



HAL
open science

**Nanoparticules de supraconducteurs moléculaires de k -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ et de TTF[Ni(dmit) $_2$] $_2$:
synthèse, propriétés vibrationnelles et état
supraconducteur étudiés par spectroscopie Raman**

Marco Revelli Beaumont

► **To cite this version:**

Marco Revelli Beaumont. Nanoparticules de supraconducteurs moléculaires de k -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ et de TTF[Ni(dmit) $_2$] $_2$: synthèse, propriétés vibrationnelles et état supraconducteur étudiés par spectroscopie Raman. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30158 . tel-03160715

HAL Id: tel-03160715

<https://theses.hal.science/tel-03160715>

Submitted on 5 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Marco REVELLI BEAUMONT

Le 14 octobre 2020

Nanoparticules de supraconducteurs moléculaires de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ et de TTF[Ni(dmit)₂]₂ : synthèse, propriétés vibrationnelles et état supraconducteur étudiés par spectroscopie Raman

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Thèse dirigée par

Christophe FAULMANN et Maximilien CAZAYOUS

Jury

M. Jordi Fraxedas, Rapporteur

M. Ricardo Lobo, Rapporteur

Mme Virginie Serin, Examinatrice

Mme Françoise Conan, Examinatrice

M. Dominique de Caro, Invité

M. Christophe Faulmann, Co-directeur de thèse

M. Maximilien Cazayous, Co-directeur de thèse

Remerciements

J'adresse tout d'abord mes remerciements à mes deux rapporteurs de thèse Jordi Fraxedas et Ricardo Lobo pour leur lecture approfondie de mon manuscrit et leurs remarques pertinentes. Je remercie également Virginie Serin et Françoise Conan pour avoir accepté d'être membres de mon jury.

Je remercie tous les membres de l'équipe Molécules et Matériaux à Toulouse de m'avoir accueilli. Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse toulousain Christophe Faulmann pour m'avoir encadré tout au long de ma thèse, de sa disponibilité, et de m'avoir initié à la chimie organique que je connaissais peu. Un grand merci également à Dominique de Caro pour les discussions très enrichissantes que nous avons eu sur la chimie théorique, sa pédagogie et de m'avoir incité à participer au GDR « Matériaux, États Électroniques, Interactions et Couplages non-Conventionnels » qui s'est déroulé à Banyuls-sur-mer. Y participer m'a permis d'avoir un premier contact avec des physiciens du domaine des matériaux fortement corrélés et de basse dimensionnalité. Merci aussi à Lydie Valade pour son aide et pour m'avoir encouragé à participer à la « Caravane de la Chimie » ainsi qu'à des expériences de vulgarisation de chimie grand public à Montpellier. Merci beaucoup à Kane avec qui j'ai partagé le bureau pendant toute ma période à Toulouse : merci pour les longues discussions sur le foot (j'espère que l'équipe de Napoli est dans ton cœur maintenant) et le rap ainsi qu'à ton aide précieuse lors des nombreuses manip que l'on a faites en binôme. Je remercie aussi Marine pour tous les moments partagés ensemble. Merci aussi à Elena et Kasia pour avoir été là. Merci également à tous les footeux du labo pour tous les matchs du mercredi.

J'exprime ma plus grande gratitude à toutes les personnes avec qui j'ai collaboré et qui ont été intéressées par mon travail. Merci à Vincent Ecochard et à Evert Haanappel pour m'avoir permis d'utiliser et de me former sur le Nanosight. Merci à Pascale de Caro de l'équipe de Laboratoire de Chimie Agro-industrielle pour m'avoir permis de faire des mesures de viscosité. Merci à Claude Pasquier, Pascale Senzier, Miguel Monteverde et Hélène Raffy de l'équipe de Corrélations électroniques et hautes pressions du Laboratoire de physique des Solides (LPS) de l'Université Paris-Saclay pour m'avoir accueilli et permis de faire des mesures magnétiques et de transport sur mes

échantillons. Merci à Mathieu Gonidec pour m'avoir accueilli une semaine dans le groupe Molécules et Matériaux Commutables à l'Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) pour faire des essais de synthèse par microfluidique. Merci à Antonio Tejada de l'équipe Lumière ultra brève, spectroscopie d'électrons et cohérence des cristaux électroniques (LUTECE) du LPS pour m'avoir permis de faire des expériences d'ARPES au synchrotron SOLEIL.

Je remercie aussi tous les membres de l'équipe SQUAP à Paris de m'avoir accueilli durant la seconde partie de ma thèse. Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse parisien Maximilien Cazayous pour m'avoir initié à la spectroscopie Raman et avoir accepté d'encadrer ce travail de thèse en co-direction avec le laboratoire de Toulouse. Merci aussi à Alain Sacuto et Yann Gallais pour les nombreuses discussions sur les matériaux organiques. Je remercie aussi tous les doctorants du thésarium 645B, Gaël, Jacko, Ian, Abdallah, Massil, Massine, Chloé, Nicolas, Jean-Côme, Soumaya et Quentin pour tous les bons moments passés ensemble. Un remerciement particulier à Pierre avec qui j'ai passé mes premiers moments de travail et d'amitié au labo.

Un grand merci à toute la clique toulousaine qui a toujours été présente, même à distance, et qui est venue me rendre visite. Merci à Tacos, Yvanovitch, Peppino, Silbaba, Juju, Joulia, Tabernak, Pol l'agneau, le chercheur d'or, Arthaz, Anto, Auré, Ando, le Similissim, Lel, Subleakright, Celmar et Maïwenn. Un merci particulier au Polozaure pour toutes les sessions taff faites ensemble et ses aides graphiques. Merci aussi aux anciens colloqs toulousains Gégette, Amandine pour l'année que l'on a passé ensemble et aussi à Fanny qui est arrivée après moi. Merci aussi à mes parents Paolo et Patrizia, à mon frère Nicolò, à Claudine et Miabi pour leur soutien tout du long de cette aventure. Merci à toute famille italienne pour leur soutien et particulièrement à mon oncle Paolo pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir la chimie à Salerno. Un dernier grand remerciement à toutes les personnes présentes pendant le week-end du gîte post-thèse et toutes celles qui ont participé aux nombreux cadeaux desquels j'ai été gâté.

Table des matières

Préambule	1
Abréviations	3
1 La famille des conducteurs moléculaires	7
1.1 Qu'est-ce qu'un conducteur moléculaire?	7
1.2 Un aperçu historique	10
1.2.1 Première génération : les semiconducteurs organiques	10
1.2.2 Deuxième génération : les conducteurs organiques	11
1.2.3 Troisième génération : les supraconducteurs organiques	14
1.3 La supraconductivité	17
1.3.1 Principales caractéristiques des supraconducteurs	17
1.3.2 Quelques mots sur la théorie BCS	19
1.4 Les complexes à transfert de charge	19
1.4.1 Les prérequis pour obtenir des conducteurs organiques	19
1.4.2 Structure électronique des conducteurs organiques	22
1.4.3 Exemples de structures cristallines des conducteurs organiques .	24
1.5 La nanostructuration des conducteurs moléculaires	26
1.5.1 Motivations et intérêt	26
1.5.2 Films minces et nanos-fils	26
1.5.3 Les nanoparticules	28
2 Synthèses et caractérisations physico-chimiques	33
2.1 Cahier des charges	34
2.1.1 Synthèses	34

2.1.2	Intérêt des structurants pour la nanostructuration	34
2.1.3	Caractérisations physico-chimiques	37
2.2	κ -(ET) ₂ Cu(NCS) ₂	38
2.2.1	Nanostructuration en présence d'acides (méthode one-pot) . . .	38
2.2.2	Nanostructuration en présence de DA (méthode two-pots) . . .	43
2.2.3	Nanostructuration en présence de PEG 400 et de [EMIM][SCN] (électrochimie)	49
2.2.4	Étude MET : effet de radiolyse	52
2.3	TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	55
2.3.1	Nanostructuration en présence de [BMIM][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	55
2.3.2	Nanostructuration en présence de [BMIM][BF ₄] (électrochimie) .	57
2.4	Section expérimentale	60
2.4.1	Réactifs et structurants commerciaux	60
2.4.2	Solvants	60
2.4.3	Synthèses	61
2.5	Conclusion	68
3	La diffusion Raman et son montage expérimental	69
3.1	La diffusion Raman	69
3.1.1	Bref aperçu historique	69
3.1.2	Principe de la méthode	70
3.1.3	Approche classique de la diffusion Raman	71
3.1.4	Approche quantique de la diffusion Raman	74
3.1.5	Tenseur Raman et règles de sélection	77
3.1.6	Signatures Raman de la supraconductivité	79
3.1.7	Les ondes de densités de charge	79
3.2	Le dispositif expérimental	81
3.2.1	Laser	81
3.2.2	Le chemin optique	82
3.2.3	Spectromètre	84
3.2.4	Cryogénie	85
3.2.5	Traitement et analyse des données	87

4	κ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂	89
4.1	Description du composé	89
4.2	Diagramme de phase	90
4.2.1	La phase supraconductrice T _c	91
4.2.2	Le liquide de Fermi	92
4.2.3	Des anomalies à T _{coh}	93
4.2.4	La transition d'ordre-désordre T _g	95
4.2.5	Le régime de mauvais métal T _{max}	95
4.2.6	Résumé des différentes transitions de κ -(ET) ₂ Cu(NCS) ₂	96
4.3	Mesures Raman	96
4.3.1	Attribution des modes haute énergie	97
4.3.2	Dépendance en température des phonons intermoléculaires	102
4.3.3	Résumé sur l'étude des phonons intramoléculaires et intermoléculaires	110
4.3.4	Étude de la supraconductivité dans le monocristal	111
4.4	Mesures de transport	113
4.4.1	Mesures magnétiques	113
4.4.2	Mesures de résistivité	117
4.5	Conclusion	123
5	TTF[Ni(dmit)₂]₂	125
5.1	Description du composé	125
5.2	Étude des phonons	128
5.2.1	Attribution des modes à haute énergie	128
5.2.2	Modes basse énergie	131
5.2.3	Signature phononique de la transition vers un état ODC	132
5.3	Signature Raman du gap de l'ODC	135
5.3.1	Le Bulk	135
5.3.2	Les Nanoparticules	139
5.4	Conclusion	141
	Conclusions et perspectives	143
	Bibliographie	147

Abstract	157
Résumé	158

Préambule

Cette thèse se déroule dans le cadre d'une co-direction entre deux équipes : l'équipe Molécules et Matériaux du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC-CNRS, UPR 8241) associée à l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier et l'équipe de Spectroscopie de QUasi-Particules (SQUAP) du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ - UMR 7162) de l'Université de Paris. Cette thèse est financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche et de l'Innovation.

L'équipe Molécules et Matériaux est spécialisée dans la synthèse et l'étude de nanoparticules (NPs) de (supra)conducteurs organiques. L'équipe SQUAP s'intéresse aux excitations (phonons, électrons, magnons, ...) et leurs couplages dans les systèmes de basse dimensionnalité et/ou à fortes corrélations électroniques grâce à la spectroscopie Raman.

L'objectif de cette thèse est de synthétiser des nanoparticules (NPs) de deux supraconducteurs organiques κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et TTF[Ni(dmit)₂]₂ (BEDT-TTF : bis(éthylènedithio) tetrathiafulvalène, abrégé par ET ; TTF : tétrathiafulvalène et dmit est le ligand 1,3-dithio-2-thione-4,5-dithiolato) et d'étudier leurs propriétés physiques par spectroscopie Raman. Des mesures complémentaires de transport sur κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ont été réalisées au sein de l'équipe Corrélations électroniques et Hautes Pressions du Laboratoire de Physique des Solides (LPS - UMR 8502).

Ces deux composés ont été étudiés sous forme de monocristal depuis le début des années 1980 mais l'étude de leurs propriétés sous forme de NPs n'a été que peu abordée.

Une des motivations de ce travail de recherche est d'étudier les effets de réduction de taille sur les propriétés physiques de ces matériaux. Par exemple, est-ce que la température critique d'un matériau organique supraconducteur est modifiée quand celui-ci est sous forme de NPs? Est-ce que de nouvelles transitions apparaissent ou disparaissent dans le diagramme de phase? Ou bien sont-elles exaltées?

Une seconde motivation à la nanostructuration de ces composés est leurs potentielles applications industrielles. Les conducteurs moléculaires sont attrayants en raison des variations chimiques possibles que l'on peut y apporter (*i.e.* en changeant la nature des atomes et/ou des substituants) et de leur faible densité. Contrairement aux NPs,

les composés moléculaires massifs hautement conducteurs sont fragiles. Il est difficile d'en produire en grande quantité et ils sont difficilement dispersables dans un solvant ou incorporables dans des matrices polymères.

Ce travail de thèse est à l'interface entre la physique et la chimie. Cette thèse s'articule ainsi autour de deux grands axes : la synthèse de NPs de supraconducteurs organiques et leurs caractérisations physiques. Généralement, ce travail est divisé en deux parties : un groupe de recherche se penche sur la synthèse des matériaux et un second groupe sur leurs caractérisations. Cette répartition du travail est pratique car chacun des deux groupes est spécialisé dans son domaine de compétences. Cependant, quand on peut suivre l'évolution d'un projet, depuis sa fabrication jusqu'à l'étude détaillée de ses propriétés, cela donne une vision plus globale et plus juste du projet. C'est là l'intérêt de travailler dans l'interdisciplinarité. De plus, de nouvelles idées peuvent émerger grâce à différentes visions sur le sujet.

Dans le chapitre 1 de cette thèse nous ferons une étude bibliographique des conducteurs moléculaires sous leur forme massive, puis des travaux menés sur ces derniers sous forme de NPs. Nous nous concentrerons principalement sur κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et TTF[Ni(dmit)₂]₂.

Des protocoles de synthèse de NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et de TTF[Ni(dmit)₂]₂ existent. Toutefois, ils ne donnent pas des résultats totalement reproductibles. L'influence des structurants ou encore des différents paramètres des synthèses (comme la température, la concentration des réactifs, le type de synthèse, ...) sur la taille des NPs n'est pas bien comprise. Un des objectifs sera de donc synthétiser des NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et de TTF[Ni(dmit)₂]₂ présentant la distribution en taille la plus étroite, la plus grande homogénéité (absence de microcristaux), pureté et reproductibilité. Nous essaierons également d'obtenir des NPs de différentes tailles. Cela sera le propos du chapitre 2.

Le chapitre 3 décrira le montage expérimental et la technique de spectroscopie Raman. Le chapitre 4 sera consacré aux propriétés vibrationnelles et de transport des NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂. Pour finir, la réponse optique de NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ sera traitée dans le chapitre 5.

Abréviations

(A) : Molécule acceptrice d'électrons

ACN : Acétonitrile

ACO : Acétone

AFM : Atomic Force Microscope, *i.e.* Microscope à Force Atomique

BC : Bande de Conduction

BCS : BCS est l'acronyme de Bardeen, Cooper et Schrieffer, auteurs de l'article [1] qui établit un modèle microscopique de la supraconductivité basé sur les interactions électron-phonon. Leur théorie décrit les supraconducteurs dits conventionnels, qu'on appelle parfois supraconducteurs BCS.

BEDT-TTF : Bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène

BMIM : 1-butyl-3-méthylimidazolium

bulk : Massif ou monocristal. Tout au long de cette thèse, le mot anglais « bulk » sera aussi employé pour se référer au monocristal du matériau en question.

BV : Bande de Valence

CCD : Charge Coupled Device

CDW : Charge Density Wave

CHN : Analyses élémentaires CHN

CVD : Chemical Vapor Deposition, *i.e.* Dépôt Chimique en Phase Vapeur

(D) : Molécule donneuse d'électrons

DA : Acide dodécanoïque

DDA : Acide dodécanedioïque

DELO : Diodes ÉlectroLuminescentes Organiques

DMFT : Dynamical Mean Field Theory, *i.e.* Théorie du Champ Moyen Dynamique

dmit : 1,3-dithio-2-thione-4,5-dithiolato

DOS : Density of states, *i.e.* densité d'états électroniques

- E_A** : Affinité Électronique
- E_{redox}** : Potentiel d'oxydoréduction
- ECS** : Électrode au Calomel Saturée en chlorure de potassium
- EDS** : Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy
- EMIM** : 1-éthyl-3-méthylimidazolium
- FC** : Field Cooling
- FET** : Field-Effect Transistor
- FWHM** : Full Width at Half Maximum, *i.e.* la largeur à mi-hauteur
- HMIM** : 1-hexyl-3-méthylimidazolium
- HMTTF** : Hexaméthyltétrathiafulvalène
- HMTSF** : Hexaméthyltétrasélénafulvalène
- HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital
- HRTEM** : High Resolution Transmission Electron Microscope
- I_p** : Potentiel d'ionisation
- IPES** : Inverse PhotoEmission Spectroscopy, *i.e.* Spectroscopie de photoémission inverse
- IR** : Infrarouge
- KCP** : $K_2Pt(CN)_4Br_{0,33} \cdot 2H_2O$
- LI** : Liquide Ionique
- LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- MEB** : Microscope Électronique à Balayage
- MET** : Microscope Électronique en Transmission
- NPs** : Nanoparticules
- ODC** : Onde de Densité de Charge
- OMIM** : 1-octyl-3-méthylimidazolium
- PEG 400** : Poly(éthylène)glycol de masse moléculaire moyenne 400 g.mol⁻¹
- Per** : Pérylène
- PES** : PhotoEmission Spectroscopy, *i.e.* Spectroscopie de photoémission
- PPMS** : Physical Property Measurement System
- PVD** : Physical Vapor Deposition, *i.e.* Dépôt Physique en Phase Vapeur
- RX** : Rayons X
- SAXS** : Small Angle X-ray Scattering

T_A : Température ambiante (25 °C)

T_c : Température critique

TC : Transfert de Charge

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

THF : Tétrahydrofurane

TMPD : Tétraméthylparaphénylènediamine

TMTSF : Tétraméthyltétrasélenafulvalène

TTF : Tétrathiafulvalène

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

WAXS : Wide Angle X-ray Scattering

ZFC : Zero-Field Cooling

Chapitre 1

La famille des conducteurs moléculaires

Ce chapitre est consacré à la description des conducteurs moléculaires. Nous commencerons par en donner une première définition générale. Puis, à travers une approche historique, les trois générations de conducteurs moléculaires seront abordées, à savoir les semiconducteurs organiques, les conducteurs organiques et les supraconducteurs organiques.

Nous nous pencherons ensuite plus en détail sur les principaux prérequis afin d'obtenir des conducteurs moléculaires et sur des exemples d'arrangements moléculaires au sein de ces derniers.

Après avoir défini et discuté des propriétés de ces matériaux sous forme de monocristaux nous parlerons de la nanostructuration de ces derniers en tant que films minces, nanofils et NPs. Nous nous concentrerons sur l'état de l'art à propos de la synthèse de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et de TTF[Ni(dmit)₂]₂.

1.1 Qu'est-ce qu'un conducteur moléculaire ?

Les premiers matériaux conducteurs qui viennent à l'esprit, sont le cuivre (qui est présent dans les fils électriques de tous nos appareils électroniques), le silicium (présent dans les diodes, transistors, ...) ou encore l'or et l'argent. Ils font partie de la famille des métaux et des métalloïdes.

Les matériaux organiques quant à eux, sont généralement considérés comme des isolants électriques. Il en existe des naturels tels que le bois, la terre, le liège et des synthétiques comme le caoutchouc, le polystyrène et les matières plastiques. Cependant, il existe aussi une multitude de matériaux organiques naturels ou synthétiques qui conduisent l'électricité : ce sont les conducteurs moléculaires.

A température ambiante ($T_A \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$), les bons conducteurs sont les métaux et leurs alliages qui ont des valeurs de conductivité comprises entre 10^2 et 10^6 S.cm^{-1} alors que les isolants ont des valeurs de conductivité comprises entre 10^{-16} et $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. Les semiconducteurs sont des matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants.

La conductivité des semiconducteurs, comme celle des métaux et des isolants est décrite dans les solides par la théorie des bandes (**Fig. 1.1**). Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement bandes permises. Ces dernières sont séparées par d'autres bandes, appelées bandes interdites.

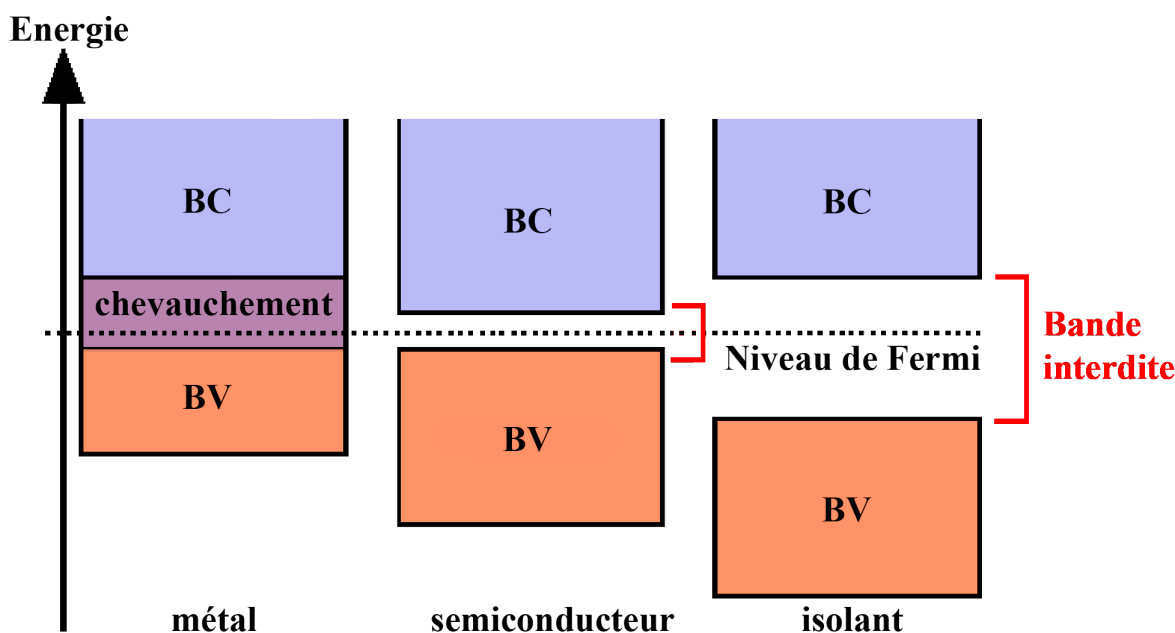


Fig. 1.1 – Schéma théorique établi selon la théorie des bandes de la position respective de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC) pour un métal, un semiconducteur et un isolant.

La dernière bande complètement ou partiellement remplie est appelée bande de valence (BV), la bande d'énergie permise suivante est appelée bande de conduction (BC).

La BV est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La BC, quant à elle, est soit vide, soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. C'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

Dans les métaux, la BC et la BV se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la BV à la BC et circuler dans tout le solide.

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court

« gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de ce gap, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Dans un isolant, cette valeur est si grande (aux alentours de 6 eV pour le diamant) que les électrons ne peuvent pas passer de la BV à la BC : les électrons ne circulent pas dans le solide.

Dans les semiconducteurs, cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si l'on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la BV à la BC, et de circuler dans le matériau. L'énergie correspondant à l'état occupé le plus élevé à 0 K est appelée niveau de Fermi E_F .

Dans les matériaux moléculaires, la conductivité est décrite par la théorie des orbitales moléculaires. Chaque molécule au sein de la maille cristallographique possède une bande appelée HOMO¹ (*Highest Occupied Molecular Orbital*, qui est l'équivalent de la BV) et une bande appelée LUMO² (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, qui est l'équivalent de la BC). La structure électronique des conducteurs organiques sera abordée en détail dans la section **1.4.2**.

Depuis les années 1950, beaucoup d'efforts ont été fournis afin de synthétiser de nouveaux conducteurs moléculaires. Les premiers à avoir été découverts sont les semi-conducteurs organiques formant la première génération de la famille des conducteurs moléculaires. Les matériaux organiques hautement conducteurs, également appelés métaux synthétiques, ont suivi et font partie de la deuxième génération. Enfin, des matériaux organiques supraconducteurs ont vu le jour. Ils appartiennent à la troisième génération. La **Fig. 1.2** montre les principaux conducteurs moléculaires de chaque génération.

La recherche dans le domaine des conducteurs organiques est très vaste. L'intérêt qui y est porté est à la fois lié à des applications industrielles mais aussi à la compréhension de la physique des conducteurs de basse dimensionnalité : monodimensionnel (1-D) et bidimensionnel (2-D).

