeck sont effectuées à l'aide d'une appareil ZEM3 de la marque ULVAC (Figure 7) au Laboratoire de Synthèse et d'Intégration des Nanomatériaux

(LSIN) du LITEN à Grenoble. L'échantillon en forme de cylindre ou de prisme (plot de 3x3 mm pour une hauteur de 7,62 mm, voir Figure 8) est positionné verticalement entre deux électrodes. Le bloc d'électrode inférieur contient un dispositif de chauffage, tandis que l'ensemble du dispositif de mesure est situé dans un four. Le four qui entoure le dispositif de mesure chauffe l'échantillon à une température spécifiée. A cette température, le dispositif de chauffage secondaire dans le bloc d'électrode inférieur crée un gradient de température. Les deux thermocouples mesurent la différence de la température. Un mécanisme unique de contact du thermocouple permet des mesures avec plus de précision de la force électromotrice dE à un fil de chacun des deux thermocouples.

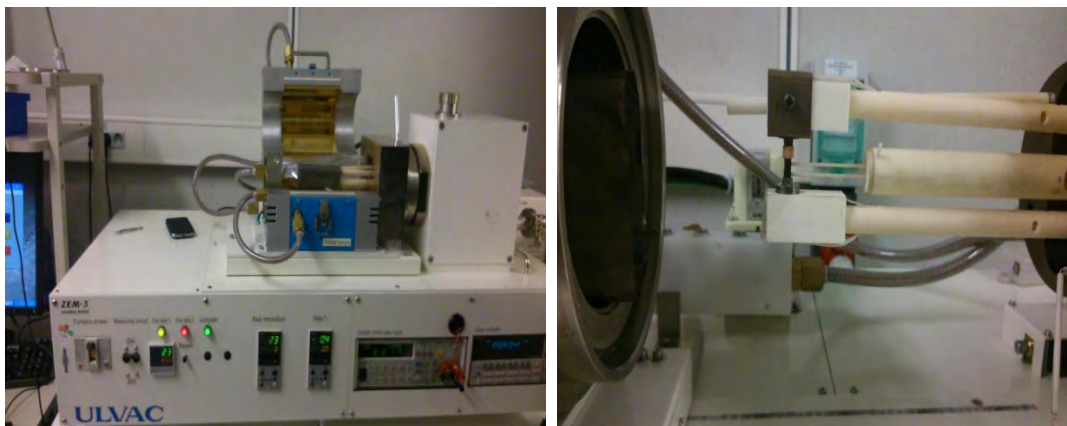


Figure 7 : Appareil ZEM 3 pour la mesure du coefficient Seebeck.

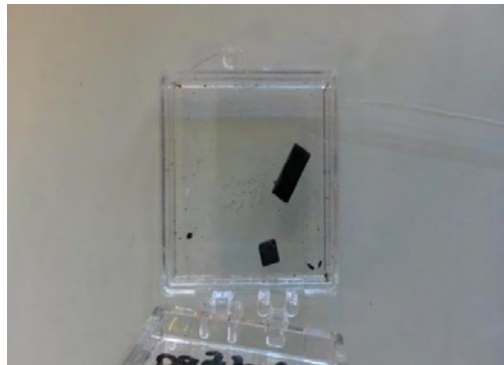


Figure 8 : Barreau utilisé pour les mesures avec une hauteur de 7,62 mm.

XIV.2 Mesure de la diffusivité thermique

Les mesures de la diffusivité thermique sont réalisées à l'aide d'un LFA 447 de NIETZSCH au Laboratoire de Synthèse et d'Intégration des Nanomatériaux (LSIN) du LITEN à Grenoble. Cet appareil permet d'effectuer des mesures de diffusivité et de capacité thermiques pour des échantillons de forme carrée (10×10 mm) et cylindrique (Ø 10 mm). Le système est constitué de

trois éléments principaux : un boîtier principal constitué d'une lampe flash au Xénon à grande puissance, un détecteur infrarouge refroidi par azote liquide et un système de refroidissement.

La température maximale de mesure de cet appareil est 300°C, la gamme de mesure de diffusivité thermique est de 0.01 à 1000 mm²/s, et la gamme de mesure de conductivité thermique est de 0.1 à 2000 W/(m.K).

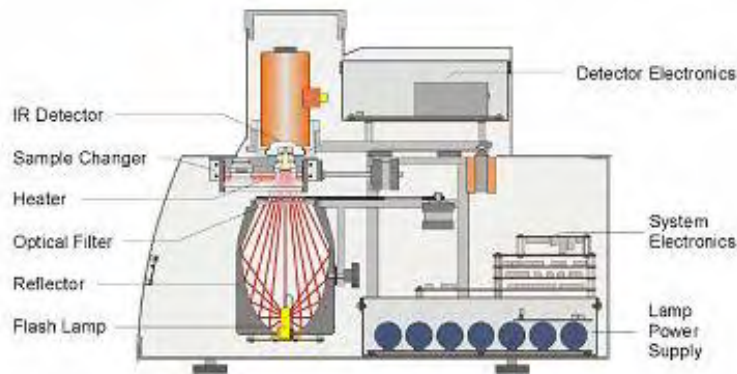


Figure 9 : Composition d'un LFA447 de NIETZSCH

XIV.3 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

De façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée (généralement linéaire) de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée. Cependant on trouvera aussi des études en fonction du temps à température constante ou non. De nombreux domaines de l'analyse sont ainsi couverts : de façon non exhaustive, la calorimétrie, la thermogravimétrie, la dilatométrie...