Dans ce qui suit, nous décrirons les trois générations de conducteurs moléculaires à travers une approche historique.

1. Orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron.
2. Orbitale moléculaire la plus basse en énergie non occupée par un électron.

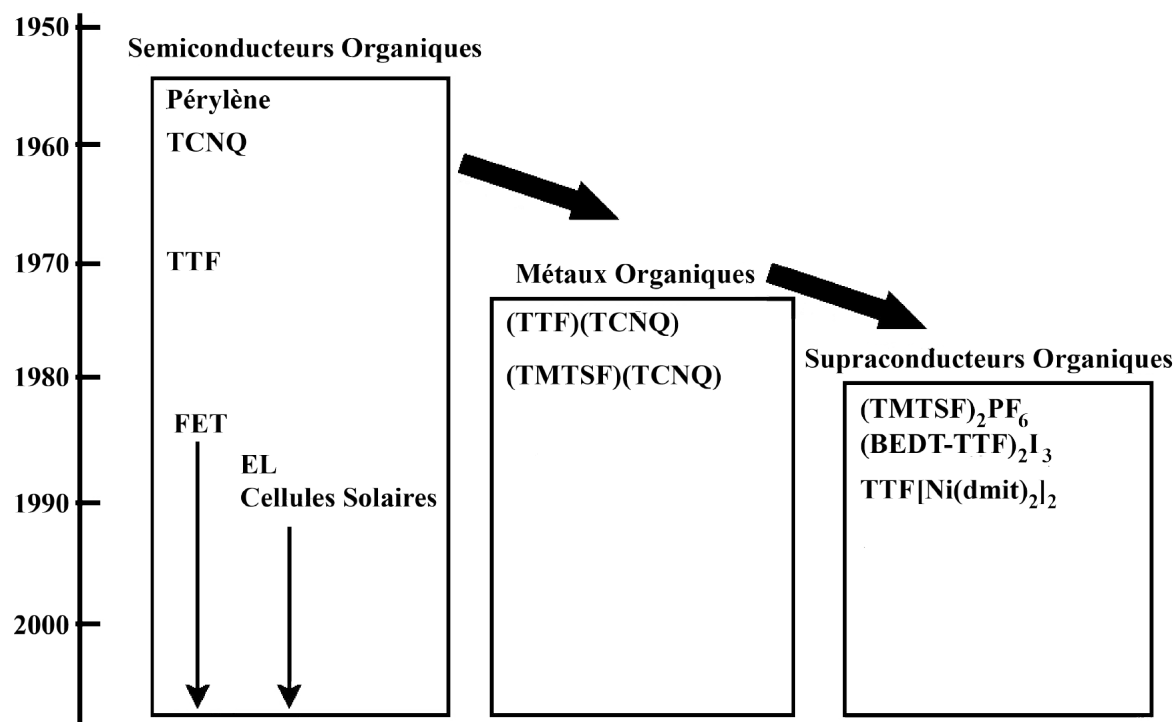


Fig. 1.2 – Les conducteurs organiques appartenant aux différentes générations et leur évolution historique. [2] Les structures chimiques de quelques unes de ces molécules sont représentées dans la **Fig. 1.13**.

1.2 Un aperçu historique

1.2.1 Première génération : les semiconducteurs organiques

Le concept de métal synthétique fut élaboré pour la première fois en 1911, par *McCoy et Moore* [3] lorsqu'ils proposèrent « de préparer des substances métalliques composites à partir d'éléments constitutifs non métalliques ».

Au début du XX^{ème} siècle, de nombreux travaux sur la photoconductivité³ de l'anthracène (**Fig. 1.3 (a)**) ont été menés [4-6]. Plus tard, la photoconductivité des semiconducteurs organiques trouva une application à l'électrophotographie, connue sous le nom de procédé Xerox⁴.

C'est après la seconde guerre mondiale que plusieurs groupes de recherche [7, 8] commencèrent à étudier de manière intensive les propriétés conductrices des phtalocyanines (**Fig. 1.3 (b)**) [9]. Les phtalocyanines ont beaucoup été étudiées en raison de leurs similitudes avec les porphyrines (**Fig. 1.3 (c)**) [10]. Ces dernières sont présentes dans de nombreux systèmes biologiques tels que l'hémoglobine (impliquées dans le

3. La photoconductivité est l'étude de la résistance électrique d'un corps soumis à un rayonnement électromagnétique.

4. Procédé d'impression utilisé pour la photocopie et l'impression laser.

transport du dioxygène) et la chlorophylle (occupant un rôle central dans le processus de la photosynthèse). Les phtalocyanines ont trouvé des applications pour les panneaux solaires [11], les diodes électroluminescentes organiques (DELO) [12] ou encore en médecine [13].

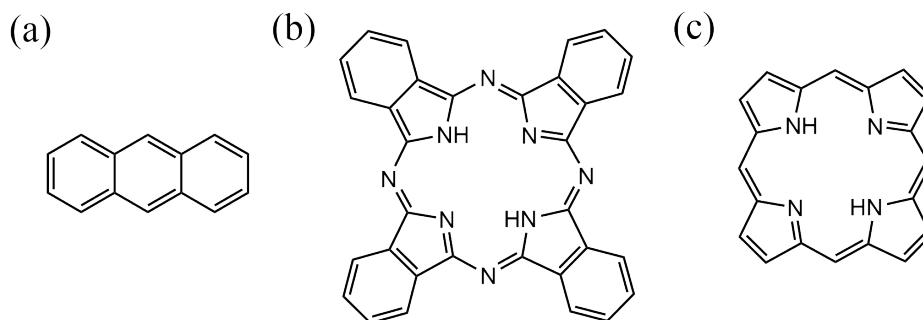


Fig. 1.3 – Molécules d'anthracène (a), de phtalocyanine (b) et de porphyrine (c).

Depuis 1950, beaucoup de recherches ont été menées sur la conduction des semi-conducteurs organiques, notamment dans les composés aromatiques, les colorants et des matériaux plus complexes ayant des intérêts biomédicaux [9].

De nos jours, les applications pratiques sont basées sur des semi-conducteurs organiques plutôt que sur des matériaux hautement conducteurs. Les polymères conducteurs ont déjà trouvé des applications industrielles à grande échelle pour les condensateurs et les batteries [14, 15]. Les recherches récentes sont consacrées à des dispositifs électroniques tels que les DELO, les transistors organiques à effet de champ (*Field-effect transistor* ou FET) et les cellules solaires [16-18]. L'étude de ces dispositifs électroniques a commencé dans les années 1980 [19, 20] et s'est développée de plus en plus au cours de ces dernières décennies. Elle a fini par devenir un domaine de recherche à part entière, en électronique moléculaire.

1.2.2 Deuxième génération : les conducteurs organiques

C'est en 1954, que fut obtenu par *Akamatu et al.* le premier conducteur moléculaire [21] par oxydation du pérylène (de formule $C_{20}H_{12}$, abrégé par Per) (**Fig. 1.4**) avec du brome. Le pérylène est un hydrocarbure⁵ aromatique⁶ composé de cinq cycles de benzène. La conductivité électrique de $(Per)Br_x$ ($x = 3$ ou 4) est de l'ordre de 500 S.cm^{-1} (à titre de comparaison celle de l'or est de $44.10^4 \text{ S.cm}^{-1}$). Cependant, le sel

5. Composé organique composé exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

6. Molécules dont les atomes forment des structures cycliques et planes particulièrement stables. Le terme « aromatique », introduit par August Wilhelm von Hofmann en 1855, fait référence au fait que ces composés peuvent avoir une odeur forte contrairement aux hydrocarbures saturés bien qu'on sache aujourd'hui qu'il n'existe pas de relation directe entre les propriétés olfactives et l'aromaticité chimique.

conducteur synthétisé était relativement instable à l'air et sa conductivité réduite de plus de trois cent fois après un mois.

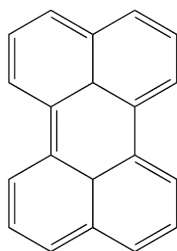


Fig. 1.4 – Molécule de pérylène.

Il s'agit du premier sel à transfert de charge (TC). Les composés à TC sont généralement constitués de deux types de molécules : une molécule donneuse d'électrons (D) et une molécule acceptrice d'électrons (A).

Il fallut attendre la découverte de molécules donneuses et acceptrices plus fortes avant de parvenir à synthétiser des sels à transfert de charge plus stables. En 1960, le premier accepteur fort fut synthétisé : le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) (**Fig. 1.5 (a)**) [22]. En 1970, fut trouvée une molécule donneuse forte : le tétrathiafulvalène (TTF) (**Fig. 1.5 (a)**) [23, 24]. Deux ans plus tard était découvert le composé $[\text{TTF}^+]\text{Cl}^-$ qui présente une conductivité relativement élevée ($\sigma_{300\text{K}} \sim 0,2 \text{ S.cm}^{-1}$).

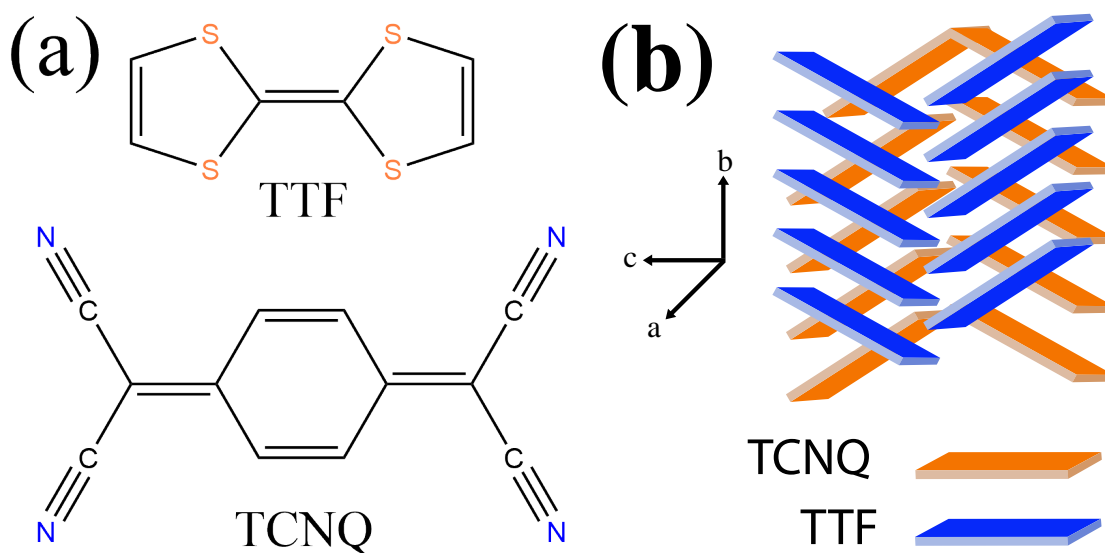


Fig. 1.5 – Molécules de TTF et de TNCQ (a) et la structure de $(\text{TTF})(\text{TCNQ})$ (b).

Cependant, c'est la combinaison de TTF et de TCNQ qui fut un tournant dans la recherche des conducteurs organiques avec la découverte de $(\text{TTF})(\text{TCNQ})$ en 1973 par Coleman *et al.* [25]. Il s'agit du premier métal purement organique. Ce dernier est monodimensionnel et cristallise sous forme d'aiguille. Les entités TTF et TCNQ

s'empilent en colonnes ségréguées selon la direction b , qui est l'axe de croissance du cristal (**Fig. 1.5 (b)**).

(TTF)(TCNQ) présente une haute conductivité à température ambiante de 600 S.cm^{-1} selon l'axe b et maintient un comportement métallique jusqu'à 53 K , température à laquelle a lieu une transition de phase isolante, appelée transition de Peierls (voir la section **3.1.7**), typique des conducteurs 1D. Suivant les deux autres directions (a et c) la conductivité est beaucoup plus faible (respectivement 10^{-3} et 1 S.cm^{-1}) reflétant ainsi le caractère anisotrope très marqué de ce composé. Ce fut une grande avancée dans le domaine des conducteurs organiques car les meilleurs conducteurs ne gardaient leur comportement métallique que jusqu'à 200 K .

Les semiconducteurs organiques et métaux synthétiques synthétisés jusque-là sont généralement constitués de molécules aromatiques. Dans le cristal, à cause de leur forme plane, ces molécules s'empilent « comme des assiettes ». Cet arrangement en colonnes implique un recouvrement des orbitales π important le long des colonnes et une forte délocalisation des électrons le long de celles-ci. La conduction est donc plus importante le long des colonnes que dans les autres directions. Ces matériaux organiques sont tous des conducteurs mono-dimensionnels (1-D).

Les composés organiques ne sont évidemment pas les seuls composés quasi-1D conducteurs. Pour être complet, il faut citer trois grandes classes de composés inorganiques quasi-unidimensionnels :

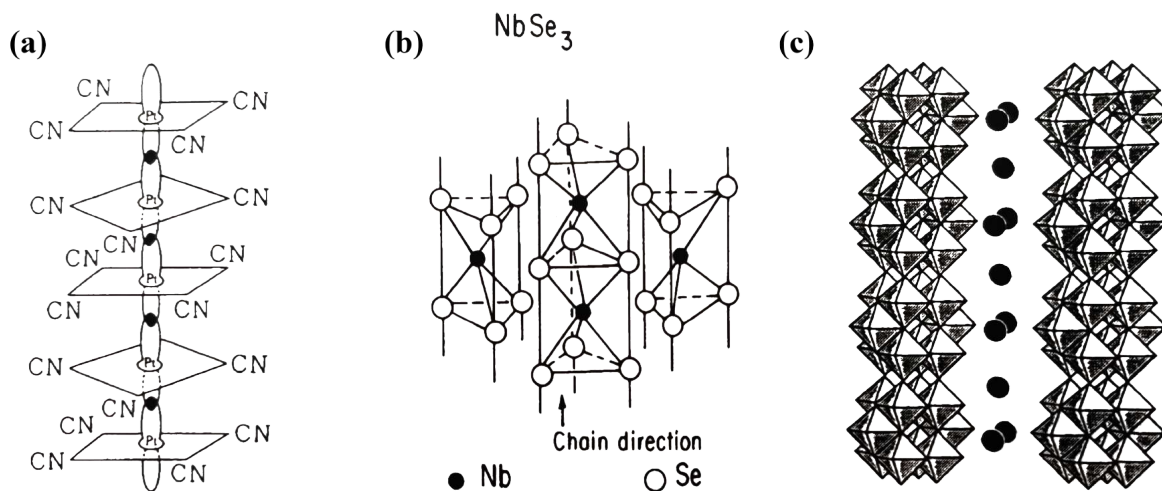


Fig. 1.6 – Composés inorganiques quasi-unidimensionnels. (a) KCP, (b) NbSe_3 , (c) $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ [26].

- Les composés à chaînes de platine. Ces composés sont constitués de chaînes d'atomes de platine dont les orbitales d se recouvrent fortement. Le plus fameux est $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,33}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, appelé aussi KCP ou sel de Krogmann (**Fig. 1.6 (a)**).

- Les chalcogénures de métaux de transition. Les métaux de transition tels que $\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta combinés avec le soufre ou le sélénium ($\text{X} = \text{S}$ ou Se) forment des

assemblages linéaires de prismes MX_6 (**Fig. 1.6 (b)**).

- Les bronzes de métaux de transition. Ce nom désigne certaines phases d'oxydes de métaux de transition. Par exemple $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ est fait d'empilements d'octaèdres MoO_6 assemblés en chaînes séparées par des ions K^+ (**Fig. 1.6 (c)**).

Tous ces composés sont de bons conducteurs très anisotropes mais présentent des transitions de phase métal-isolant similairement à $(\text{TTF})(\text{TCNQ})$.

Afin d'augmenter le recouvrement des orbitales π et espérer avoir une conduction qui puisse se faire dans le plan (2-D) ou bien selon toutes les directions (3-D), d'autres dérivés du TTF furent synthétisés tels que TMTSF (*tétraméthyltétrasélénafulvalène*), HMTSF (*hexaméthyltétrasélénafulvalène*) ou encore HMTTF (*hexaméthyltétrathiafulvalène*) (**Fig. 1.7**). Ces nouveaux donneurs sont soit plus étendus, ce qui peut augmenter l'interaction entre colonnes, ou bien possèdent des orbitales π plus grandes, facilitant la conduction (remplacement des atomes de soufre par des atomes de sélénium). Ainsi, tout en conservant le même accepteur TCNQ, TMTSF-TCNQ [27], HMTSF-TCNQ ou encore HMTTF-TCNQ furent synthétisés.

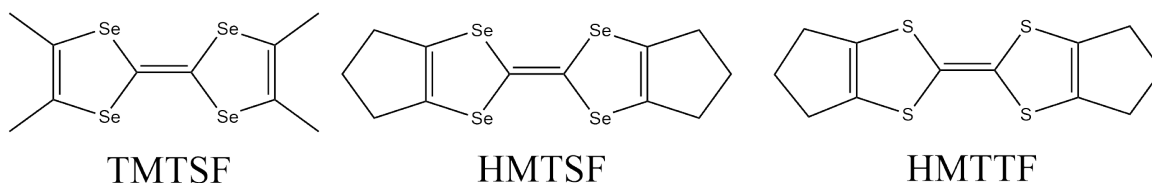


Fig. 1.7 – Molécules de TMTSF (*tétraméthyltétrasélénafulvalène*), HMTSF (*hexaméthyltétrasélénafulvalène*) et HMTTF (*hexaméthyltétrathiafulvalène*).

Ces trois nouveaux composés gardent leurs comportement métallique jusqu'à plus basse température, autour de 20 K, mais présentent toujours une transition de Peierls [28].

La dernière grande avancée dans les conducteurs organiques eut lieu avec la découverte des supraconducteurs organiques.

1.2.3 Troisième génération : les supraconducteurs organiques

C'est en 1965, alors que la supraconductivité avait déjà trouvé des applications pratiques (aimants supraconducteurs, jonctions de Josephson, cryotron, ...) et que la communauté scientifique recherchait l'existence de nouveaux supraconducteurs qui ne nécessiteraient plus d'hélium liquide, que *Little* fit une suggestion intéressante [29].

Little imagina une molécule supraconductrice représentée dans la **Fig. 1.8**. Elle est construite autour d'une « épine » d'atomes de carbone reliés par des liaisons simples et doubles alternées, ce qui permet la création d'un système délocalisé le long de l'épine.

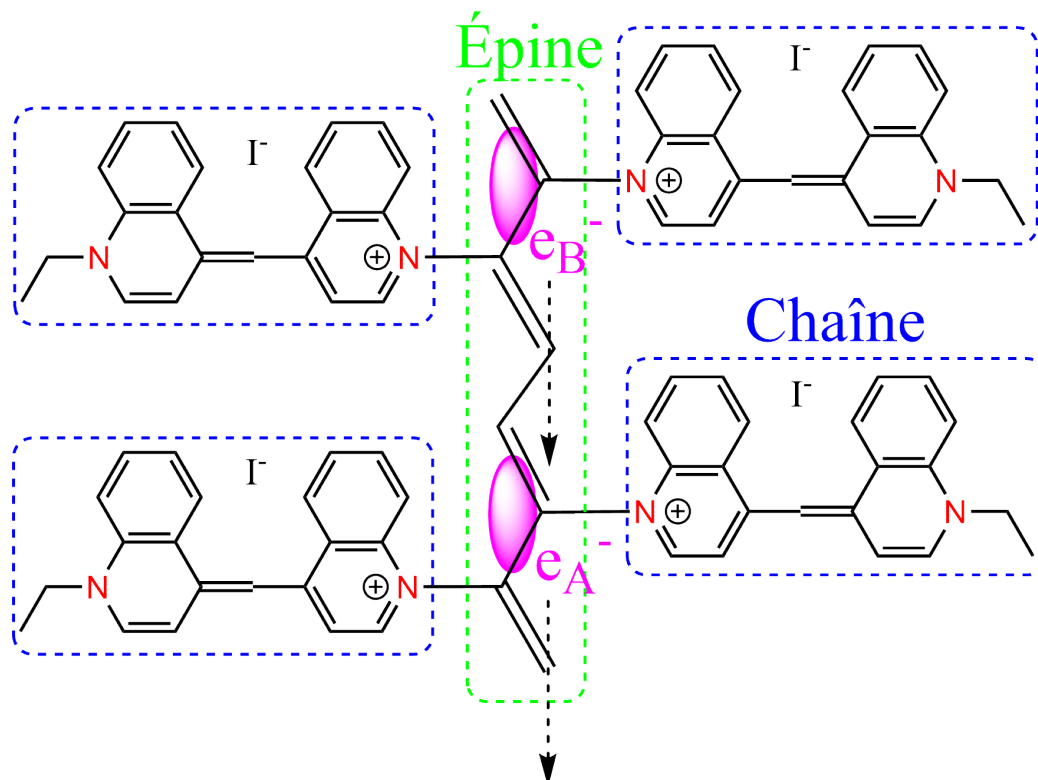


Fig. 1.8 – Molécule hypothétique supraconductrice imaginée par Little [29].

Périodiquement, le long de l'épine dorsale, une chaîne latérale constituée d'iodure de diéthyl-cyanine, un colorant commun, s'étend vers l'extérieur. Ces molécules de la chaîne latérale sont hautement polarisables.

Cette molécule hypothétique est inspirée de la chaîne d'ADN, où les atomes de carbone de l'épine remplacent la séquence sucre-phosphate de l'ADN et les chaînes latérales remplacent les bases.

Considérons maintenant un électron en mouvement le long de la colonne vertébrale d'une telle molécule. Quand un électron A passe au niveau des chaînes latérales, son champ électrique polarise ces dernières, positivement ($+\delta$) proche de l'épine et négativement à l'extrémité des chaînes latérales ($-\delta$). Cette polarisation attire un second électron B dans la région de charge positive qui est ainsi indirectement lié au premier électron. Les deux électrons sont appariés pour former une paire de Cooper.

L'idée du mécanisme de Little est fortement liée à l'effet isotopique, qui a été l'un des grands succès de la théorie proposée en 1957 par Bardeen, Cooper, et Schrieffer [1] (appelée théorie BCS⁷) pour la compréhension de l'origine microscopique de la supraconductivité jusqu'à cette date. L'interaction attractive entre les électrons (ou trous), qui est une condition préalable à la condensation de Bose des paires d'électrons à l'état supraconducteur dans la théorie BCS, repose sur la masse M des ions qui

7. La théorie BCS sera détaillée dans la section suivante **1.3**

subissent un petit déplacement lorsque les électrons passent à proximité d'eux, à savoir, $\sqrt{MT_c} = \text{cte}$ (T_c est la température critique en-dessous de laquelle le matériau devient supraconducteur, cte est une constante). Dans la molécule de Little, les ions sont les chaînes latérales et ont par conséquent une masse bien plus importante que les ions d'un réseau cristallin métallique.

Lorsque des calculs détaillés de la théorie BCS sont effectués sur ce type de molécule organique, la T_c théorique est extrêmement élevée, typiquement autour de 2 000 K [29]. Après la publication des travaux de Little, ce fut donc le début du concept de supraconductivité à température ambiante, qui reste encore un rêve pour les scientifiques du XXIe siècle.

En 1979, le groupe de D. Jérôme au Laboratoire des Solides d'Orsay, met en évidence pour la première fois la supraconductivité dans un composé organique $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$ [30] synthétisé par *K. Bechgaard et al.* [31] la même année. Les sels de la forme $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ où X désigne un anion inorganique ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{ReO}_4^-, \dots$) sont appelés sels de Bechgaard.

À partir des années 1980, une autre famille de supraconducteurs voit le jour avec l'utilisation d'un complexe de coordination préparé plus tôt par Steimecke *et al.* [32]. Ce complexe associe un métal de transition (principalement du groupe 10, *i.e.* Ni, Pd et Pt) et le ligand $\text{dmit}^{2-} : [\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ (**Fig. 1.9**).

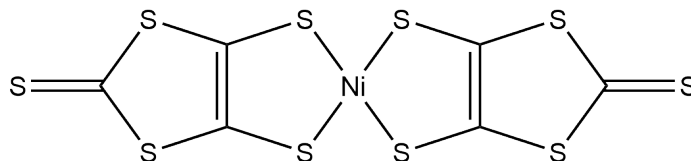


Fig. 1.9 – Molécule de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$.

En 1986, le premier supraconducteur métallo-organique, $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, qui présente une température critique T_c de 1,62 K sous une pression de 7 kbar est isolé dans l'équipe de P. Cassoux au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse [33]. Les propriétés vibrationnelles de ce composé seront discutées dans le chapitre 5.

La **Table. 1.1** résume les principales découvertes des composés à TC.

1954	Bromure de pérylène : complexe à TC hautement conducteur	[21]
1960	TCNQ	[22]
1964	Modèle des supraconducteurs à haute- T_c de Little	[29]
1970	TTF	[23]
1973	(TTF)(TCNQ)	[25]
1980	(TMTSF) ₂ PF ₆ : supraconducteur organique à 0,9 K sous 12 kbar	[30]
1981	(TMTSF) ₂ ClO ₄ : supraconducteur organique à 1,3 K à pression ambiante	[34]
1982	(BEDT-TTF) ₂ ClO ₄ (TCE) _{0,5} : métal organique 2-D	[35]
1984	β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ : supraconducteur à 8 K sous pression	[36, 37]
1986	TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	[33]
1987	κ -(ET) ₂ Cu(NCS) ₂ : supraconducteur à 10 K à pression ambiante	[38]
2003	β' -(BEDT-TTF) ₂ ICl ₂ : supraconducteur à 14,2 K sous 82 kbar	[39]

Table 1.1 – Quelques dates clés des complexes à transfert de charge.

1.3 La supraconductivité

La supraconductivité fut découverte en 1911 par Kamerlingh Onnes à Leiden, trois ans après qu'il ait réussi à liquéfier l'hélium. Contre toute attente, la résistance du mercure s'annulait brusquement en dessous de 4.2 K. La supraconductivité a ensuite été découverte dans de nombreux matériaux simples tout en restant à des températures de transition très faible. En 1957, J. Bardeen, L. Cooper et R. Schrieffer créèrent la théorie "BCS", qui permet d'expliquer ce phénomène dans les composés supraconducteurs de l'époque, avant la découverte des cuprates. La théorie BCS est basée sur l'appariement des électrons en paires de Cooper pour former un boson par l'entremise de l'interaction électron-phonon. En 1979, le groupe de D. Jérôme au Laboratoire des Solides d'Orsay, met en évidence pour la première fois la supraconductivité dans un composé organique. On introduit ci-après les principales caractéristiques des supraconducteurs [26]. La littérature en ce domaine est considérable et nous ne donnerons ici que quelques éléments permettant d'appréhender le sujet.

1.3.1 Principales caractéristiques des supraconducteurs

Conductivité "infinie" : Dans un supraconducteur, la résistivité devient nulle en dessous de T_c , température de transition à l'état supraconducteur.

L'effet Meissner : Si un champ magnétique est appliqué au-dessus de T_c , le champ

pénètre dans le matériau. Lorsque ce dernier est refroidit en-dessous de T_c , le champ est expulsé : c'est l'effet Meissner.

Deux types de supraconducteurs : Dans les supraconducteurs de type I, le champ \mathbf{B} est expulsé jusqu'à une valeur maximale appelée champ critique. Il y a une aimantation induite dans le matériau qui s'oppose au champ appliqué B_0 tel que :

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mu_0 \mathbf{M} = 0 \quad (1.3.1)$$

On dit que le supraconducteur est un diamagnétique parfait. Au delà d'une valeur critique du champ appliqué B_{0c} , la supraconductivité disparaît. La plupart des métaux purs sont des supraconducteurs de type I. Le champ critique $H_c = B_{0c} \mu_0$ est faible, de l'ordre de quelques centaines de Gauss.

Dans les supraconducteurs de type II, le diamagnétisme n'est parfait que jusqu'à un premier champ critique, noté H_{c1} . Si le champ est augmenté au-delà de H_{c1} , le champ magnétique commence à pénétrer dans l'échantillon, l'effet Meissner est incomplet. L'échantillon restera supraconducteur jusqu'à un deuxième champ critique, noté H_{c2} , pouvant atteindre quelques dizaines de Teslas ($1\text{T} = 10\,000\text{ G}$). On appelle la phase comprise entre H_{c1} et H_{c2} la phase mixte. Les supraconducteurs organiques sont des types II.

La chaleur spécifique : La chaleur spécifique d'un supraconducteur présente une discontinuité à T_c . Elle décroît exponentiellement en-dessous de T_c . C'est la signature de l'existence d'un gap, noté Δ . Le gap s'annule à 0 K et à T_c . Il sature vers une valeur proportionnelle à T_c :

$$\frac{\Delta(0)}{\kappa_B T_c} = 1,76 \quad (1.3.2)$$

Ce rapport universel prédit par la théorie BCS est observé dans un grand nombre de supraconducteurs.

Effet isotopique : T_c dépend de la masse M des isotopes tel que :

$$\sqrt{MT_c} = cte \quad (1.3.3)$$

Cet effet montre que la supraconductivité n'a pas seulement pour origine les électrons mais aussi que le réseau atomique joue un rôle important dans le mécanisme microscopique.

1.3.2 Quelques mots sur la théorie BCS

La supraconductivité résulte d'une interaction attractive entre les électrons d'un métal due principalement à la vibration des atomes du réseau. L'interaction de Coulomb entre deux électrons, qui est répulsive, est écrantée par la présence des autres électrons. Schématiquement, un électron en mouvement dans un supraconducteur interagit avec les atomes du réseau et les déplace légèrement : il polarise le milieu. Le mouvement d'un second électron est altéré par le premier électron via la polarisation du réseau. Ces deux électrons en interaction forment des paires appelées **paires de Cooper**. L'énergie de liaison de ces paires est notée Δ . Tant que la température est inférieure à Δ l'état supraconducteur persiste. Lorsque la température est de l'ordre de l'énergie de liaison, l'agitation thermique brise les paires de Cooper et le matériau repasse dans son état métallique.

T_c dépend donc de la polarisabilité du réseau. Elle est proportionnelle à la fréquence de vibration des atomes $\omega_0 = \sqrt{K/M}$. La raideur K variant peu d'un isotope à l'autre explique l'effet isotopique $T_c\sqrt{M} = cst$.

1.4 Les complexes à transfert de charge

1.4.1 Les prérequis pour obtenir des conducteurs organiques

Nous avons passé en revue les trois grandes familles de conducteurs organiques mais il nous reste à comprendre le mécanisme de conduction au sein de ces matériaux.

Afin d'obtenir des conducteurs organiques, il y a quatre prérequis importants [40]. Si un ou plusieurs d'entre-eux sont vérifiés, le composé organique a de grandes chances d'être conducteur. Voici le premier :

(a) Un large système conjugué avec des électrons π délocalisés

Un système conjugué est un système chimique constitué d'atomes liés par des liaisons covalentes avec au moins une liaison π délocalisée.

Prenons l'exemple du polyacétylène. Sa structure est représentée dans la **Fig. 1.10 (a)**. Sans prendre en compte les groupes terminaux, le polyacétylène possède deux formes résonantes. Dans le polyacétylène, les électrons π sont délocalisés le long de tout le polymère. Ces derniers peuvent ainsi se mouvoir en longeant la chaîne polymère. Cependant, le polyacétylène pur est un semiconducteur. Cela est dû à l'ouverture d'un gap dans la structure de bande provenant de l'alternance entre les liaisons simples et doubles du polymère [40].

C'est l'existence de ce système délocalisé qui va permettre d'oxyder ou de réduire le composé initial, changeant ainsi sa structure électronique et conduisant au deuxième pré-requis : le dopage.

(b) Le dopage

Quand le polyacétylène est exposé à de la vapeur de potassium, il y a un transfert de charge entre le potassium K et le polyacétylène. Un électron de K est transféré vers la LUMO du polyacétylène (**Fig. 1.10 (b)**). La bande de conduction (BC) du polymère est ainsi partiellement remplie : c'est un dopage n (**Fig. 1.10 (c)**). Le polymère présente un comportement métallique.

Quand le polyacétylène est exposé à de la vapeur de brome, un électron est transféré du polyacétylène au brome Br, *i.e.* un électron est enlevé de la HOMO du polyacétylène (**Fig. 1.10 (d)**). La bande de valence (BV) du polymère est ainsi partiellement vidée : c'est un dopage p (**Fig. 1.10 (e)**). La charge positive (le trou) sur le carbocation⁸ peut se déplacer le long du système conjugué.

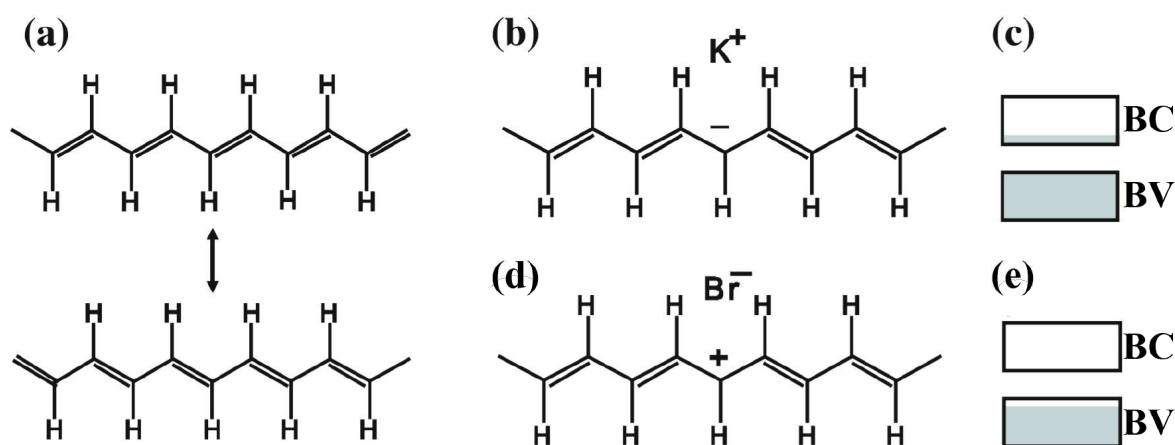


Fig. 1.10 – (a) Structure moléculaire du polyacétylène et son mésomère. Polyacétylène dopé au potassium (b) et au brome (c), sa structure de bandes est représentée respectivement en (c) et (d).

Le graphite et le (C₆₀) offrent d'autres exemples du deuxième pré-requis. Le graphite a une conductivité dans le plan des feuillets de graphène de l'ordre de 10⁵ S.cm⁻¹ et de l'ordre de 10 S.cm⁻¹ hors du plan. Il vérifie bien sûr le premier prérequis. Cependant, le graphite n'est pas supraconducteur. Toutefois, quand il est dopé avec K ou Br, des atomes de K ou de Br sont incorporés entre les feuillets de graphène et il peut devenir supraconducteur. C'est le cas de C₈K qui est supraconducteur autour de 0,1 K [41]. (C₆₀) qui est un fullerène, n'est pas conducteur, mais lorsqu'il est dopé avec du K ou du Cs, il devient supraconducteur. C'est le cas de K₃C₆₀ avec une T_c = 19 K et de Cs₃C₆₀ avec une T_c = 38 K.

8. Charge électrique positive sur un ou plusieurs atomes de carbone.

(c) Le recouvrement intermoléculaire des orbitales- π

Considérons un troisième exemple avec le pérylène. Le pérylène est aussi une partie d'une feuille de graphène avec des hydrogènes additionnels sur les « bords » (**Fig. 1.11 (a)**). Lorsque ce dernier est exposé à des vapeurs de brome, certaines molécules de pérylène deviennent cationiques (**Fig. 1.11 (c)**) et montrent une conductivité élevée de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ [21]. Etant donné qu'un électron est transféré du pérylène au brome, ce composé est appelé un complexe à TC. Ce complexe présente une conductivité électrique parce que l'électron se déplace de pérylène en pérylène. Les molécules de pérylène sont planes et s'empilent le long d'une direction pour former une colonne (**Fig. 1.11 (d)**). C'est grâce au recouvrement des orbitales π le long de la colonne que le complexe est conducteur.

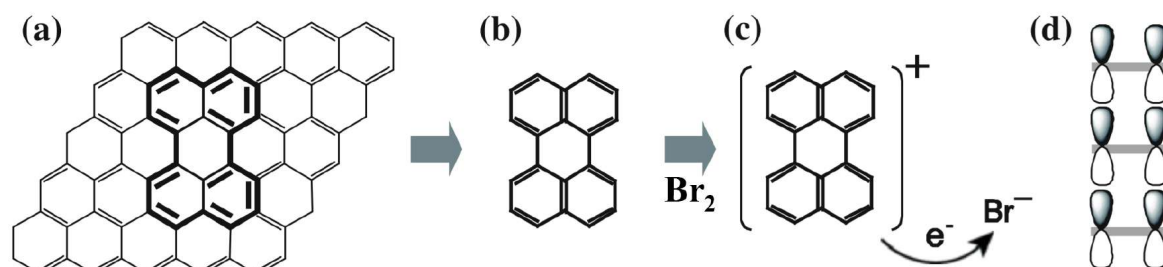


Fig. 1.11 – (a) Feuille de graphène. (b) Molécule de pérylène seule. (c) Formation du complexe de $(Per)Br$ grâce au transfert d'un électron du pérylène au brome. (d) Recouvrement des orbitales du complexe de $(Per)Br$ le long de la direction d'empilement.

(d) Des molécules qui s'oxydent et se réduisent facilement

Pour conduire l'électricité, une molécule organique doit accepter, au moins temporairement, un électron ou un trou supplémentaire en passant facilement à un état anionique ou cationique. Une molécule ayant un état anionique stable est une molécule qui peut facilement être réduite, elle est appelée accepteur d'électrons (A). Une molécule ayant un état cationique stable est une molécule facilement oxydable, elle est appelée donneur d'électrons (D).

1.4.2 Structure électronique des conducteurs organiques

Du point de vue de la théorie des orbitales moléculaires, un donneur d'électrons est une molécule dont la HOMO présente un niveau d'énergie relativement élevé. C'est de la HOMO qu'un électron est retiré (**Fig. 1.12**). Cette énergie correspond au potentiel d'ionisation⁹ (I_p) de la molécule. Un accepteur d'électrons a un niveau d'énergie relativement faible de la LUMO, à laquelle est ajouté l'électron supplémentaire. Cette énergie est représentée par l'affinité électronique (E_A) de la molécule.

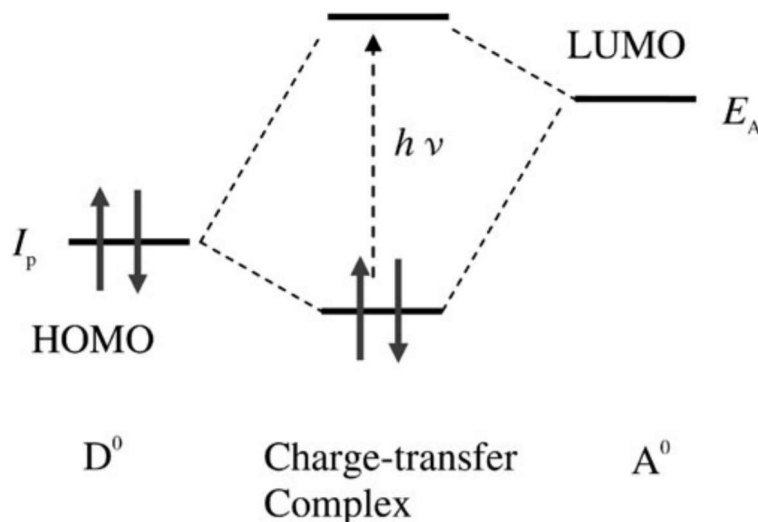


Fig. 1.12 – Niveaux énergétiques d'un complexe à TC.

La fonction d'onde du complexe à TC s'écrit $\Phi = \phi(D^0A^0) + c\phi(D^+A^-)$. Le coefficient c est un nombre réel, $\phi(D^0A^0)$ est la fonction d'onde des molécules D et A sans transfert de charge et $\phi(D^+A^-)$ est la fonction d'onde du complexe à TC où un électron est déplacé depuis la HOMO du donneur vers la LUMO de l'accepteur.

Lorsque la HOMO du donneur est bien plus grande que la LUMO de l'accepteur, un transfert de charge complet a lieu : c'est un **complexe à transfert de charge ionique**. La quantité de charge transférée, notée ρ , vaut 1 lorsque le transfert de charge est complet.

Si l'énergie de la LUMO est suffisamment proche de la HOMO, l'énergie de l'état quantique du TC est diminuée (**Fig. 1.12**) et un transfert de charge partiel a lieu : c'est un **complexe à transfert de charge partiel** ($0 < \rho < 1$). Le taux de transfert de charge ρ peut être déterminé expérimentalement par des mesures de spectroscopie ou encore par des mesures de diffraction des rayons X (RX).

Lorsque la charge du donneur est partielle et celle de l'accepteur entière, le complexe est appelé **complexe à oxydation partielle**. C'est le cas de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et de (TMTSF)₂PF₆, où respectivement deux molécules de ET et deux molécules de

9. Il est aussi appelé potentiel de première oxydation.

TMTSF forment des dimères avec une charge de + 0,5 par molécule (+ 1 par dimère). Les anions correspondants ont une charge de - 1.

Au sein du complexe à TC, $h\nu$ est donné par :

$$h\nu = I_p - E_A - E(D^+A^-) \quad (1.4.1)$$

où $E(D^+A^-)$ est l'énergie de Madelung, qui est la somme des énergies de répulsion de Coulomb entre les ions du complexe à TC. Quand I_p est proche de E_A un transfert de charge partiel à lieu.

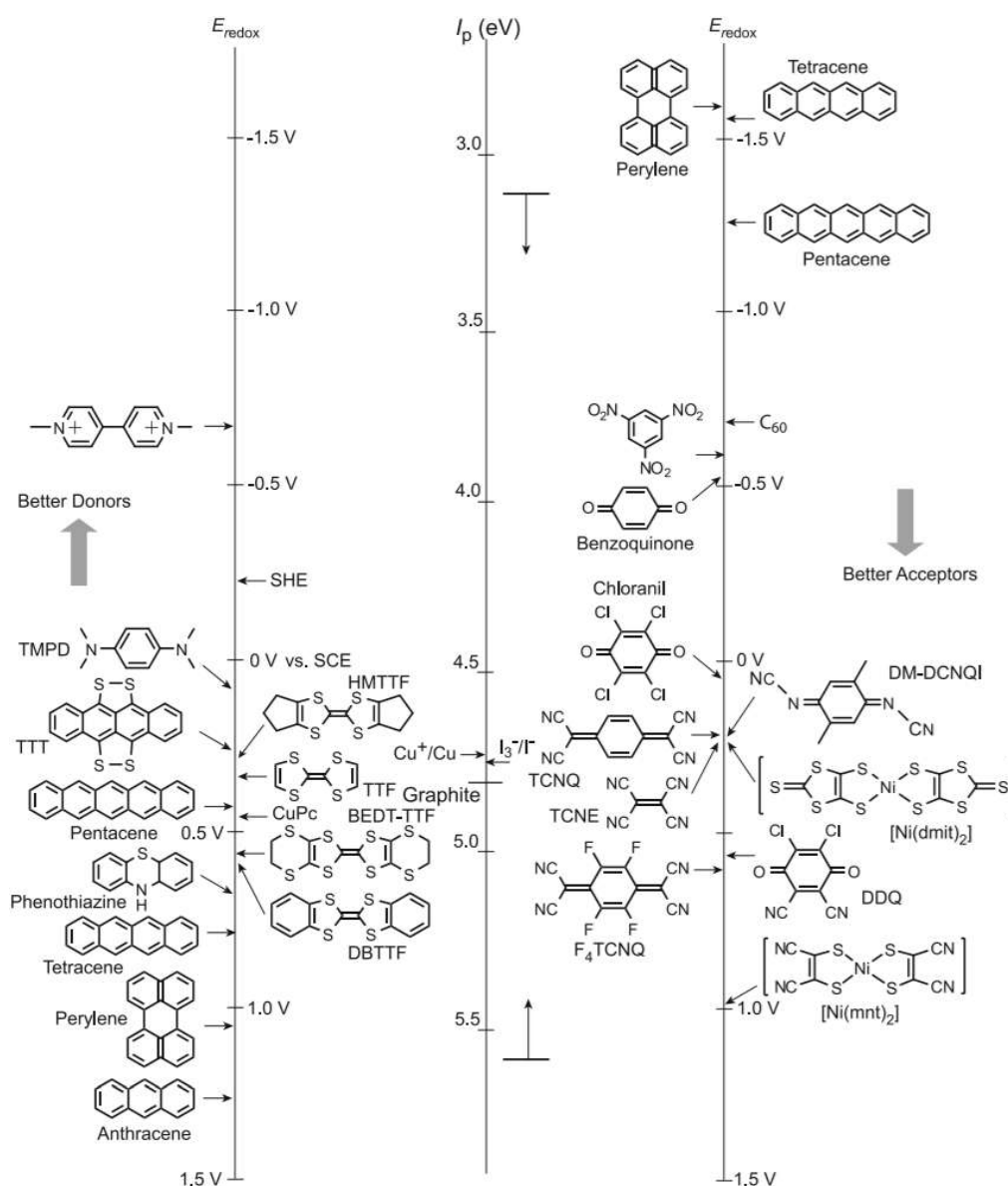


Fig. 1.13 – Donneurs organiques (*gauche*) et accepteurs (*droite*). Les potentiels d'oxydoréduction E_{redox} indiquent les énergies de la HOMO des donneurs et de la LUMO des accepteurs. L'échelle centrale représente l'énergie du potentiel d'ionisation I_p [42].

La force des donneurs et accepteurs d'électrons, *i.e.* la facilité avec laquelle un donneur s'oxyde et un accepteur se réduit, est déterminée par les potentiels d'oxydoréduction E_{redox} . Les valeurs de ces potentiels de certains donneurs et accepteurs sont représentées dans la **Fig. 1.13**. E_{redox} est tracée en fonction d'une électrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS).

I_p est généralement obtenu par spectroscopie de photoémission (PES), ce qui permet d'obtenir le potentiel d'oxydation avec $I_p = E_{redox}$ (vs. ECS) + 4,44 eV [43, 44]. La LUMO est un état inoccupé et ne peut pas être directement observée par PES. L'énergie de la LUMO peut être déterminée par spectroscopie de photoémission inverse (IPES) mais il est plus simple d'estimer le gap HOMO-LUMO par spectroscopie ultraviolet. Ainsi, en ajoutant la valeur du gap HOMO-LUMO à l'énergie de la LUMO, I_p est obtenu.

Dans la **Fig. 1.13**, les potentiels d'oxydoréduction des donneurs sont situés à gauche. En bas de l'échelle, se trouvent les donneurs faibles ($V > 1,0$) tels que l'anthracène et le pérylène. En remontant ($V \sim 0,4$), se situent les donneurs forts comme TTF. Les molécules avec un potentiel redox négatif (situées au-dessus de 0 V), sont des cations plutôt que des donneurs d'électrons.

Les potentiels d'oxydoréduction des accepteurs sont situés à droite. En haut de l'échelle, se trouvent les accepteurs faibles ($-1,0 < V < 0$) tels que la benzoquinone. En descendant ($0 < V < 0,5$), se situent les accepteurs forts comme TCNQ. Les accepteurs très forts ($V > 0,5$) sont peu nombreux. En effet, les carbocations sont plus stables que les carboanions.

1.4.3 Exemples de structures cristallines des conducteurs organiques

Discutons maintenant de l'arrangement des donneurs et accepteurs au sein d'un sel à TC. Dans le cas des conducteurs 1-D, les sels à TC cristallisent sous forme d'aiguille. Les molécules donneuses et acceptrices sont généralement planes et s'empilent le long d'une direction (le plus souvent la direction de croissance du cristal).

Pour un conducteur à TC ionique (D^+A^-), les donneurs et accepteurs s'empilent alternativement l'un sur l'autre pour former des colonnes mixtes (**Fig. 1.14 (a)**). C'est le cas de (TMPD)(TCNQ) (TMPD : *tétraméthylparaphénylènediamine*) ou encore de NaCl. Dans ces colonnes mixtes, les porteurs doivent « sauter » entre les donneurs et les accepteurs dans la direction d'empilement avec le plus grand recouvrement orbital π . En général, la conductivité est faible.

Dans certains conducteurs à charge partiels ($D^{\delta+}A^{\delta-}$), les donneurs et les accepteurs forment des colonnes indépendantes (**Fig. 1.14 (b)**). C'est le cas de TTF[Ni(dmit)₂]₂ ou encore de (TTF)(TNCQ). Dans ces colonnes ségréguées, le trou se déplace

uniquement dans la colonne des donneurs et l'électron se déplace uniquement dans la colonne des accepteurs. En général, la conductivité est élevée.