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (de façon courante DSC Differential Scanning Calorimetry) se rapportent à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur.

Les domaines d'application de la DSC sont donc très variés : mesure de la pureté d'un produit, mesure de la capacité thermique, étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc), étude du polymorphisme, étude des diagrammes de phases binaires et ternaires de produits...

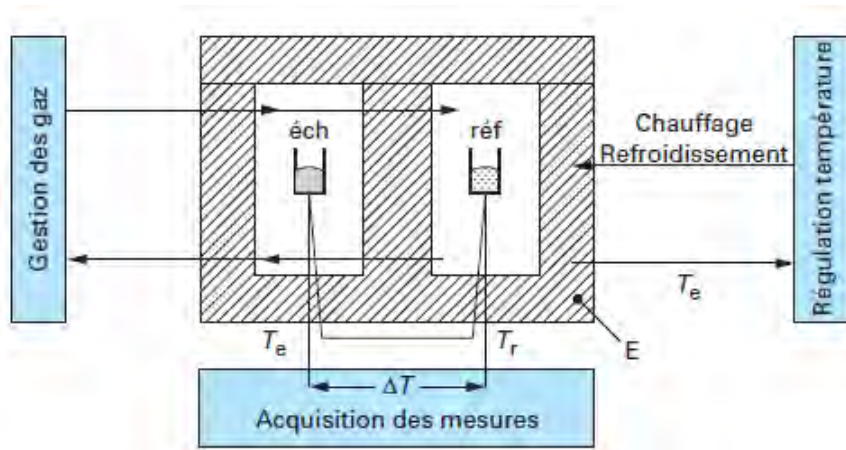


Figure 10 : Montage d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle.

Partie essentielle de l'appareillage, la tête de mesure est constituée de façon schématique d'une enceinte E dans laquelle la température T_E , la plus homogène possible, peut varier de façon programmée (croissante, décroissante, constante et maintenant modulée). Un creuset (ou capsule) fermé ou non selon les cas, contient l'échantillon à étudier. Dans les mesures différentielles, un second creuset contient un corps de référence, inerte thermiquement dans le domaine de température étudié. Enfin, un dispositif (thermocouple, résistance de platine...) permet d'enregistrer les températures T_e et T_r (ou leur différence) en fonction du temps ou de la température du four. L'ensemble du montage doit être parfaitement symétrique pour que l'échantillon et la référence reçoivent la même quantité d'énergie thermique (Figure 10).

Contrairement à l'analyse thermique simple (où l'on mesure la température de l'échantillon en fonction du temps ou de la température), la mesure différentielle permet d'augmenter de façon considérable la sensibilité de la mesure.

Synthesis and characterisation of nanoparticles of molecular conductors and superconductors. Application to thermoelectricity.

ABSTRACT

In this work, we described the preparation of the first nanoparticles of molecule-based superconductors for which the growth has been controlled by the addition of neutral amphiphilic molecules (such as amines, imines, carboxylic acids). Our study focused on Bechgaard salts $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ (TMTSF: tetramethyltetraselenafulvalene, $\text{X} = \text{ClO}_4$ or PF_6) and $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ (BEDT-TTF: bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene). The size, the morphology and the state of dispersion of the nanoparticles have been controlled by the nature and the concentration of the amphiphilic structuring agent. The particles have been characterized by spectroscopic methods (IR, Raman, UV-visible, photoelectron spectroscopy), X-Ray diffraction and microscopy (TEM and AFM). Small particles underwent a transition to a superconducting state, as evidenced by electrical resistivity or magnetic susceptibility measurements. Finally, the thermoelectric power of nano-objects of $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ has been evaluated. Preliminary measurements of the thermoelectric figure of merit (ZT) make them potential candidates for future organic-based thermoelectric generators.

Key-Words: Molecular conductors, Superconductors, Nanoparticles, Neutral amphiphile, Thermoelectricity, BEDT-TTF, TMTSF, DMIT.

UNIVERSITE PAUL SABATIER

Thèse de l'Université, spécialité Chimie Moléculaire

Date de soutenance : 17 Décembre 2015

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de conducteurs et de supraconducteurs moléculaires. Application à la thermoélectricité.

RESUME

Ce travail a concerné la préparation des premières nanoparticules de supraconducteurs moléculaires dont la croissance en solution a pu être contrôlée par l'ajout de molécules amphiphiles neutres (amines, imines, acides carboxyliques). Notre étude s'est principalement focalisée sur les sels de Bechgaard $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ (TMTSF : tétraméthyltétrasélénafulvalène, X = ClO_4 ou PF_6) et sur le dérivé $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ (BEDT-TTF : bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène). La taille, la morphologie et l'état de dispersion des nanoparticules ont été contrôlés par la nature et la concentration du structurant amphiphile. Ces nanoparticules ont été caractérisées par des méthodes spectroscopiques (IR, Raman, UV-visible, spectrométrie de photoélectrons), diffractométriques et microscopiques (microscopie électronique à transmission et AFM). Elles présentent une transition vers un état supraconducteur mise en évidence par des mesures de résistivité électrique ou de susceptibilité magnétique. Finalement, le pouvoir thermoélectrique des nano-objets de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ a été évalué. Des mesures préliminaires de facteur de mérite thermoélectrique (ZT) en font des candidats potentiels pour la réalisation de modules thermoélectriques organiques.

Mots-clés : Conducteurs moléculaires, Supraconducteurs, Nanoparticules, Molécules amphiphiles, Mesures physiques, Thermoélectricité, BEDT-TTF, TMTSF, DMIT