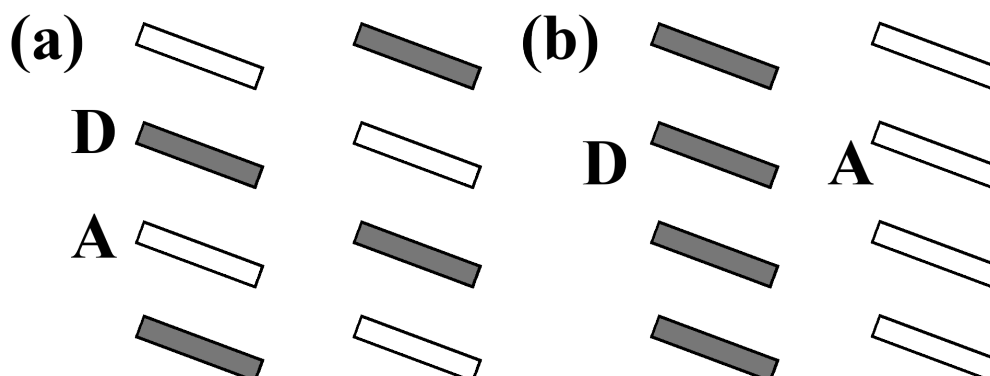


Fig. 1.14 – (a) Empilement alterné et (b) ségrégué des molécules donneuses (en gris) et acceptrices (en blanc) dans les sels à TC.

Dans le cas des conducteurs 2-D, les sels à TC cristallisent généralement sous forme de plaquette. C'est le cas des composés de la forme ET_2X , où X désigne l'anion. En première approximation, les anions X^- ne semblent jouer aucun rôle dans la conduction. Ils servent principalement à assurer la neutralité électronique du composé. La conduction se fait donc grâce aux molécules de ET.

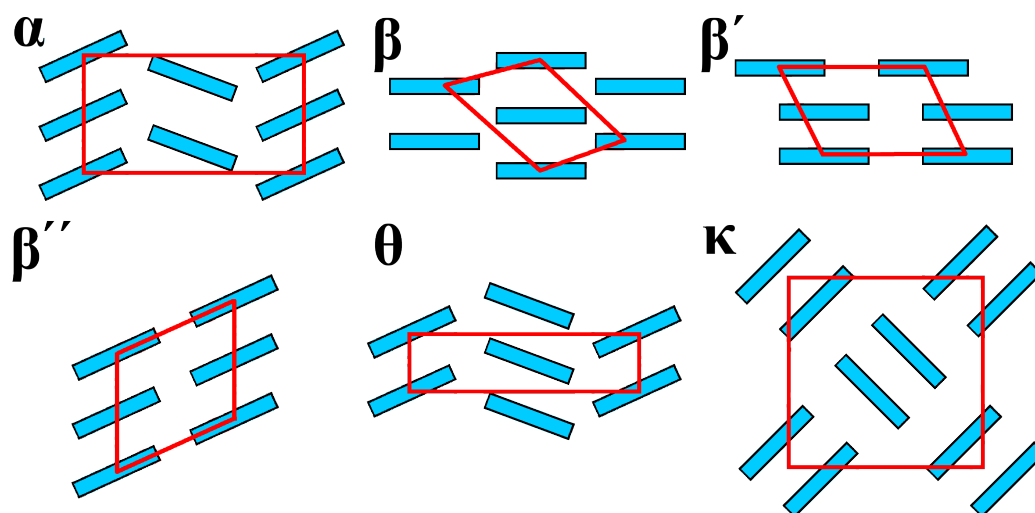


Fig. 1.15 – Les six structures des sels de BEDT-TTF (ET).

Grâce au large système conjugué de ET, le recouvrement d'orbitales π peut se faire dans plusieurs directions et non pas seulement le long d'une direction d'empilement des molécules de ET. Une caractéristique importante de cette famille réside dans le polymorphisme de l'arrangement des molécules de ET entre elles (**Fig. 1.15**). Plusieurs centaines de sels à bases de ET ont été répertoriés dans la littérature avec différents anions. Parmi ces sels, plusieurs sont polyphasiques : ils présentent au moins

deux structures différentes tout en ayant la même composition (*i.e.* même stoechiométrie, même donneur et même anion) [45-47]. Dans le chapitre 4 de cette thèse nous étudierons un composé de la phase κ : κ -(ET)₂Cu(NCS)₂.

1.5 La nanostructuration des conducteurs moléculaires

1.5.1 Motivations et intérêt

Comme déjà expliqué dans la section 1.2.1, aujourd'hui les applications pratiques sont basées sur des semi-conducteurs organiques plutôt que sur des matériaux hautement conducteurs. En effet, les bulks moléculaires hautement conducteurs sont fragiles et il est difficile d'en produire en grande quantité.

Cependant, les conducteurs moléculaires restent attrayants en raison des variations chimiques possibles que l'on peut y apporter (*i.e.* en changeant la nature des atomes et/ou des substituants) et de leur faible densité. Ainsi, une solution est de les préparer sous une autre forme que celle de bulk, par exemple sous la forme de films minces, de nanos-fils ou encore de NPs.

Ces méthodes de structuration permettent d'envisager un avenir industriel à ces matériaux mais sont aussi intéressantes d'un point de vue plus fondamental, afin d'étudier les effets de réduction de taille sur les propriétés physiques de ces matériaux. Par exemple, est-ce que la température critique d'un matériau organique supraconducteur est modifiée quand celui-ci est sous forme de NPs? Est-ce que de nouvelles transitions apparaissent ou disparaissent dans le diagramme de phase? Ou bien sont-elles exaltées?

1.5.2 Films minces et nanos-fils

Afin de préparer des films minces, quatre types de techniques sont fréquemment utilisés : une déposition en phase gazeuse telle que la PVD (*Physical Vapor Deposition* soit *Dépôt Physique en Phase Vapeur*), la CVD (*Chemical Vapor Deposition* soit *Dépôt Chimique en Phase Vapeur*), une méthode par électrodéposition en solution et la méthode Langmuir-Blodgett. L'avantage de la méthode par électrodéposition est qu'elle permet de préparer un grand nombre de conducteurs moléculaires. Elle se prête bien aux TC car l'oxydation du donneur nécessite souvent d'imposer un courant électrique.

Le premier exemple de conducteur moléculaire déposé électrolytiquement sous forme de film mince a été décrit en 1995 par Schott *et al.* [48]. Il s'agit d'un film mince (monocouche) de (TTF)(TCNQ) adsorbé sur un substrat d'or Au(111), obtenu

après une brève exposition du substrat de Au à des vapeurs de (TTF)(TCNQ). Les dimensions du film mince sont de l'ordre de 100×100 nm.

L'équipe Molécules et Matériaux du Laboratoire de Chimie de Coordination, à Toulouse, a développé plusieurs méthodes d'obtention sélective de nano-fils de conducteurs moléculaires. Deux méthodes sont décrites ci-dessous.

Des nano-fils de (TTF)(TCNQ) et de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ont été obtenus par une technique d'adsorption en solution en utilisant un substrat d'acier austénitique à couche de conversion¹⁰, choisi pour ses excellentes qualités d'adsorption dues à une surface nano-rugueuse [49]. Pour (TTF)(TCNQ) le substrat est successivement immergé dans une solution de TTF solubilisé dans de l'acétonitrile, puis dans une solution équimolaire de TCNQ dans ce même solvant. Des nano-fils de (TTF)(TCNQ) se forment en surface de la couche de conversion. Cette technique a également été utilisée pour préparer des nano-fils de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (**Fig. 1.16 (a)**). Le trempage du substrat se fait successivement dans une solution de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Ni}(\text{dmit})_2$ dans l'acétonitrile puis dans une solution de $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ dans ce même solvant.

Des nano-fils de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ont également été préparés par électrodéposition sur un substrat de silicium orientée (001) possédant des nano-cavités en surface [50] (**Fig. 1.16 (b)**).

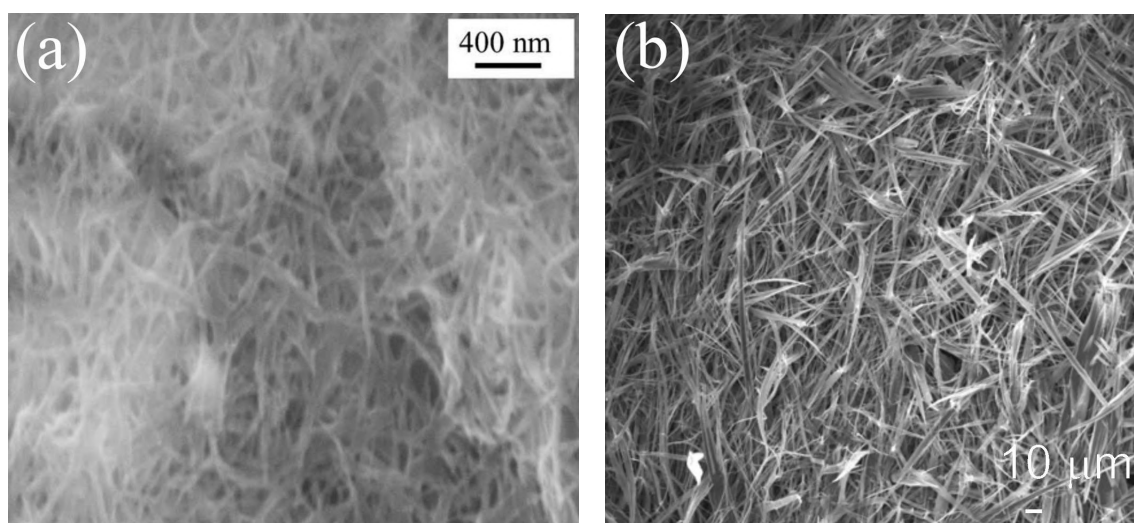


Fig. 1.16 – Micrographies MEB (*Microscope Électronique à Balayage*) de nanos-fils de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (**a**) sur acier austénitique à couche de conversion [49] et (**b**) sur un substrat de silicium orienté (001) possédant des nano-cavités en surface [50].

L'obtention de nano-fils de conducteurs moléculaires constituait un défi qui a été globalement relevé. En revanche, celui de la préparation de NPs demeurait pratiquement entier jusqu'en 2010.

10. Les revêtements de conversion sont obtenus par le biais d'une réaction chimique avec le métal. Le mince « film » se forme sur l'ensemble du produit.

1.5.3 Les nanoparticules

Quelques stratégies de nanostructuration

L'équipe Molécules et Matériaux a largement développé la synthèse de NPs de conducteurs moléculaires dont la croissance en solution a été contrôlée par des structurants. Ces derniers sont généralement des liquides ioniques, des molécules amphiphiles¹¹ ou encore des polymères. Cette stratégie de nanostructuration est inspirée des travaux réalisés dans le domaine des NPs métalliques pour lesquelles il est possible de contrôler la nucléation grâce à l'utilisation d'agents stabilisants [51]. Ces stabilisants peuvent empêcher l'agglomération des particules grâce à de la répulsion stérique, électrostatique ou bien par les deux effets combinés. Généralement ils ne sont pas liés chimiquement à la surface des NPs. Le choix et les propriétés des structurants seront abordés en détail dans le chapitre 2.

A notre connaissance, les seules autres NPs sphériques de conducteurs moléculaires ont été préparées par Keuren *et al.* [52] ((Per)(TCNQ)), Cui *et al.* [53] ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$) et Jeszka *et al.* [54] (ET_2I_3).

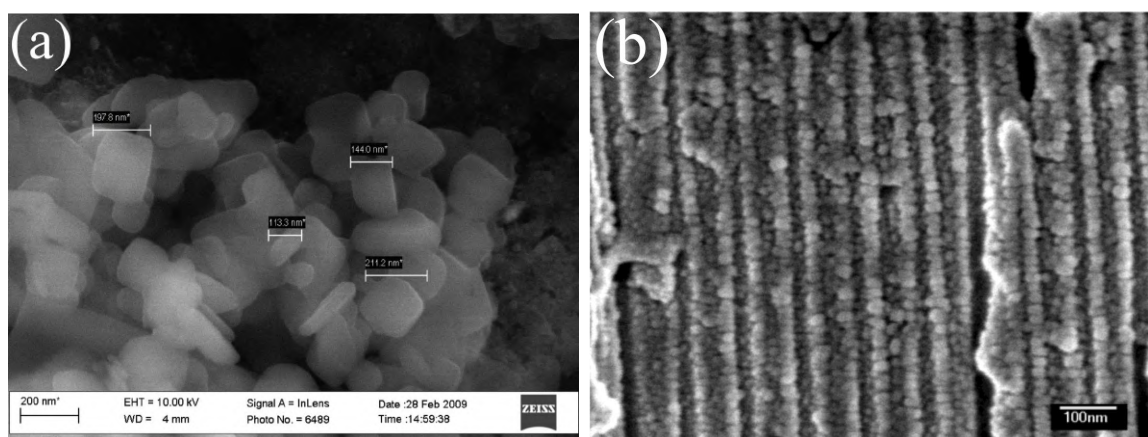


Fig. 1.17 – Micrographies MEB de NPs (a) de (Per)(TCNQ) synthétisées par réprécipitation [52] et (b) de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ synthétisées par voie électrochimique sur un film d'oxyde d'aluminium anodique [53].

Des nanocristaux de ET_2I_3 [54] et de (Per)(TCNQ) [52] (**Fig. 1.17 (a)**) ont été synthétisés par une méthode de « réprécipitation ». Cette méthode consiste à ajouter à une solution A dans laquelle le produit final (qui y a été formé) est dissous, un autre solvant B dans lequel ce composé n'est pas soluble. La solubilité du produit final dans le mélange diminue rapidement, ce dernier précipite en s'agrégeant pour former des NPs. Cependant, la distribution en taille est assez large (80 - 450 nm de diamètre).

Cui *et al.* [53] décrivent la synthèse de NPs de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ par voie électrochimique (réaction d'oxydoréduction). Les NPs se forment dans les pores d'un

11. Une molécule est dite amphiphile lorsqu'elle possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

film d'oxyde d'aluminium anodique. Les NPs ont une forme sphérique et un diamètre d'environ 30 nm (**Fig. 1.17 (b)**).

Dans l'équipe Molécules et Matériaux, de nombreux conducteurs moléculaires ont été synthétisés sous forme de NPs comme (TTF)(TCNQ), ET_2I_3 , $ET_2Br(TMTSF)_2PF_6$, $(TMTSF)_2ClO_4$, ... avec différents structurants tels que des liquides ioniques, des molécules amphiphiles ou encore des polymères.

Dans le cadre de cette thèse nous nous concentrerons sur l'étude de deux composés : $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$ et $TTF[Ni(dmit)_2]_2$.

1.5.3.a $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$

Deux types de synthèses permettent l'obtention de NPs de $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$ sphériques et avec une distribution en taille étroite : une synthèse par voie chimique et une synthèse par voie électrochimique.

La méthode chimique (**1.5.1**) a été réalisée par reflux d'une solution de tétrahydrofurane (THF), de ET et de $Cu(NCS)_2$ en présence d'esters d'aconitates à longue chaîne alkyle (**Fig. 1.18**). Les NPs obtenues ont un diamètre compris entre 3 et 10 nm (**Fig. 1.19 (a)**) [55].

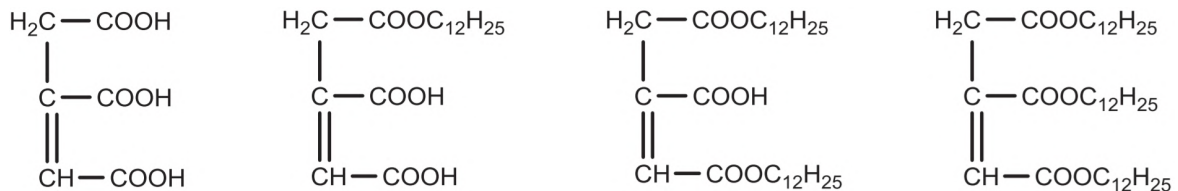
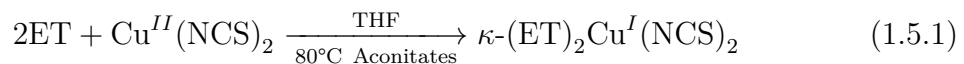
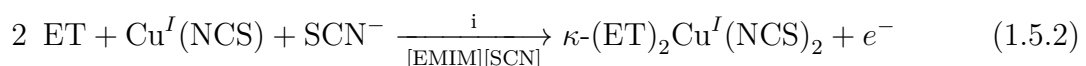


Fig. 1.18 – Structures moléculaires de l'acide aconitique et des aconitates de mono-, di- et tridodécyle. Pour les aconitates de mono- et didodécyle, seule une molécule sur trois a été dessinée, les autres molécules sont obtenues par permutation du ou des substituants $C_{12}H_{25}$.

La méthode électrochimique (**1.5.2**) a été réalisée dans une cellule électrochimique à deux compartiments contenant ET, $Cu(NCS)$ et le liquide ionique [EMIM][SCN] ($EMIM^+$: 1-éthyl-3-méthylimidazolium). Ce dernier a un triple rôle : il agit comme électrolyte de support, il fournit un ligand SCN^- supplémentaire et il est l'agent de contrôle de la croissance. Les NPs obtenues ont un diamètre de 10 nm (**Fig. 1.19 (b)**) [56].



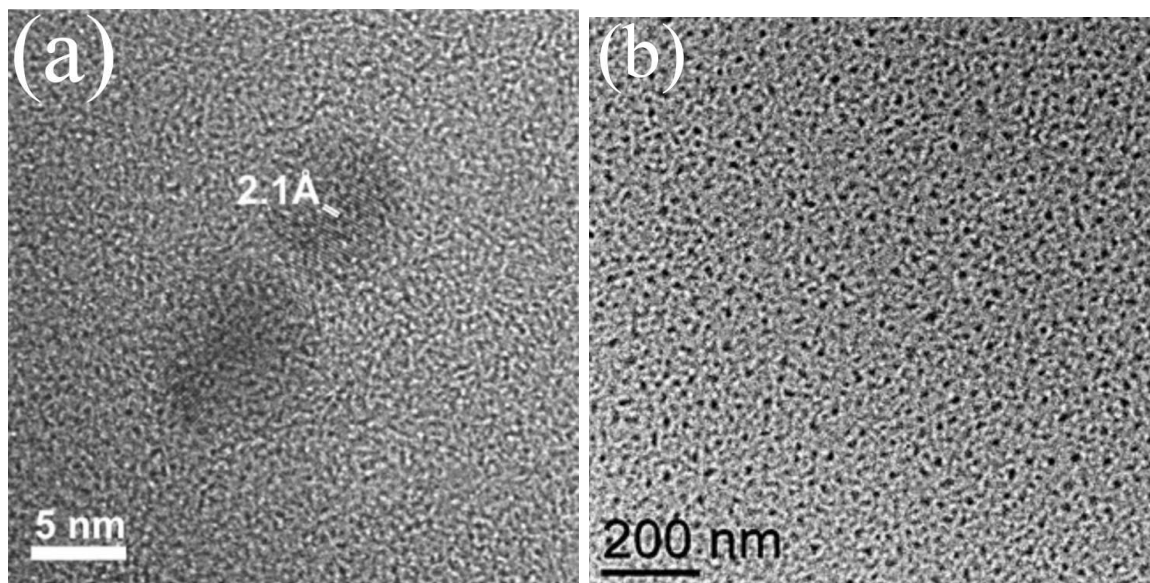
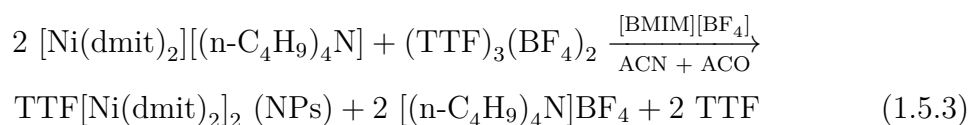


Fig. 1.19 – Micrographies MET (Microscope Électronique en Transmission) de NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ (a) par voie chimique [55] et (b) par voie électrochimique [56].

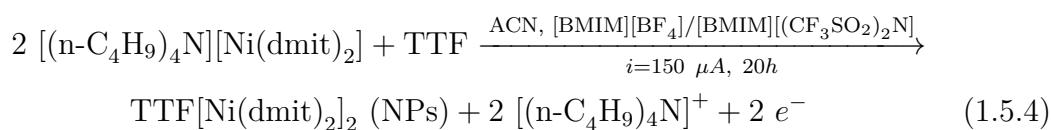
1.5.3.b TTF[Ni(dmit)₂]₂

De la même manière que pour κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, deux types de synthèses permettent l'obtention de NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ sphériques avec une distribution en taille étroite : une synthèse par voie chimique et une synthèse par voie électrochimique.

Par voie chimique (1.5.3), des NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ de 30 nm de diamètre sont obtenues en présence de [BMIM][BF₄] (BMIM⁺ : 1-butyl-3-méthylimidazolium) à – 80 °C (Fig. 1.20 (a)). Quand la réaction est conduite à température ambiante, peu de NPs sont formées. Elles sont de morphologie irrégulière, agrégées et allongées.



Cependant, par voie électrochimique, quand TTF est oxydé par [n-(C₄H₉)₄N][Ni(dmit)₂] en présence de [BMIM][BF₄] ou de [BMIM][(CF₃SO₂)₂N] (1.5.4), des NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ bien dispersées sont obtenues à température ambiante.



Des images MET montrent des NPs de 15 - 20 et de 10 - 15 nm en présence respectivement de [BMIM][BF₄] et de [BMIM][(CF₃SO₂)₂N] (**Fig. 1.20 (b)** et **Fig. 1.20 (c)**). Les NPs obtenues par voie électrochimique sont plus petites que celles obtenues par voie chimique.

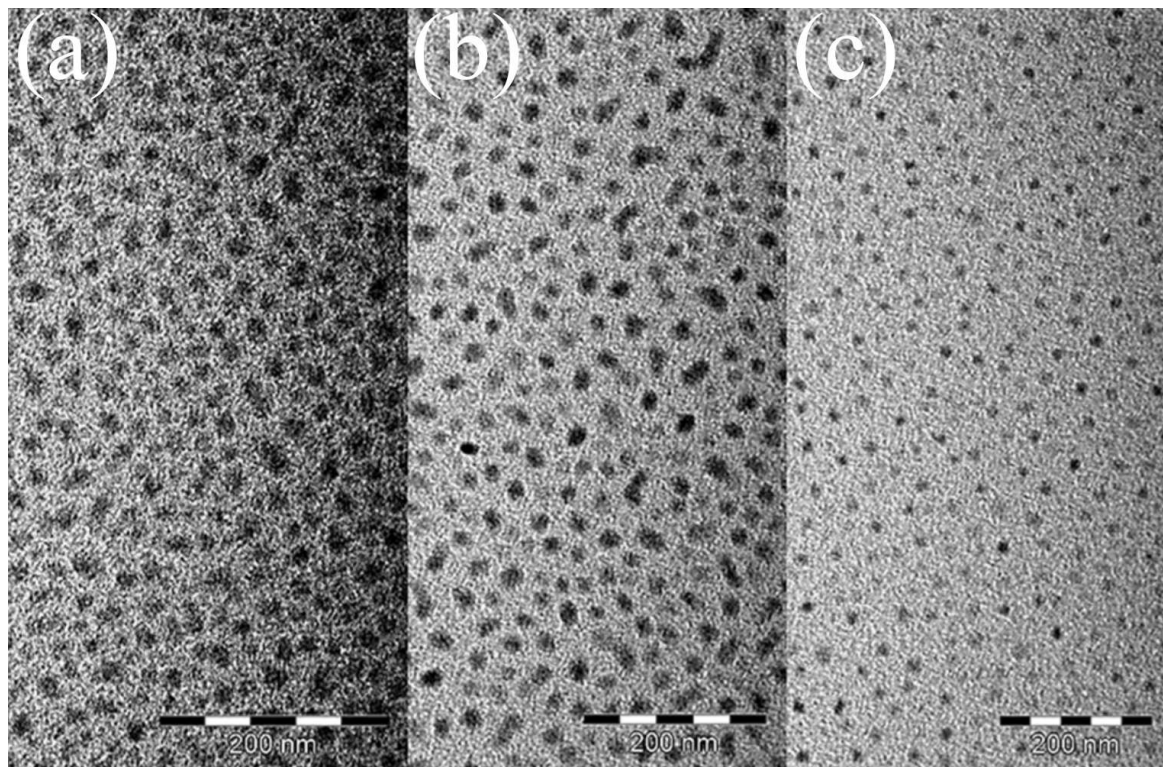


Fig. 1.20 – Micrographies MET de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ par (a) voie chimique, en présence de [BMIM][BF₄], - 80 °C; (b) par voie électrochimique, en présence de [BMIM][BF₄]; et (c) par voie électrochimique, en présence de [BMIM][(CF₃SO₂)₂N] [57].

Comme nous venons de le voir, des protocoles de synthèse de NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ existent. Cependant, ces synthèses ne sont pas bien reproductibles et l'influence des structurants ou encore des différents paramètres des synthèses (comme la température, la concentration des réactifs, le type de synthèse, ...) sur la taille des NPs n'est pas bien comprise.

Un des objectifs sera de donc synthétiser des NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ présentant la distribution en tailles la plus étroite, la plus grande homogénéité (absence de microcristaux), pureté et reproductibilité. Nous essaierons également d'obtenir des NPs de différente tailles. Cela sera le propos du chapitre 2.

Chapitre 2

Synthèses et caractérisations physico-chimiques

Dans ce chapitre, nous décrirons en détail plusieurs types de synthèses et leurs caractérisations physico-chimiques afin d'obtenir des NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et de TTF[Ni(dmit)₂]₂ présentant la distribution en taille la plus étroite, la plus grande homogénéité (absence de microcristaux), pureté et reproductibilité. Nous étudierons l'influence de plusieurs structurants : des acides, un polymère et des liquides ioniques (LI).

Ce chapitre est divisé en cinq parties. La vérification des conditions énoncées dans le paragraphe précédent constitue notre cahier des charges et notre première partie.

La deuxième partie décrit les caractérisations physico-chimiques des synthèses de NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂. Dans un premier temps, nous nous pencherons sur les synthèses par voie chimique. Un nouveau protocole **two-pots** avec l'acide dodécanoïque (DA) comme structurant permettant d'obtenir des NPs de 30 nm de diamètre sera discuté. Dans un second temps, nous explorerons une synthèse par voie électrochimique en présence d'un polymère (le poly(éthylène)glycol de masse moléculaire moyenne 400 g.mol⁻¹, abrégé par PEG 400) et d'un LI ([EMIM][SCN]) permettant d'obtenir une deuxième taille de NPs plus petite (2-8 nm de diamètre).

Tout au long de cette partie, nous aborderons aussi l'influence des différents paramètres des synthèses. Pour finir, nous discuterons des effets de radiolyse observés par MET.

Dans la troisième partie, nous décrirons les caractérisations physico-chimiques des synthèses de NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par voie chimique en présence d'un LI ([BMIM][(CF₃SO₂)₂N]) et par voie électrochimique en présence d'un autre LI ([BMIM][BF₄]) (10-20 nm de diamètre).

La quatrième partie est consacrée à la description des différentes synthèses et la cinquième partie est la conclusion du chapitre.

2.1 Cahier des charges

2.1.1 Synthèses

Deux types de protocoles sont utilisés dans l'équipe Molécules et Matériaux afin de synthétiser des NPs de conducteurs moléculaires : un protocole par voie chimique et un protocole par voie électrochimique.

La voie chimique est un protocole où les réactifs sont généralement solubilisés ensemble ou séparément dans un solvant puis ajoutés l'un à l'autre si nécessaire. La voie électrochimique est un protocole où l'on impose un courant qui va permettre d'oxyder une molécule (le donneur) et d'en réduire une autre (l'accepteur) afin de former le composé final. L'avantage de la méthode chimique est qu'elle permet de préparer une plus grande quantité de produit (les ballons ont une plus grande capacité que la surface des électrodes). De plus, les synthèses sont généralement plus rapides. Dans l'optique d'utiliser ces composés pour une future application industrielle, nous privilégierons donc la synthèse par voie chimique quand elle fonctionne.

Le premier prérequis du cahier des charges est donc de favoriser une synthèse de NPs par voie chimique.

2.1.2 Intérêt des structurants pour la nanostructuration

Les conducteurs moléculaires cristallisent généralement sous une forme de longues et fines aiguilles (composés 1-D) ou alors sous une forme de plaquettes (composés 2-D). Afin d'empêcher que ces matériaux croissent dans une ou deux directions privilégiées, il est nécessaire de les nanostructurer. Pour cela, lors des synthèses, des structurants sont introduits tels que des molécules amphiphiles, des LI ou des polymères.

Le deuxième prérequis du cahier des charges est de trouver le structurant (ainsi que les paramètres de synthèse adéquats) qui permet l'obtention du plus grand nombre de NPs.

Les acides : des molécules amphiphiles

L'équipe Molécules et Matériaux s'est déjà intéressée à des molécules amphiphiles tels que des amines à longue chaîne pour la synthèse de NPs de systèmes à base de ET comme $(ET)_2I_3$. Des NPs de 80 nm et de 35 nm de diamètre ont été synthétisées en utilisant comme structurant respectivement la dodécylamine et l'hexadécylamine. Cependant pour la synthèse de $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$, les amines ne peuvent pas être choisies comme structurant car l'azote de l'amine peut se coordonner au cuivre de $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$.

C'est pourquoi nous avons choisi deux acides comme structurant pour synthétiser κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sous forme de NPs : l'acide dodécanedioïque (DDA) (**Fig. 2.1 (a)**) et l'acide dodécanoïque (DA) (**Fig. 2.1 (b)**). Tous les deux sont des molécules amphiphiles, *i.e.* qu'elles possèdent une partie apolaire (appelée queue) et une autre partie polaire (appelée tête). Le rôle que jouent ces deux acides est double. La nucléation s'initie autour de la tête polaire, par « π stacking », *i.e.* par un effet de recouvrement des orbitales π entre la tête et les molécules de ET. La queue apolaire a un effet stérique, *i.e.* elle permet la distanciation des zones de nucléation.

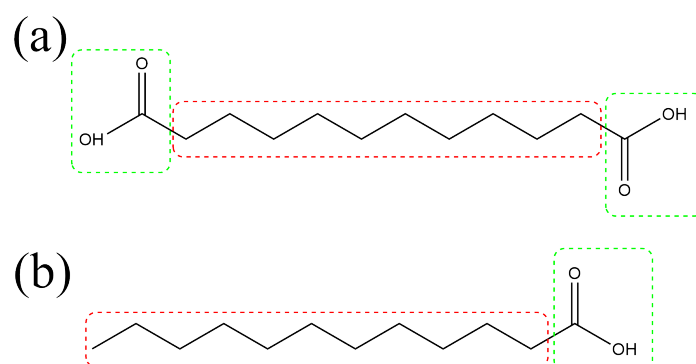


Fig. 2.1 – Structures moléculaires de l'acide dodécanedioïque (DDA) (a) et de l'acide dodécanoïque (DA) (b). Les parties polaires sont représentées en vert et les parties apolaires en rouge.

Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieure à la température ambiante. Les LI fondus à la T_A présentent de nombreux avantages pratiques (ce sont d'excellents solvants, ils sont généralement peu toxiques et les produits secondaires sont faciles à traiter) et sont donc très utilisés. Ce sont des liquides seulement constitués de cations et d'anions. Les cations sont généralement de type dialkylimidazolium, tétraalkylammonium, tétraalkylephosphonium ou alkylpyridium. Les anions sont de type tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, halogénure, mésylate, tosylate, ou trifluorométhylsulfonate.

Leur nature très modulable et leurs propriétés variées en font des produits devenus essentiels dans certains domaines de la synthèse et de la catalyse, de l'extraction, de l'électrochimie, de l'analyse chimique ou des biotechnologies. Ils sont également utilisés comme structurants pour la synthèse de NPs métalliques [51]. Cela nous a motivé à les utiliser comme structurants pour la synthèse de NPs organiques.

Dans les synthèses par voie chimique, quand un LI est mélangé à un solvant, il existe trois régimes [58-60] :

- Régime 1 : LI pur + ajout du solvant. Le solvant aura tendance à s'agréger dans les domaines avec lesquels il a une affinité.

- Régime 2 : Rupture du réseau ionique. LI devient minoritaire \rightarrow formation d'agrégats, contenant des nanocavités : micelles ou « ion clusters ».

- Régime 3 : La concentration du LI diminue et les nanocavités sont détruites. Ce dernier joue alors le rôle d'électrolyte dans la solution.

Le régime souhaité est le numéro 2 : nous espérons que la nucléation des NPs se fera à l'intérieur des agrégats, ces derniers empêchant une croissance du composé sous forme d'aiguille. Cet effet est appelé pseudoencapsulation des réactifs.

Il existe un rapport molaire optimal $\frac{n(LI)}{n(solvant)}$ ¹ où se forment des nanocavités (régime 2), qui sera respecté dans les synthèses par voie chimique. Nous étudierons le cas du LI [BMIM][(CF₃SO₂)₂N] (**Fig. 2.2**) pour la synthèse de NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par voie chimique.

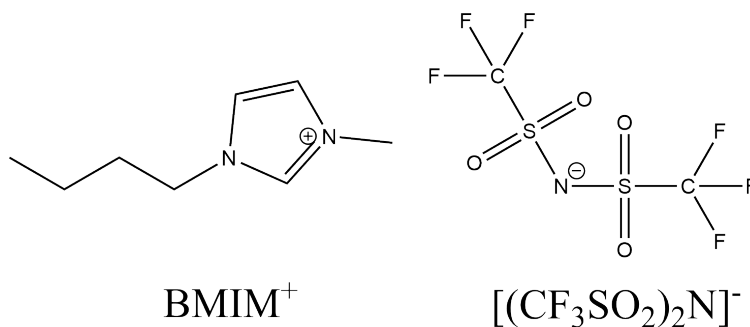


Fig. 2.2 – Structure moléculaire de [BMIM][(CF₃SO₂)₂N].

Nous nous pencherons également sur la nanostructuration de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ par voie électrochimique en présence de la combinaison d'un polymère PEG 400 (**Fig. 2.3 (a)**) et d'un LI [EMIM][SCN] (**Fig. 2.3 (b)**). Pour finir nous décrirons celle de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par voie électrochimique en présence du LI [BMIM]BF₄.

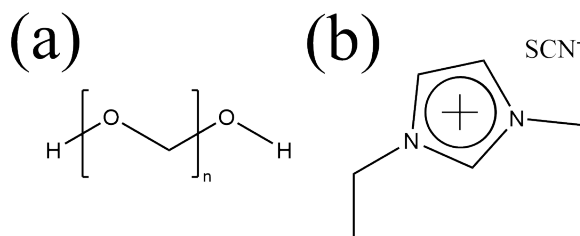


Fig. 2.3 – (a) Poly(éthylène glycol) (PEG 400) et (b) 1-éthyl-3-méthylimidazolium thiocyanate ([EMIM][SCN]).

1. n(LI) et n(solvant) sont respectivement le nombre de moles du LI et du solvant.

2.1.3 Caractérisations physico-chimiques

Une fois les synthèses réalisées nous devons nous assurer que les NPs sont bien de taille nanométrique, constituées de la bonne phase et qu'il n'existe pas d'impuretés, *i.e.* la présence de réactifs n'ayant pas réagi, des produits secondaires ou encore la présence du structurant seul parmi les NPs.

La morphologie est observée par MET, MEB et AFM (*Atomic Force Microscope*). La structure cristalline est vérifiée par diffraction des RX. La présence de produits secondaires amorphes est visible par infrarouge (IR) et analyses élémentaires (CHN). Les analyses IR sont un outil puissant pour étudier la pureté des conducteurs organiques permettant de mettre en évidence les réactifs de départ n'ayant pas réagi et les éventuelles impuretés [61, 62].

Quand cela est possible il est préférable de recouper différentes techniques afin de vérifier que l'on observe bien la même morphologie ou les mêmes impuretés.

Toutes ces analyses constituent le troisième prérequis du cahier des charges.

Ce cahier des charges est schématisé dans la **Fig. 2.4**.

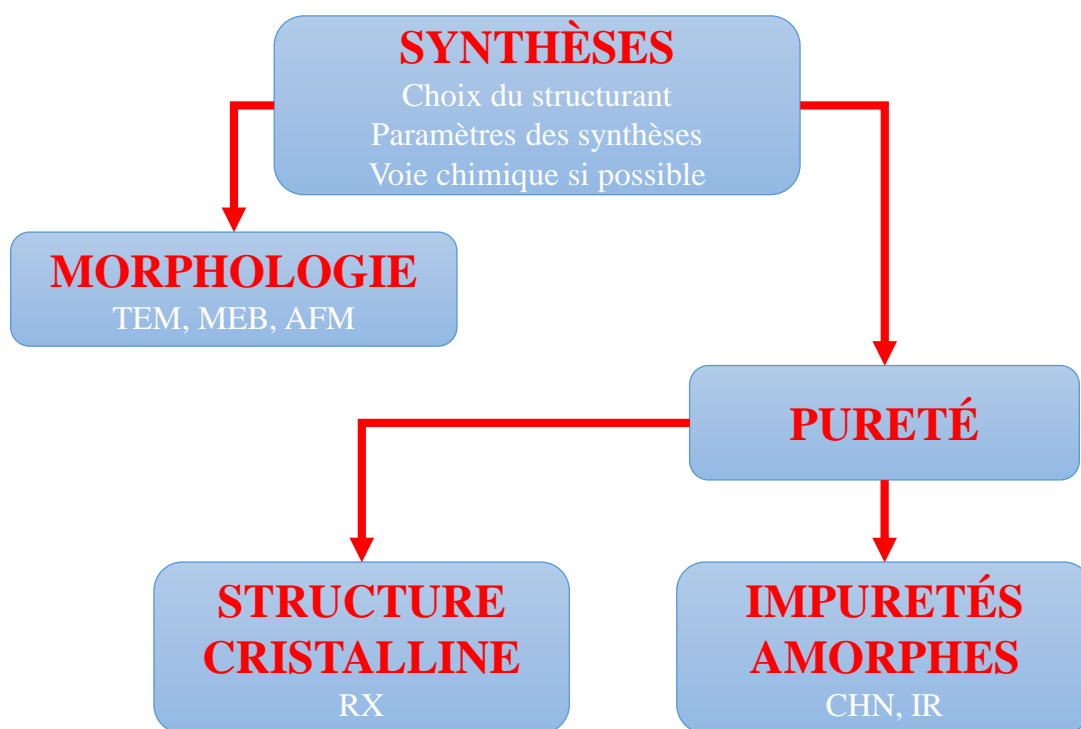


Fig. 2.4 – Cahier des charges à valider après une synthèse.

2.2 κ -(ET)₂Cu(NCS)₂

Dans cette section, nous explorerons, dans un premier temps, deux types de synthèses **one-pot** et **two-pots** par voie chimique en présence de DDA et de DA.

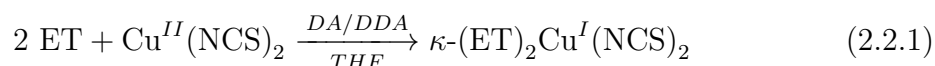
Nous ferons varier différents paramètres de la synthèse afin de trouver les conditions optimales pour synthétiser des NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ les plus pures, sans microcristaux et avec une distribution de taille la plus étroite possible.

Dans un deuxième temps, nous montrerons qu'une synthèse par voie électrochimique avec une combinaison de structurant (PEG 400 et [EMIM][SCN]).

Pour finir, nous discuterons de l'effet de radiolyse qui peut être observé par MET dans les conducteurs organiques.

2.2.1 Nanostructuration en présence d'acides (méthode one-pot)

Le protocole de synthèse par voie chimique de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ en **one-pot** est inspiré de celui décrit par Müller *et al.* [61]. Il repose sur une réaction d'oxydoréduction entre ET neutre et Cu^{II}(NCS)₂, pendant laquelle ET est oxydé en ET⁺ et Cu^{II} est réduit en Cu^I.



Müller *et al.* [61] obtiennent une poudre de microcristaux. Nous avons étudié l'influence de deux structurants (DA et DDA) sur la morphologie des objets obtenus avec cette synthèse (2.2.1).

La synthèse **one-pot** est décrite en 2.4.3.b. Nous appelons cette synthèse **one-pot** car les réactifs, le structurant et le solvant sont ajoutés ensemble dans un même ballon. Le mélange après un certain temps d'agitation à température ambiante (temps de pré-reflux) est porté à reflux pendant une certaine durée (temps de reflux).

La **Table. 2.1** résume les différentes synthèses menées avec le DA et le DDA comme structurant, où les différents paramètres de la synthèse sont modifiés afin d'étudier leurs effets. Nous appellerons tout ces protocoles de synthèse les protocoles **one-pot**.

$\frac{n(\text{DDA}/\text{DA})}{n(\text{ET})}$	THF (mL)	Pré-reflux	Reflux	NPs
1	30	30 min	2h	Oui + microcristaux
Influence de la concentration de structurant				
0	30	30 min	2h	Non + cristaux
0,3				Non + cristaux
0,5				Oui + microcristaux
5				Oui + microcristaux
10				Peu + microcristaux
20				Peu + microcristaux
50				Non + cristaux
100				Non + cristaux
Influence de la concentration des réactifs				
1	10	30 min	2h	Non + cristaux
	20			Oui + microcristaux
	60			Non + cristaux
Influence du temps de pré-reflux				
1	30	1h	2h	Peu + microcristaux
		1h ET+acide puis ajout Cu(NCS) ₂ 10 min		Oui + peu microcristaux
		6h		Cristaux
Influence du temps de reflux				
1	30	30 min	15 min	Pas de produit
			30 min	Oui + peu microcristaux
			1h	Oui + microcristaux
			4h	Non + cristaux
			6h	Pas de produit

Table 2.1 – Tableau récapitulatif des synthèses **one-pot** de NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ avec le DA et le DDA en faisant varier différents paramètres.

Ci-dessous sont listés les différents paramètres qui ont été changés lors des différentes synthèses :

- Le rapport molaire entre l'acide et ET, correspond à la première colonne de la **Table. 2.1**.

- La concentration des réactifs, ce qui revient à modifier la quantité de solvant qui est le tétrahydrofurane (THF), correspond à la deuxième colonne de la **Table. 2.1**.

- Le temps de pré-reflux, correspond à la troisième colonne de la **Table. 2.1**.

- Le temps de reflux, correspond à la quatrième colonne de la **Table. 2.1**.

- La cinquième colonne de la **Table. 2.1**, indique si le composé synthétisé présente des NPs, des (micro)cristaux, ou bien un mélange des deux. Si le composé final présente des cristaux ou des microcristaux la synthèse n'est pas bonne.

Chaque paramètre modifié est en bleu dans la **Table. 2.1**. Les paramètres en rouge dans la **Table. 2.1** sont utilisés comme référence. Ils correspondent à ceux qui donnaient la meilleure synthèse avant l'étude menée dans cette thèse.

Globalement, l'influence des différents paramètres est la même quel que soit l'acide utilisé. Le rendement est globalement toujours de 60 %. DA semble être un meilleur structurant que le DDA, *i.e.* il y a moins de cristaux ou microcristaux, quand DA est utilisé au lieu de DDA.

La **Table. 2.1** nous permet de tirer plusieurs conclusions. Les meilleures synthèses, *i.e.* la présence majoritaire de NPs et l'absence de cristaux ou microcristaux, sont celles où :

- la concentration du structurant par rapport à ET est comprise entre 0,5 et 5.
- le volume du solvant où sont solubilisés les réactifs est compris entre 10 et 60 mL.
- pour un temps de reflux de 1h, soit deux fois plus long que celui de la synthèse de référence (première ligne de la **Table. 2.1**), il y a moins de NPs et plus aucune pour un temps de 6h.
- un temps de reflux de 30 minutes semble le plus optimal.

S'assurer que le produit final ait la bonne morphologie ne suffit pas bien évidemment. Il faut s'assurer qu'il n'y ait pas d'impuretés, que les NPs cristallisent sous la bonne phase κ et que le composé ne soit pas polyphasique.

En premier lieu, la pureté de l'échantillon (*i.e.* l'absence d'impuretés) est vérifiée par des mesures de spectroscopie IR.

Analyse IR

Que l'on change la concentration du structurant, la concentration des réactifs, le temps de pré-reflux ou le temps de reflux, à T_A deux pics additionnels apparaissent en IR dans la zone des CN autour de 2125 cm^{-1} et 2100 cm^{-1} (**Fig. 2.5 (Inset)**) en plus des deux pics caractéristiques du bulk de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ à 2111 cm^{-1} et 2068 cm^{-1} (**Fig. 2.6**). Ces deux pics (présents dans le bulk) correspondent respectivement aux vibrations CN de la chaîne le long de l'axe b et des chaînes $[-\text{Cu(NCS)}-(\text{NCS})-]_n$ [62]. Ils résultent de la vibration de l'anion Cu(NCS)_2^- .

Généralement dans les synthèses **one-pot**, le signal autour de 2100 cm^{-1} est le plus intense, suivi par celui à 2065 cm^{-1} , celui à 2125 cm^{-1} et enfin celui à 2110 cm^{-1} .

Le signal à 2110 cm^{-1} pourrait correspondre au $\text{Cu}^{II}(\text{NCS})_2$ de départ n'ayant pas réagi (**Fig. 2.26** dans la section **2.4.3**). Cependant, le signal le plus intense à 2143 cm^{-1} est absent. Le pic à 2125 cm^{-1} ne correspond pas aux produits de départ. Ces deux pics sont donc le signe de la présence d'une autre phase ou d'impuretés.

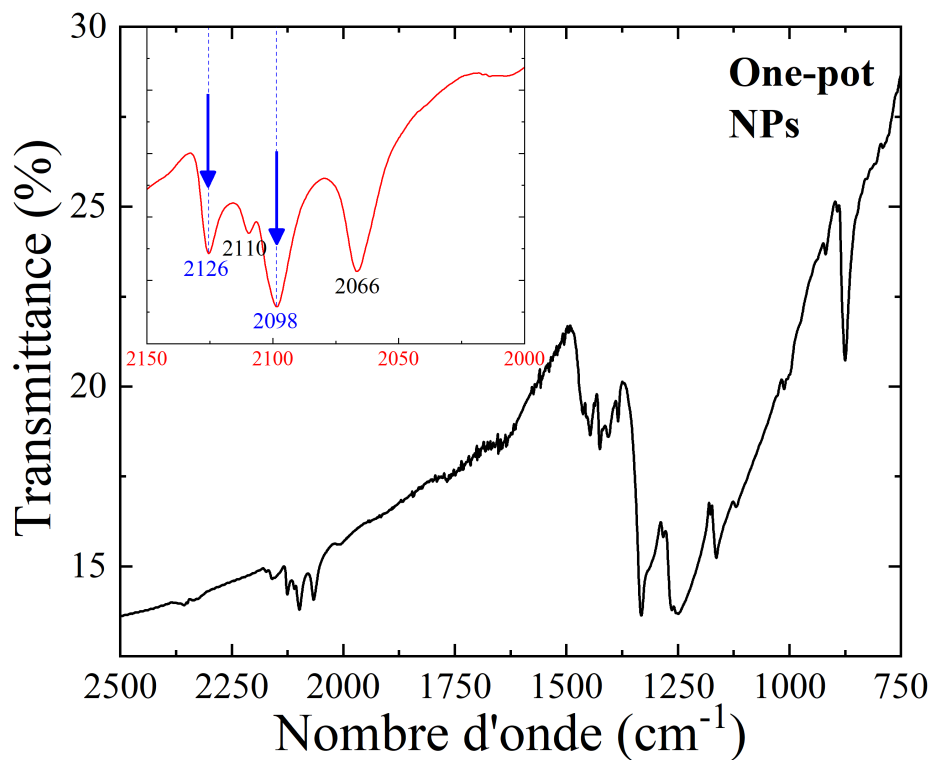


Fig. 2.5 – Spectre IR typique d'une synthèse *one-pot*. (*Inset*) Zoom entre 2000 et 2150 cm^{-1} . Les flèches en bleu indiquent les deux signaux additionnels non présents dans le monocristal.

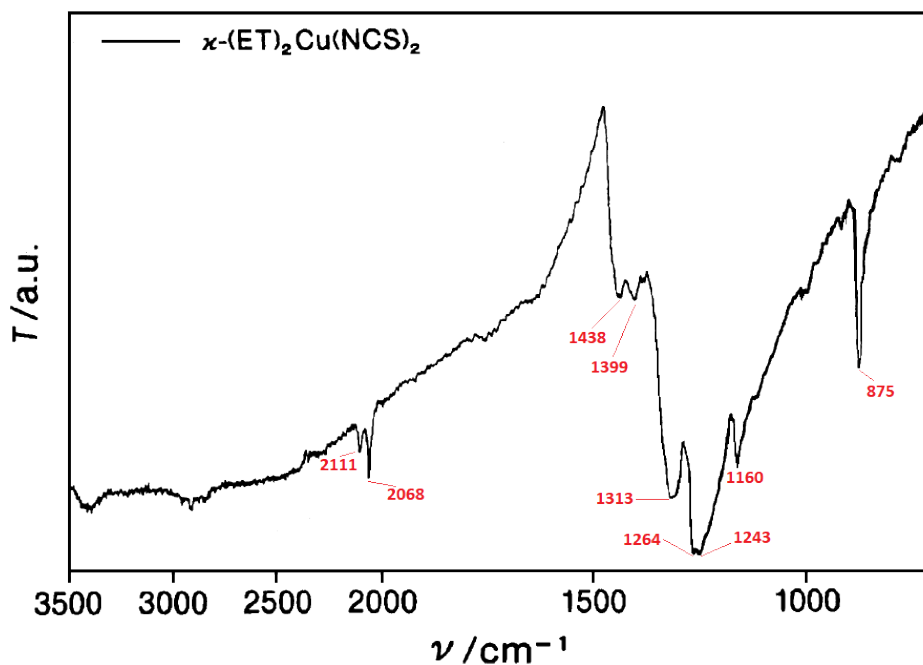


Fig. 2.6 – Spectre IR d'une poudre de cristaux de $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$ [61].

Analyse RX

Le diagramme de diffraction des RX du **one-pot** montre que la phase κ de $(\text{ET})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ est bien présente dans la poudre obtenue. Toutefois, quatre pics additionnels, faibles en intensité, apparaissent à $5,35^\circ$, $12,30^\circ$, $14,04^\circ$ et $16,06^\circ$ en 2θ (**Fig. 2.7**). Ils sont probablement la signature d'une autre phase ou d'un produit tiers qui se forme lors de la synthèse. De plus, les analyses CHN, effectuées *a posteriori*, sont mauvaises pour les **one-pot** avec des écarts de $\pm 3\%$ en C et N et viennent appuyer l'hypothèse que la poudre de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ n'est pas pure.

L'exception à ces signaux additionnels observés par IR et RX, non présents dans le bulk, est observée quand les réactifs ne sont pas ajoutés directement l'un à l'autre dans un même ballon. Cela correspond à la ligne en vert dans la **Table. 2.1**, où $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ est ajouté *a posteriori* à ET et moins de microcristaux se forment.

De là est née l'idée d'imaginer un nouveau protocole où les réactifs seraient solubilisés séparément dans du THF puis ajoutés l'un à l'autre : c'est la synthèse **two-pots**.

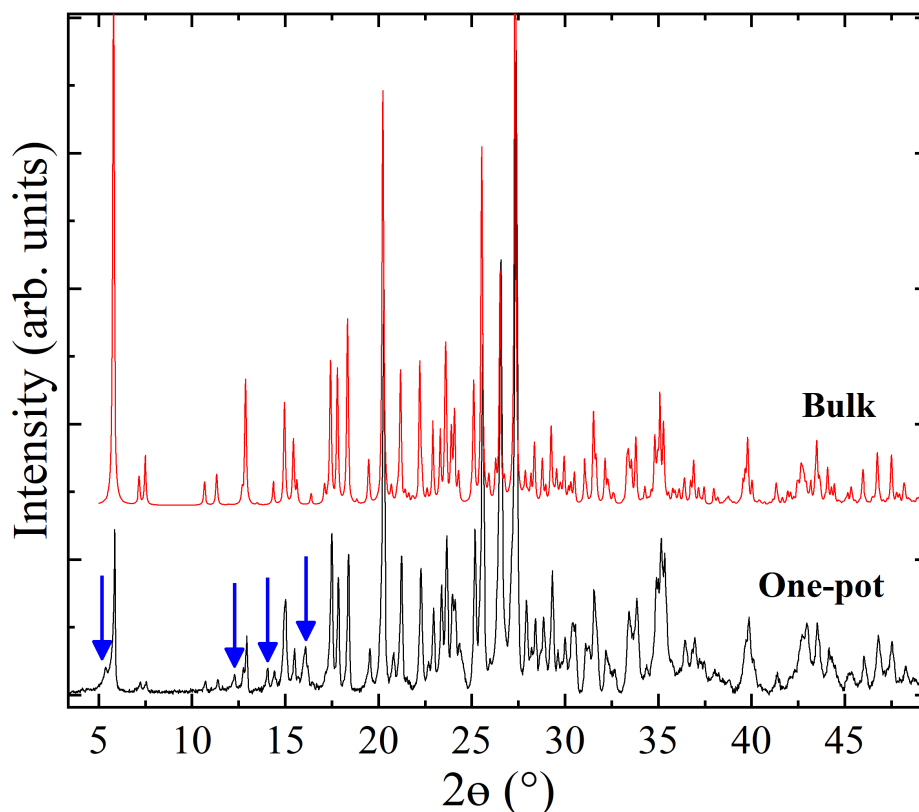
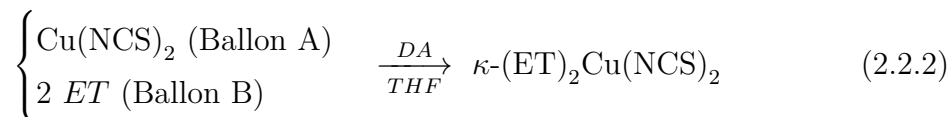


Fig. 2.7 – RX typique d'une synthèse **one-pot** et d'un monocristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$. Les flèches en bleu indiquent les pics additionnels présents dans les NPs et absents dans le monocristal.

2.2.2 Nanostructuration en présence de DA (méthode two-pots)

La réaction de la synthèse **two-pots** est écrite en **2.2.2**. Le protocole expérimental est décrit en **2.4.3.c**.



Nous appelons cette synthèse **two-pots** car Cu(NCS)_2 (réactif 1), le structurant et le solvant sont ajoutés dans un ballon A et ET (réactif 2), le structurant et le solvant sont ajoutés dans un ballon B (contrairement au **one-pot** où tout est introduit dans un seul et même ballon). Le mélange dans chaque ballon est ensuite agité pendant un certain temps, à une température donnée (temps et température d'agitation²). Puis, le mélange d'un ballon est ajouté à l'autre ballon, à une température et un débit donné (type d'ajout). Après la fin de l'addition, un reflux est effectué pendant un certain temps.

Ainsi, tout comme pour la synthèse **one-pot** nous avons fait varier différents paramètres (temps et température d'agitation des deux réactifs, type d'ajout, sens d'addition, temps d'ajout et temps de reflux) pour trouver les conditions optimales de synthèse. Toutes ces synthèses sont résumées dans la **Table. 2.2**.

Sol. A Cu(NCS)_2	Sol. B ET	Type d'ajout	Rdt	IR : $\nu(\text{CN})$	NPs
T_A , 15 min	90 °C, 15 min	A → B (30')	42 %	2067s, 2109s	Oui + grappes
90 °C, 15 min	90 °C, 15 min	A → B (30')	19 %	2059m, 2066s 2108m	Oui + microcristaux
T_A , 1 heure	90 °C, 15 min	A → B (30')	23 %	2173m, 2066s 2110m	Oui + microcristaux
90 °C, 15 min	90 °C, 15 min	A → B (30') + 1h de reflux	16 %	2127s, 2110m 2096s, 2067s	Peu + cristaux
90 °C, 15 min	90 °C, 15 min	A → B (1h30)	17 %	2127s, 2110m 2096s, 2067s	Peu + cristaux
90 °C, 1h	90 °C, 1h	B → A (1h)	12 %	2174s, 2159s	Grappes polymériques

Table 2.2 – Tableau récapitulatif des synthèses **two-pots** de NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ avec le DA en faisant varier différents paramètres. *s* : *strong*, *m* : *medium*

La première et deuxième colonnes de la **Table. 2.2** indiquent à quelle température et pendant combien de temps ont été agités respectivement le mélange du ballon A

2. Température relevée au niveau du chauffe-ballon.

(Cu(NCS)₂, DA et THF) et le mélange du ballon B (ET, DA et THF). La troisième colonne de la **Table. 2.2** indique quelle solution a été additionnée à quelle autre.

Le temps d'addition est indiqué entre parenthèse. La quatrième colonne de la **Table. 2.2** indique le rendement de la synthèse. La cinquième colonne de la **Table. 2.2** indique les vibrations CN les plus intenses. La sixième colonne de la **Table. 2.2** indique si la synthèse aboutit à des NPs ou à un mélange avec des (micro)cristaux.

En vue de l'analyse IR, les fréquences $\nu(\text{CN})$ des complexes Cu^{II}(NCS)₂, Cu^{II}(NCS)₂ (après avoir été chauffé à 180 °C à l'air), α -Cu(NCS)₂ et β -Cu(NCS)₂ sont présentées dans la **Table. 2.3**.

Composé	$\nu(\text{CN})$	Référence
Cu ^{II} (NCS) ₂	2145 (vs) 2098 (vw)	Ce travail
Cu ^{II} (NCS) ₂ (180 °C)	2180 2160	[63]
α -Cu(NCS) ₂	2150 (vs) 2111 (vw)	[64]
β -Cu(NCS) ₂	2172 (vs) 2115 (vw)	[64]

Table 2.3 – Tableau récapitulatif des vibrations $\nu(\text{CN})$ des complexes Cu^{II}(NCS)₂, Cu^{II}(NCS)₂ (après avoir été chauffé à 180 °C à l'air), α -Cu(NCS)₂ et β -Cu(NCS)₂ et leurs références. *vs* : *very strong*, *vw* : *very weak*

Analyse IR

Analysons la **Table. 2.2** ligne par ligne :

- Si la solution A est agitée à 90 °C et non à température ambiante (deuxième ligne du tableau) alors un signal additionnel (non caractéristique de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂) est observé en IR à 2059 cm⁻¹. Ce signal est caractéristique d'un autre composé : α -Cu^I(NCS). De plus, le produit final présente des microcristaux et le rendement est divisé par deux environ (par rapport à la synthèse de la première ligne).

- Si la solution A est agitée à température ambiante pendant 1h (troisième ligne du tableau) alors un signal additionnel (non caractéristique de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂) est observé en IR à 2173 cm⁻¹. Ce signal est caractéristique d'un autre composé : β -Cu^I(NCS). Le produit final présente aussi des microcristaux et le rendement est deux fois plus faible (par rapport à la synthèse de la première ligne).

Ces deux composés ne participent pas à la formation de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, ce qui explique pourquoi le rendement est deux fois plus faible que la première synthèse du tableau (en vert). Les microcristaux observés pourraient tout aussi bien être un produit secondaire qui s'est formé.

- Si après l'addition de A sur B le reflux est poursuivi pendant 1h supplémentaire (quatrième ligne du tableau) ou bien si le temps d'addition est de 1h30 (cinquième ligne du tableau), alors deux signaux additionnels (non caractéristiques de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$) sont observés autour de 2125 cm^{-1} et 2100 cm^{-1} . Ce sont les mêmes signaux additionnels que nous observons lors des synthèses **one-pot**.

- Si la solution B est additionnée à la solution A (sixième ligne du tableau) alors seulement deux pics à 2174 cm^{-1} et 2159 cm^{-1} sont présents. Les micrographies MET semblent indiquer qu'un autre composé se forme.

La synthèse (détaillée en **2.4.3.c**) qui a donné les NPs avec uniquement les deux signaux caractéristiques à 2109 cm^{-1} et 2067 cm^{-1} de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ correspond à la ligne verte de la **Table. 2.2**. Avec ce nouveau protocole, nous avons réussi à éliminer les signaux à 2125 cm^{-1} et 2099 cm^{-1} présents dans la synthèse **one-pot**.

La **Fig 2.8** représente le spectre IR de NPs de 30 nm de diamètre synthétisées selon ce protocole **two-pots** d'après les conditions de la première ligne (en vert) de la **Table. 2.2**. L'absence de modes de vibrations C=O implique que DA n'est pas présent dans la poudre de NPs.

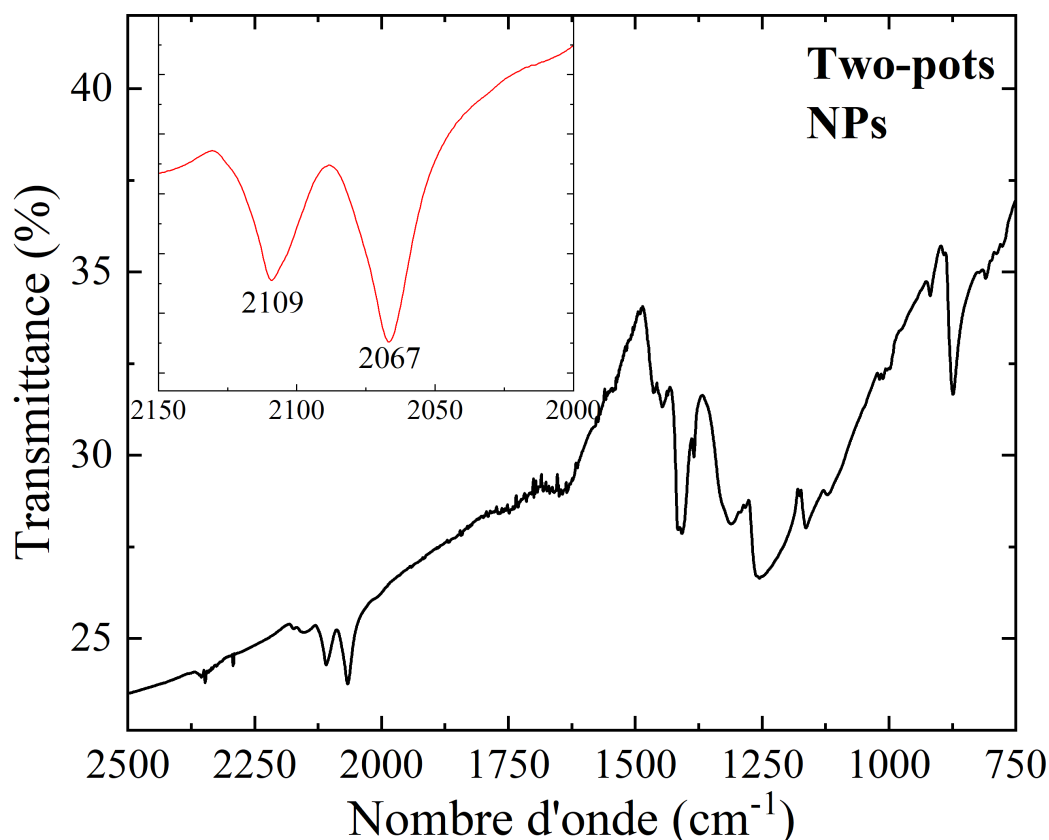


Fig. 2.8 – Spectre IR de NPs de 30 nm de diamètre synthétisées selon le protocole **two-pots**. (Inset) Zoom entre 2000 et 2150 cm^{-1} .

Micrographies MET et MEB

Les micrographies MET montrent que des NPs de 30 nm de diamètre sont obtenues avec une déviation standard de 4 nm. La distribution de taille a été ajustée par une gaussienne (**Fig. 2.9 (Inset) (gauche)**). Les NPs sont généralement bien dispersées mais forment parfois des grappes (**Fig. 2.9 (droite)**). Avec ce protocole seule cette taille de NPs a été obtenue.

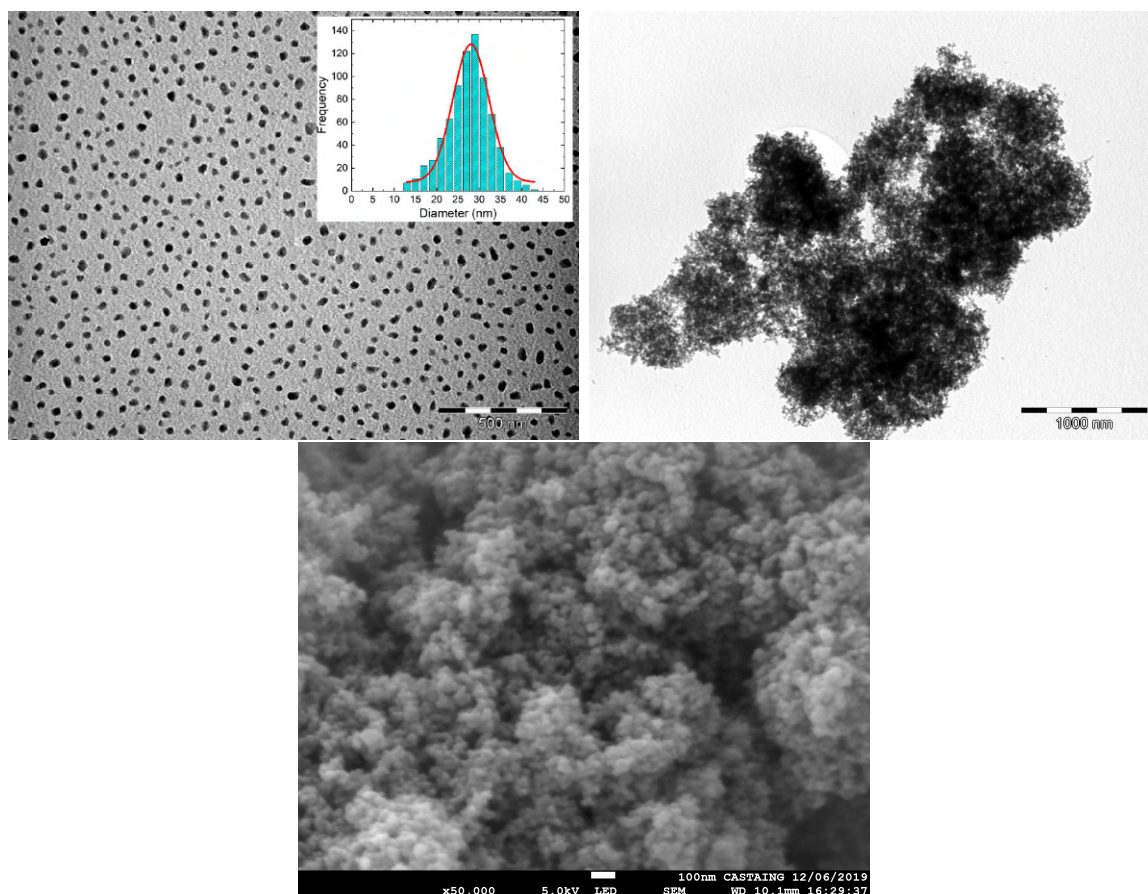


Fig. 2.9 – Micrographies MET de NPs de 30 nm de diamètre selon la méthode *two-pots* bien dispersées (*gauche*) et en grappes (*droite*). Microscopie MEB (*en bas*).

κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sous forme bulk est un matériau 2-D qui cristallise sous forme de plaquette. Les dimensions typiques d'un monocristal sont de 500 μm \times 200 μm \times 30 μm (a **\times** b **\times** c). Qu'en est-il des NPs ? Sont-elles des sphères ou plutôt des plaquettes ?

Pour vérifier cela, des micrographies d'une NP isolée ont été prises en faisant varier l'inclinaison du porte-échantillon, *i.e.* l'angle entre le porte-échantillon et le faisceau d'électrons. Les micrographies MET sont des images 2D, par conséquent en faisant varier l'angle on peut accéder à la structure en 3D selon une direction. Si les NPs sont sphériques, quel que soit l'angle, les dimensions de la NP devraient rester inchangées.

En **Fig. 2.10** sont représentées 9 micrographies MET d'une NP isolée pour des angles compris entre 0 et 80 °. L'évolution de la largeur (L) et la hauteur (H) (en

blanc dans la **Fig. 2.10** pour un angle de 0°) de la NP en fonction de l'angle est reportée dans la **Fig. 2.11**. La largeur reste constante à 27 nm quel que soit l'angle. Cependant, la hauteur qui vaut 34 nm à 0° commence à diminuer fortement à partir de 40° pour atteindre une valeur de 14 nm à 80° .

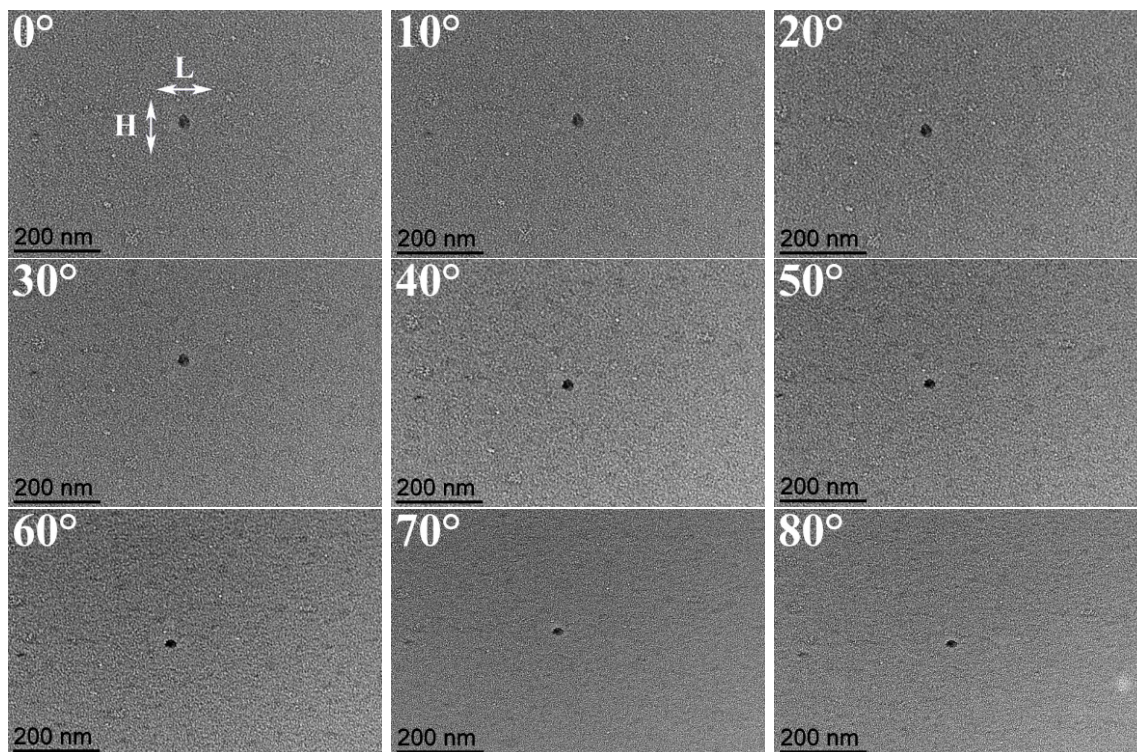


Fig. 2.10 – Microscopie MET de NPs de 30 nm de diamètre selon la méthode *two-pots*.

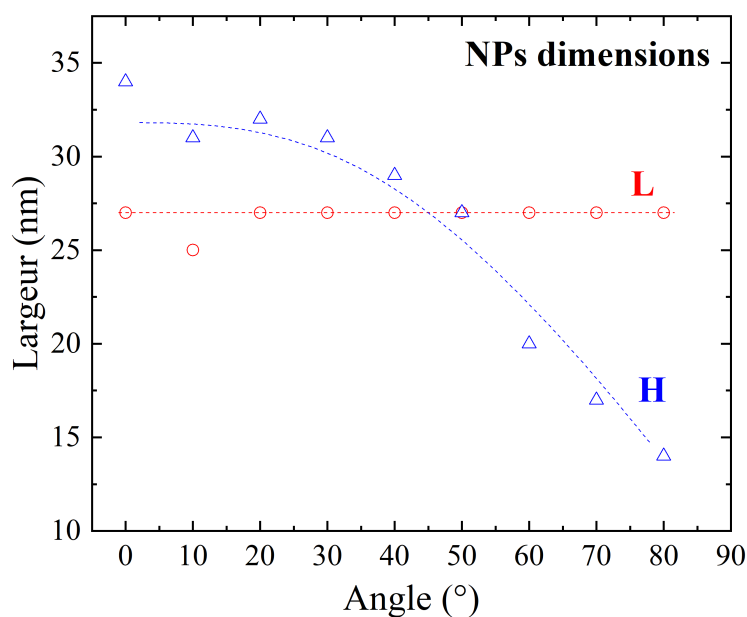


Fig. 2.11 – Evolution de la largeur et de la hauteur d'une NP isolée (d'après les images de la **Fig. 2.10**) en fonction de l'angle entre le porte-échantillon et le faisceau d'électrons. Les lignes en pointillés sont un guide pour les yeux.

Cela met en évidence que les NPs ne sont pas sphériques. Elles pourraient avoir une forme de sphéroïde ou encore de plaquette.

L'image MEB de la **Fig. 2.9** nous permet d'exclure la forme de plaquette et d'opter pour une forme sphérique vraisemblablement déformée sur les pôles : c'est à dire une forme de capsule ou de ballon de rugby.

Analyse RX

La **Fig. 2.12** montrent les spectres RX normalisés de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ bulk et des NPs de 30 nm (**two-pots**). Hormis des variations d'intensité, tous les signaux du bulk sont présents dans la poudre de NPs et aucun pic additionnel n'est présent dans les NPs. Cela confirme que les NPs sont bien la phase κ et que le composé n'est pas polyphasique.

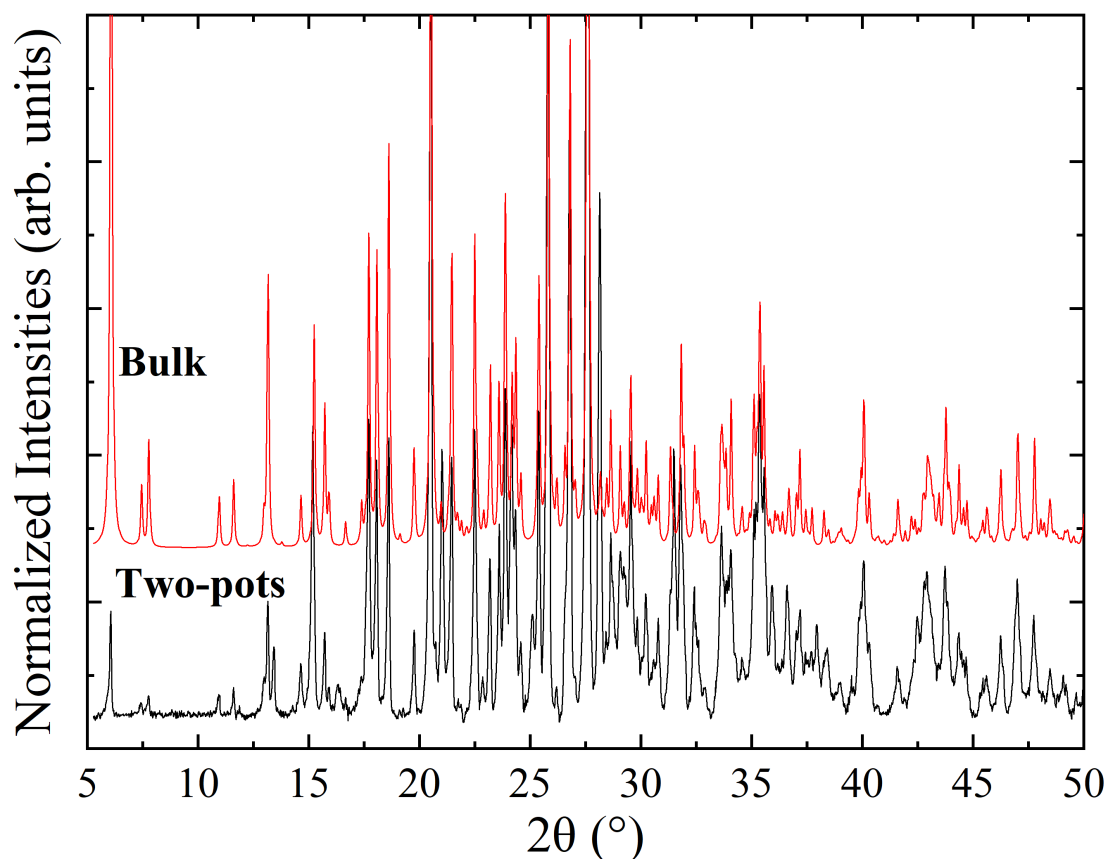


Fig. 2.12 – Spectre RX de NPs de 30 nm de diamètre synthétisées selon la méthode *two-pots* et d'un monocristal de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ synthétisé par électrochimie selon le protocole décrit par Uryama et al. [38].

Nous étudierons les propriétés vibrationnelles de ces NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ de 30 nm de diamètre par spectroscopie Raman et leurs propriétés de transport dans le chapitre 4.

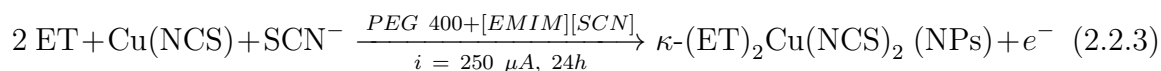
2.2.3 Nanostructuration en présence de PEG 400 et de [EMIM][SCN] (électrochimie)

Dans la section précédente, nous avons décrit la synthèse **two-pots** de NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ de 30 nm de diamètre en présence de DA. Nous avons essayé d'appliquer la même stratégie en remplaçant DA par PEG 400 (**Fig. 2.3 (a)**). Quel que soit le rapport molaire PEG 400/ET (1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20), les temps d'agitation, d'addition et de reflux, le spectre IR montre uniquement les bandes à $\sim 2067\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 2109\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques du monocristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. Cependant, les micrographies MET de ces six échantillons montrent une majorité de plaquettes de taille micrométrique et quelques NPs (de 10 à 70 nm). Cette méthode chimique ne permet pas la préparation sélective de NPs et n'a donc pas fait l'objet d'une étude plus approfondie.

N'ayant pas réussi à obtenir par voie chimique des NPs avec une autre distribution de taille, nous nous sommes penchés sur la voie électrochimique. Dans l'équipe Molécules et Matériaux une synthèse par voie électrochimique permettant d'obtenir des NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ d'environ 10 nm de diamètre en présence de [EMIM][SCN] a déjà été reportée [56].

Cependant, cette synthèse a un faible rendement (autour de 20 %) et n'est pas reproductible. C'est pourquoi nous avons essayé une nouvelle synthèse par voie électrochimique en combinant deux structurants : PEG 400 et [EMIM][SCN].

Dans une cellule électrochimique à un compartiment, est effectuée l'oxydation de ET dans une solution de dichlorométhane de Cu(NCS) , [EMIM][SCN] (3 équivalents molaires par rapport à Cu(NCS)) et contenant PEG 400 (5 à 20 équivalents molaires par rapport à ET) à $55\text{ }^\circ\text{C}$ à une densité de courant constant de $\sim 250\text{ A.cm}^{-2}$. [EMIM][SCN] a un triple rôle : il agit comme électrolyte de support, il fournit un ligand SCN^- supplémentaire et il est l'un des agents de contrôle de la croissance. La synthèse est décrite en **2.4.3.d**.



Pour un rapport molaire PEG 400/ET de 5, le rendement est d'environ 7 %. Pour un rapport molaire PEG 400/ET de 10, 15 et 20, le rendement est proche de 55 %. Seuls ces trois derniers échantillons ont fait l'objet d'une étude plus approfondie. Leurs spectres IR montrent les deux modes de vibration CN à 2067 cm^{-1} et 2110 cm^{-1} attribués à $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ et se superposent parfaitement au spectre IR du monocristal. Le spectre IR pour un rapport molaire PEG 400/ET de 10 est représenté dans la **Fig. 2.13**.

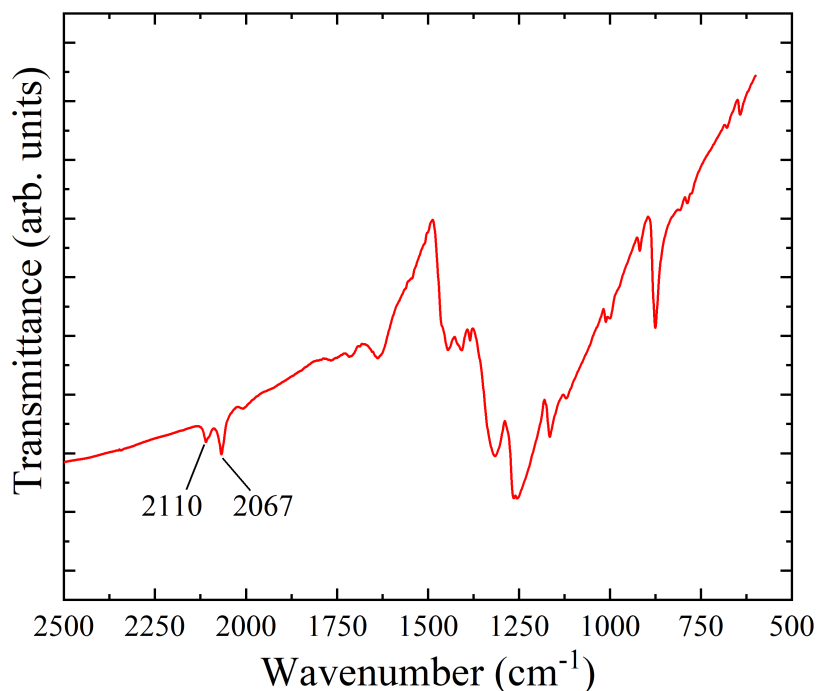


Fig. 2.13 – Spectre IR d'une synthèse de NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ en présence de PEG 400 et [EMIM][SCN] pour un rapport molaire PEG 400/ET de 10.

Pour des rapports molaires de 15 et 20, les micrographies MET montrent une majorité de NPs (de 10 à 70 nm) en plus de quelques plaquettes micrométriques. Pour un rapport molaire PEG 400/ET de 10 (**échantillon abrégé par ET₁₀**), les micrographies MET mettent en évidence la présence exclusive de NPs (**Fig. 2.14**).

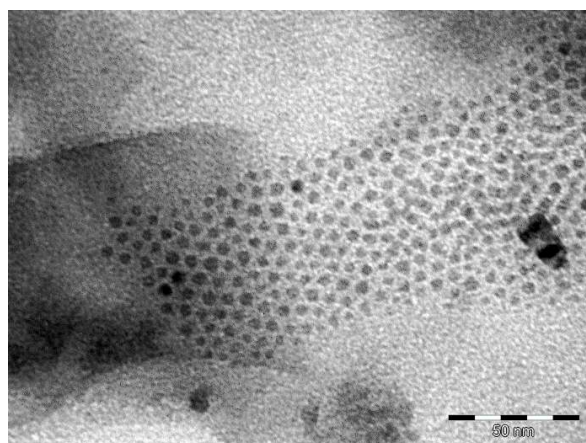


Fig. 2.14 – Micrographie MET de ET₁₀ (échelle = 50 nm).

Plusieurs raisons peuvent expliquer le contrôle de la croissance de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sous forme de NPs en présence de [EMIM][SCN] et de PEG 400. Nous supposons tout d'abord que des interactions π - π peuvent se produire entre l'hétérocycle d'EMIM⁺ et celui de ET. Deuxièmement, le PEG 400 peut s'adsorber sur la surface de l'élec-

trode de platine. Par conséquent, le processus de nucléation de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ est plus étroitement contrôlé à l'interface électrode-solution, et le processus de croissance est rapidement bloqué en raison de l'effet stérique du PEG 400, ce qui conduit à la formation de NPs.

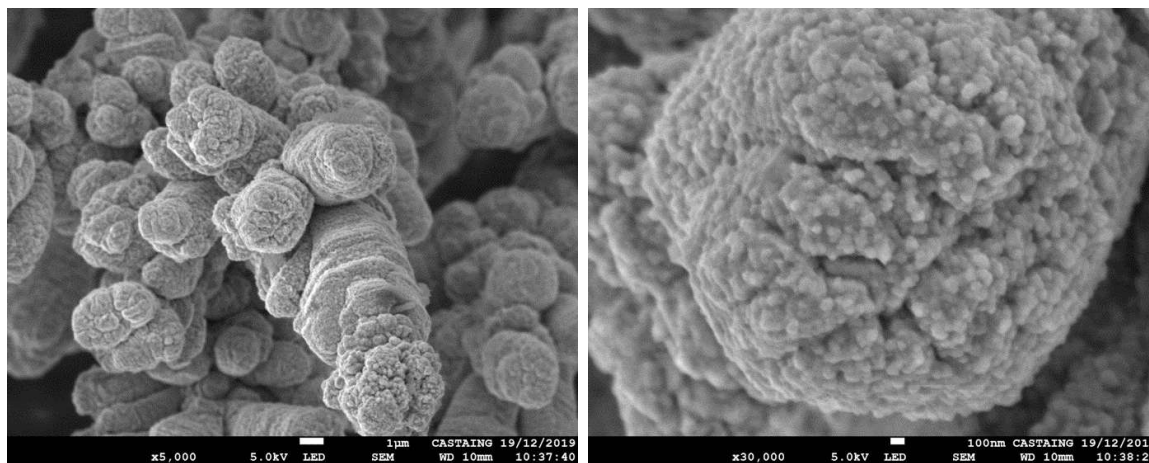


Fig. 2.15 – Micrographies MEB de ET_{10} .

Comme mentionné ci-dessus, ET_{10} est uniquement constitué de NPs (aucun microcristal n'est observée). De plus, il semble présenter des NPs organisées en domaines (Fig. 2.14). Ces NPs ont un diamètre compris entre 2 et 8 nm. Des micrographies MEB confirment la présence de NPs. Ces dernières sont organisées en superstructures en forme de « chou-fleur » (Fig. 2.15).

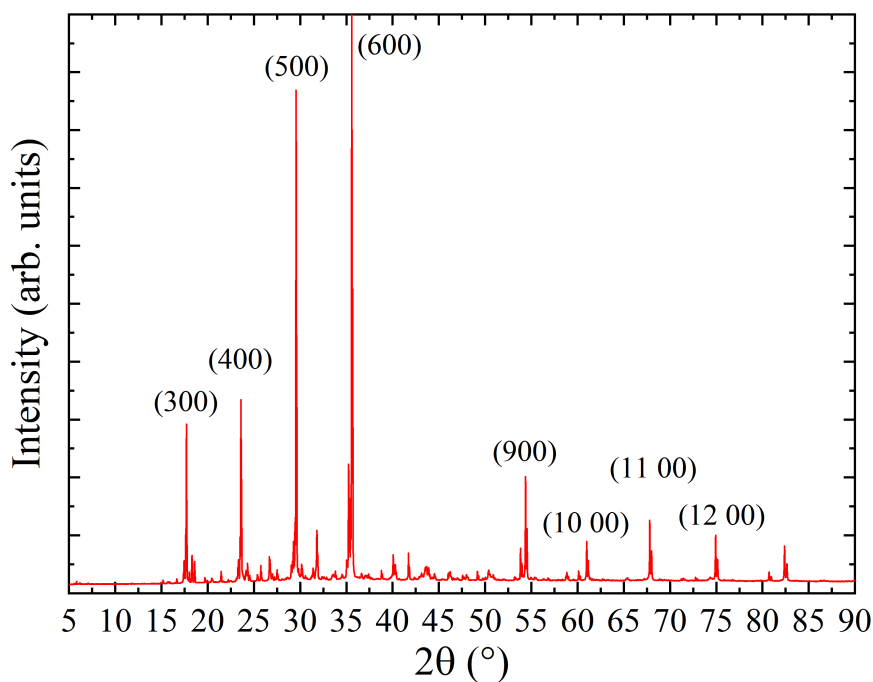


Fig. 2.16 – Diagramme de diffraction des RX sur poudre de ET_{10} .

Le diagramme de diffraction des RX sur poudre de ET_{10} (**Fig. 2.16**) est en accord avec celui du monocristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. Cependant, il présente clairement une orientation préférentielle sur les réflexions de type (h 0 0). Le PEG 400 adsorbé sur la surface du Pt pourrait agir comme une "colle" entre les NPs pendant le processus de croissance. L'orientation des NPs serait ainsi maintenue dans la poudre, une fois que celle-ci est décrochée de l'électrode.

ET_{10} présente une conductivité à température ambiante d'environ $0,08 \text{ S.cm}^{-1}$. Cette valeur est bien inférieure à celle rapportée pour un monocristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ (environ 10 S.cm^{-1} dans le plan (bc)) [40]. Les NPs pourraient être recouvertes de PEG 400 et/ou de [EMIM][SCN], vraisemblablement sous la forme d'une très fine enveloppe à la surface de la particule. Il en résulte une augmentation des résistances intergrains par rapport aux autres poudres microcristallines, ce qui entraîne une diminution de la conductivité électrique.

2.2.4 Étude MET : effet de radiolyse

Il est connu que le faisceau d'électrons du MET peut causer des modifications dans la structure cristalline d'un échantillon [65] : c'est l'effet de radiolyse. Les matériaux organiques sont particulièrement sensibles à cet effet. Si l'énergie des électrons incidents du faisceau est trop importante alors des interactions électron-électron peuvent détruire des liaisons chimiques et créer de nouvelles structures.

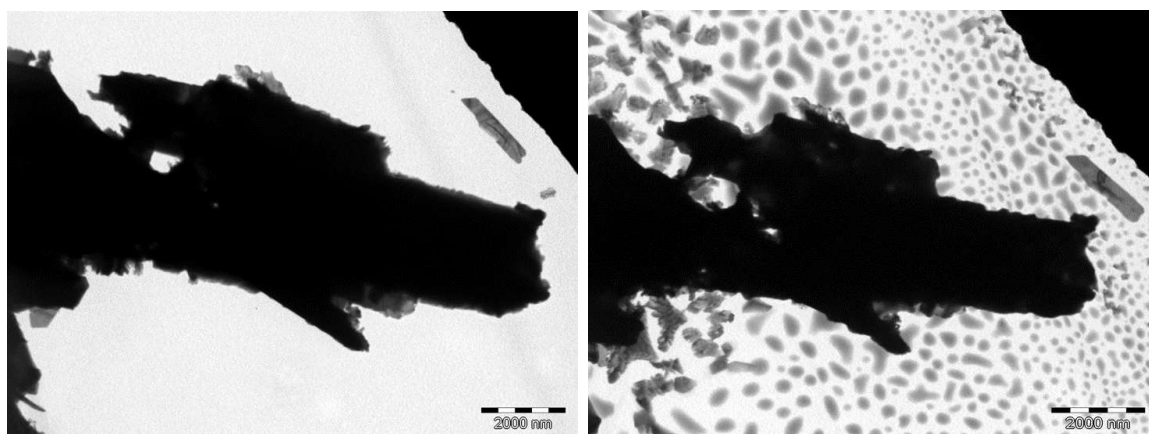


Fig. 2.17 – Microscopie MET à 100 kV de plusieurs microcristaux de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. (*Gauche*) « Tête de loup » avec une faible illumination. (*Droite*) « Tête de loup » après une forte illumination.

Cet effet est illustré dans la **Fig. 2.17**. La photo de gauche est une micrographie MET à 100 kV sous faible illumination de plusieurs microcristaux de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ synthétisés selon la méthode **one-pot**. La photo de droite représente cette même tête de loup après avoir fortement illuminé la zone. Les microcristaux ont explosé ou fondu. Plusieurs tâches ressemblant à des gouttes d'huile sont présentes partout autour de la

tête de loup sur la grille de cuivre. Contrairement aux apparences, ce ne sont pas des NPs issues de la synthèse.

Ces explosions sont assez facilement identifiables et ne prêtent pas souvent à confusion. Cependant, un autre cas de figure peut avoir lieu. Sous l'effet du rayonnement électronique, des NPs peuvent se former au sein d'un microcristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. C'est ce qui est observé dans la **Fig. 2.18**.

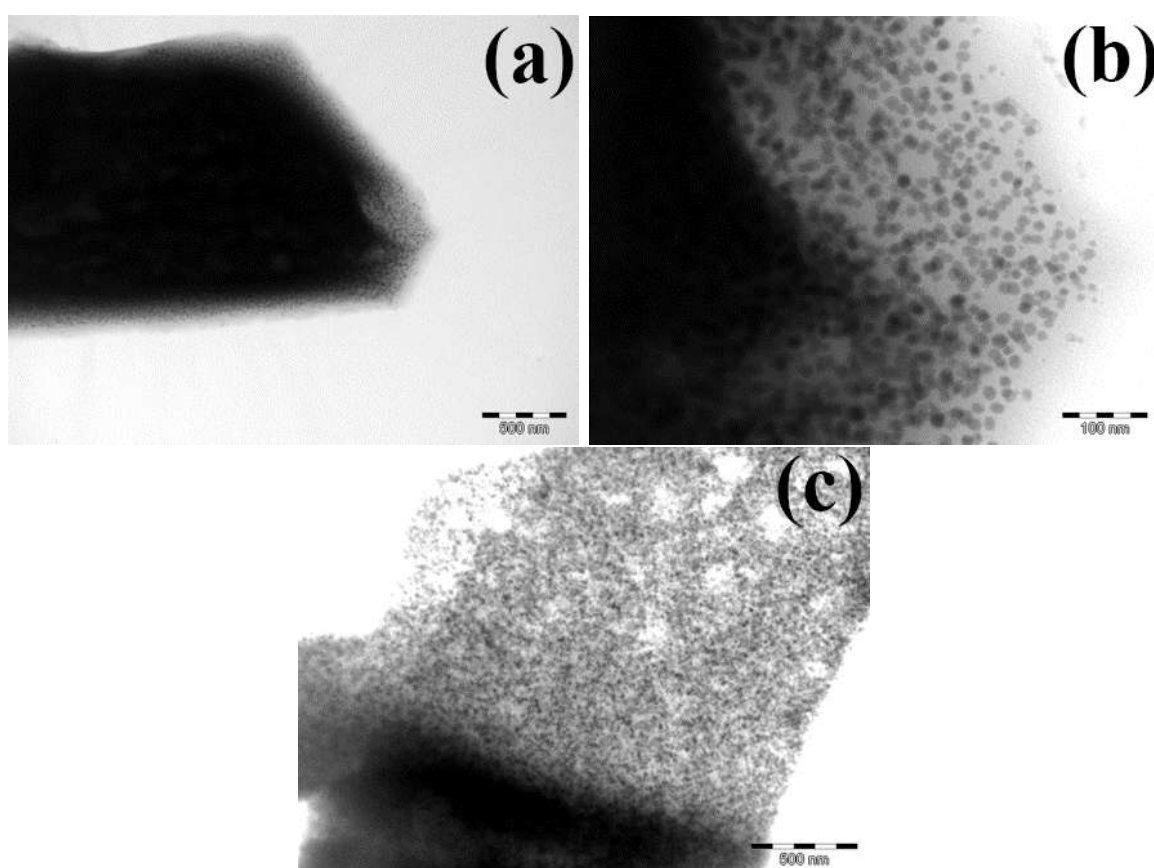


Fig. 2.18 – Microscopie MET à 100 kV de plusieurs microcristaux de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. (a) Un microcristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ après une forte illumination. (b) Ce même microcristal grossi 5 fois. (c) Un second microcristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ après une forte illumination.

En **Fig. 2.18 (a)**, a été prise une micrographie d'un microcristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ après une forte illumination. En effectuant un grossissement de 5 fois de cette image, plusieurs NPs apparaissent dans le cristal (**Fig. 2.18 (b)**). Un autre exemple est représenté en **Fig. 2.18 (c)**. La question qui se pose maintenant est la suivante : est-ce que l'on peut imaginer que ces microcristaux soit constitués de NPs ou alors ces NPs se forment-elles par un effet de radiolyse ?

Afin de pouvoir répondre à cette question, nous avons effectué d'autres micrographies avec un microscope haute résolution, un HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscope*) JEOL JEM 2010 - EDS (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*). Dans un premier temps, nous avons fait une mesure EDS comparative entre

un cristal de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et des NPs au sein d'un cristal après forte illumination (Fig. 2.19).

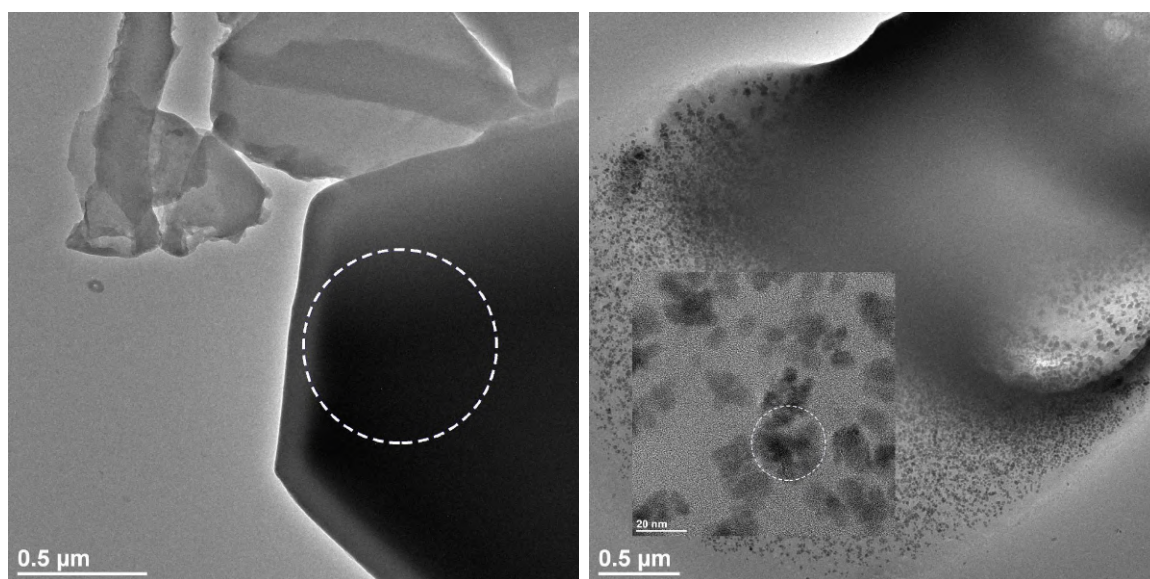


Fig. 2.19 – Microscopie HRTEM à 200 kV (*gauche*) d'un cristal de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ à faible illumination et (*droite*) de nanocristaux présents après forte illumination au sein d'un cristal. Les cercles blancs en pointillé indiquent la zone d'analyse EDS.

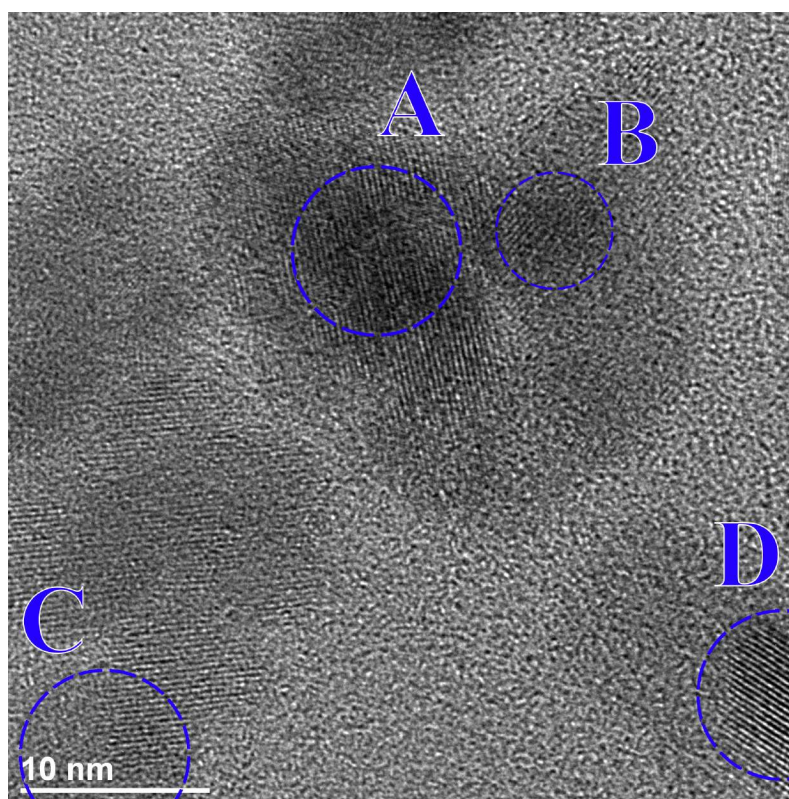


Fig. 2.20 – Plans de diffractions de quatre nanocristaux (A, B, C et D) observés par HRTEM.

κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ a pour formule C₂₂H₁₆CuN₂S₁₈. Donc, il y a dans ce composé un cuivre pour dix-huit soufre. L'analyse EDS sur le cristal donne un rapport de un cuivre pour environ seize soufre (- 12 %). L'analyse EDS sur les nanocristaux après forte illumination donne un rapport de un cuivre pour environ un soufre (- 95 %). Il est donc fortement probable que ces nanocristaux ne soient pas des particules de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂.

La chose intrigante est que ces nanocristaux sont parfaitement cristallisés car leurs plans de diffraction sont clairement visibles (**Fig. 2.20**). Toutefois, aucune des distances entre les principaux plans cristallographiques de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ (*i.e.* 15,1 Å pour (001) ou encore *i.e.* 7,1 Å pour (011)) n'est observée. Cela confirme à nouveau que ces nanocristaux se créent lors de l'irradiation et ne correspondent pas à κ -(ET)₂Cu(NCS)₂.

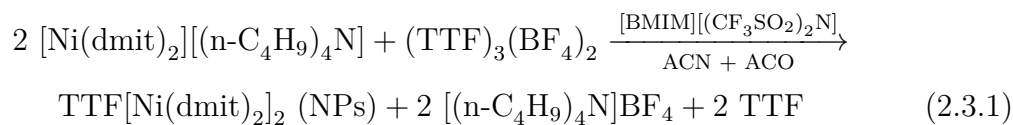
2.3 TTF[Ni(dmit)₂]₂

Dans cette section, nous explorerons, dans un premier temps, un type de synthèse par voie chimique en présence d'un LI ([BMIM][(CF₃SO₂)₂N]), ayant le rôle de structurant. Nous discuterons de la façon de comment ce LI permet de nanostructurer TTF[Ni(dmit)₂]₂ (voir **1.9**) par voie chimique.

Dans un second temps, nous discuterons d'une synthèse par voie électrochimique avec un second LI ([BMIM][BF₄]).

2.3.1 Nanostructuration en présence de [BMIM][(CF₃SO₂)₂N]

La réaction anodique de synthèse de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par voie chimique en présence du LI ([BMIM][(CF₃SO₂)₂N]) est écrite en **2.3.1**. Le détail de la synthèse est décrit en **2.4.3.g**.



Comme expliqué dans la section **2.1.2**, quand un LI est mélangé à un solvant (ici l'acétonitrile (ACN) et l'acétone (ACO)), il faut se placer dans le régime 2 pour espérer la formation de NPs lors de la synthèse.

Dans un mélange [BMIM][(CF₃SO₂)₂N]/ACN, des mesures SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) et WAXS (*Wide-Angle X-ray Scattering*) suggèrent qu'avec un rapport molaire $\frac{n(\text{LI})}{n(\text{ACN})}$ compris entre 0,04 et 0,21; ce LI forme des agrégats (régime 2) [66].

Il est raisonnable d'estimer que le rapport est semblable pour [BMIM][(CF₃SO₂)₂N]

avec ACO. Il semble qu'il n'y ait pas de corrélations entre la longueur des chaînes alkyles du cation du LI (BMIM/HMIM (1-hexyl-3-methylimidazolium)/OMIM (1-octyl-3-methylimidazolium)/...) et la formation des nanocavités. Il s'en forme le plus avec BMIM.

Plusieurs synthèses ont été réalisées pour des rapports molaires $\frac{n(LI)}{n(ACN+ACO)}$ de 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 et 0,5.

Toutes ces synthèses présentent un mélange de NPs et de cristaux. Ces derniers sont majoritaires. Pourtant, nous nous sommes placés dans le régime numéro 2, *i.e.* dans le bon rapport LI/solvant pour lequel se forment les nanocavités.

En fait, autour de ces structures organisées de LI, rien n'empêche la réaction de se faire dans le solvant (donc à l'extérieur des nanocavités) et d'obtenir des cristaux.

Une micrographie MET en **Fig. 2.21** illustre le mélange de NPs et de cristaux obtenus par voie chimique en présence de [BMIM][$(CF_3SO_2)_2N$] pour un rapport de 0,1 (celui où sont présentes le plus de NPs).

L'approche par voie chimique en présence d'un LI a donc été écartée et nous nous sommes penchés sur la voie électrochimique.

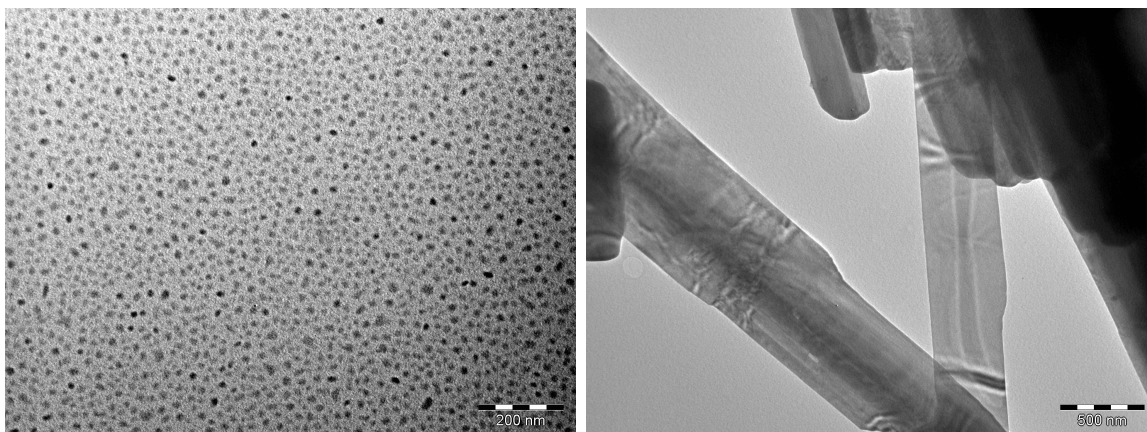
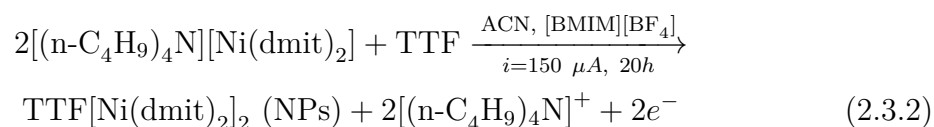


Fig. 2.21 – Microscopie MET à 100 kV d'une synthèse en présence de [BMIM][$(CF_3SO_2)_2N$] présentant un mélange de NPs (*gauche*) et de cristaux de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ (*droite*).

2.3.2 Nanostructuration en présence de [BMIM][BF₄] (électrochimie)

La réaction de synthèse de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par voie électrochimique en présence du LI [BMIM][BF₄] est écrite en **2.3.2**. Le détail de la synthèse est décrit en **2.4.3.h**.



Tout comme par voie chimique, nous utilisons un LI : [BMIM][BF₄]. Cependant, cette fois-ci le LI viendra se fixer sur les électrodes et la nanostructuration ne se fait pas en solution mais sur ces dernières.

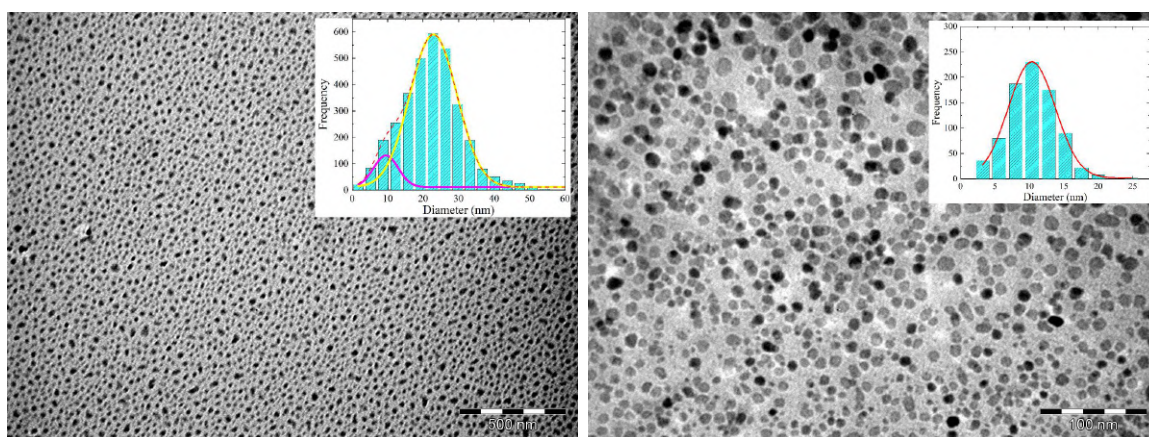


Fig. 2.22 – Microscopie MET à 100 kV de NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ synthétisées par voie électrochimique. L'échantillon présente deux tailles de NPs (10 nm et 23 nm de diamètre).

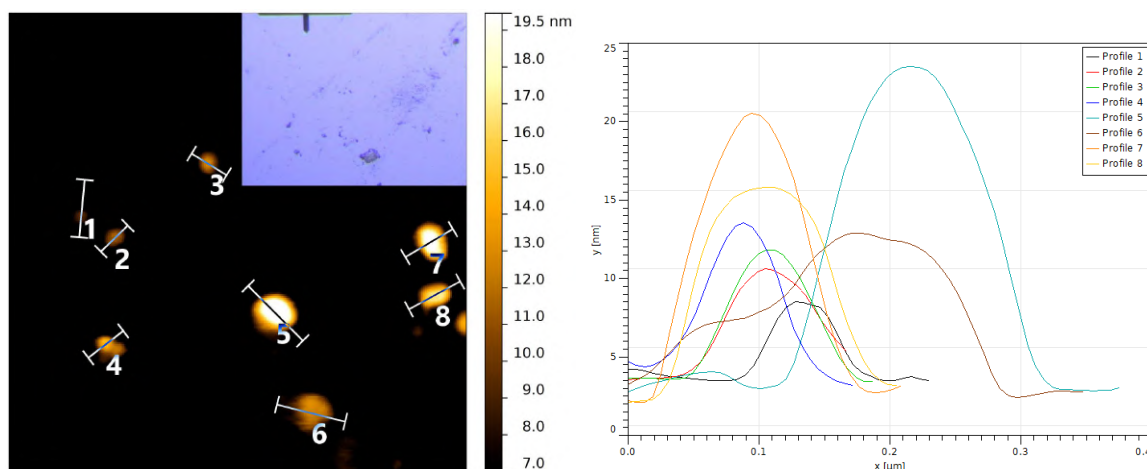


Fig. 2.23 – Images AFM des NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ sur une plaque de silicium. (*Gauche*) Vue nanométrique et (*Inset*) microscopique. (*Droite*) Profil des distributions de taille des huit NPs indexées dans la vue nanométrique.

Les micrographies MET montrent que des NPs de 23 nm et 10 nm de diamètre sont obtenues avec une déviation standard respectivement de 0,2 nm et 3 nm (**Fig. 2.22** (**Inset**)).

L'analyse AFM confirme les tailles observées par MET entre 10 et 20 nm (**Fig. 2.23**). La vue microscopique ((**Inset**) de la **Fig. 2.23**) confirme l'absence de microcristaux (longues aiguilles) dans cette poudre de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$.

Le spectre IR de la **Fig. 2.24** confirme la présence des entités TTF et $\text{Ni}(\text{dmit})_2$. Les modes à 1292 cm^{-1} et 1242 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations C=C des deux molécules [67]. Le doublet caractéristique présent dans tous les composés contenant la molécule $\text{M}(\text{dmit})_2$ ($\text{M} = \text{métal}$), présente des maximums à 1072 cm^{-1} et 1058 cm^{-1} [68]. Le pic à 820 cm^{-1} est attribué à un mode d'élongation de TTF [69]. La bande située à 509 cm^{-1} correspond au mode symétrique d'élongation $\text{S}_2\text{C}=\text{S}$ du fragment dmit [68].

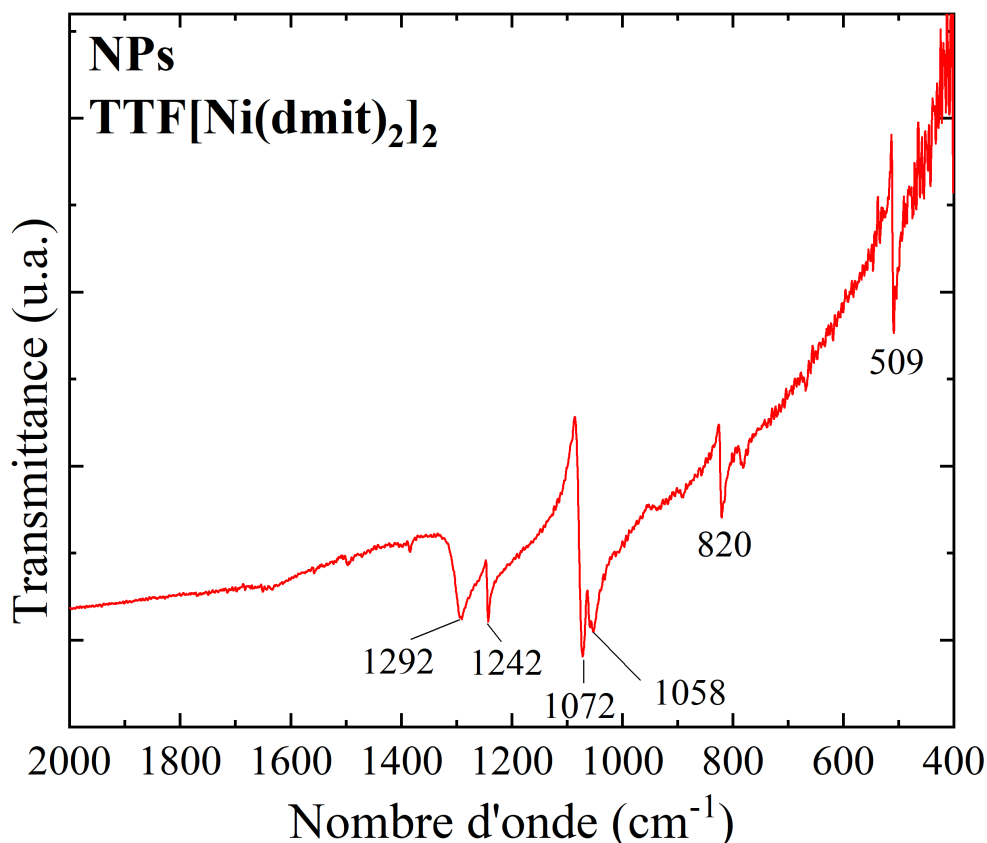


Fig. 2.24 – Spectre IR de NPs de 10 - 20 nm de diamètre de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ entre 400 et 2000 cm^{-1} .

La **Fig. 2.25** montre les spectres RX du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ et des NPs de 23 nm normalisés. Hormis des variations d'intensité, tous les signaux du bulk sont présents dans la poudre de NPs et aucun pic additionnel n'est présent dans les NPs. Cela confirme que les NPs sont bien la phase TTF[Ni(dmit)₂]₂ et que le composé n'est pas polyphasique.

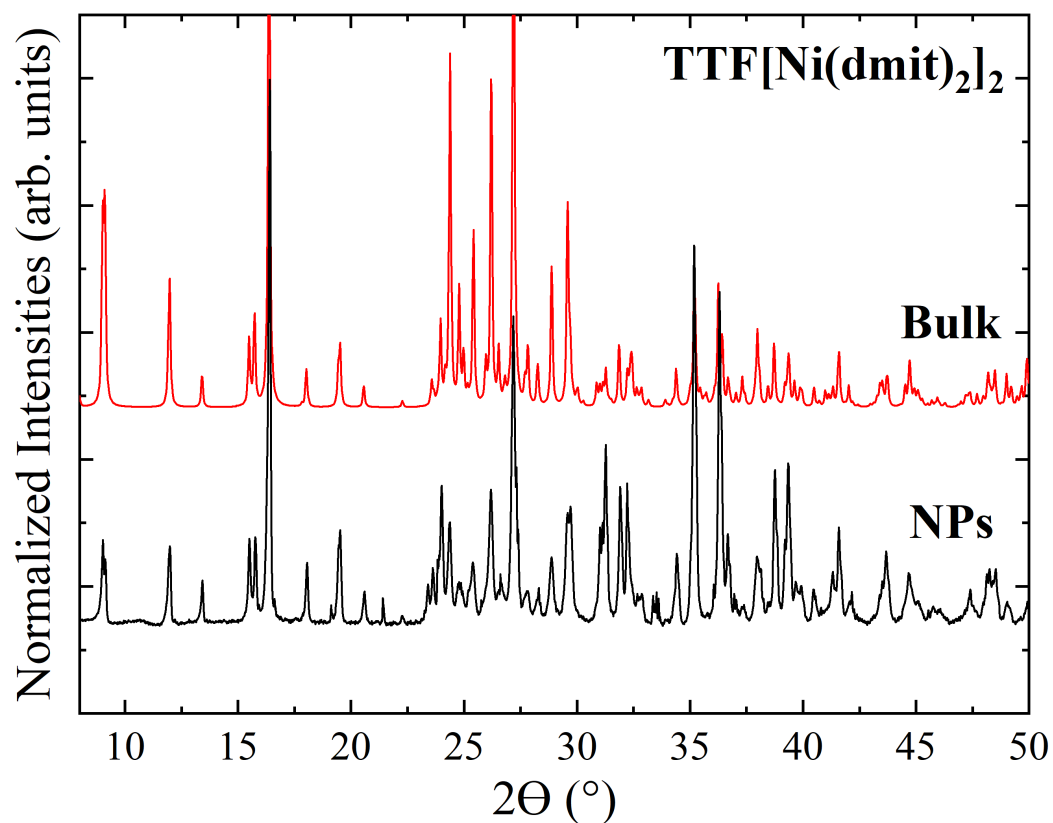


Fig. 2.25 – Spectre RX de NPs de 10 - 20 nm de diamètre de TTF[Ni(dmit)₂]₂ et du bulk du même composé.

Nous étudierons les propriétés vibrationnelles de ces NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par spectroscopie Raman dans le chapitre 5.

2.4 Section expérimentale

2.4.1 Réactifs et structurants commerciaux

Les réactifs et structurants listés ci-dessous sont disponibles dans le commerce et utilisés sans autre purification.

Acide dodécanedioïque : DDA, ($C_{12}H_{23}O_4$) $HCOOH(CH_2)_{10}COOH$, Aldrich (pureté 99 %), n ° CAS 693-23-2.

Acide dodécanoïque : DA, ($C_{12}H_{24}O_2$) $CH_3(CH_2)_{10}COOH$, Aldrich (pureté ≥ 98 %), n ° CAS 143-07-7.

Bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène : BEDT-TTF (ET), ($C_{10}H_8S_8$), Aldrich (pureté : 98 %), n ° CAS 66946-48-3.

Tétrathiafulvalène : TTF, ($C_6H_4S_4$), Aldrich (pureté : 97 %), n ° CAS 31366-25-3.

1-Butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide : [BMIM][$(CF_3SO_2)_2N$], ($C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$), Aldrich (pureté ≥ 98 %), n ° CAS 174899-83-3.

Poly(éthylène glycol) de masse moléculaire moyenne 400 $g.mol^{-1}$: PEG 400, ($H(OC H_2C H_2)_nOH$), Aldrich, n ° CAS 25322-68-3.

2.4.2 Solvants

Les solvants utilisés ont été fraîchement distillés et dégazés avant utilisation.

Acétone : ACO, (C_3H_6O) CH_3COCH_3 .

Acétonitrile : ACN, (C_2H_3N) CH_3CN .

Ethanol : C_2H_6O (C_2H_5OH), utilisé sans purification complémentaire.

Ether : $C_4H_{10}O$ ($(C_2H_5)_2O$), utilisé sans purification complémentaire.

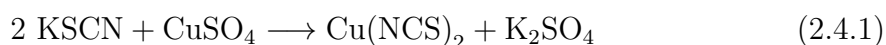
Tétrahydrofurane : THF, de formule C_4H_8O .

2.4.3 Synthèses

Toutes les synthèses ont été effectuées sous une atmosphère inerte d'argon en utilisant une rampe à vide.

2.4.3.a Synthèse du complexe $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCS})_2$: précurseur pour la synthèse de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ par voie chimique

La procédure de synthèse de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCS})_2$ est inspirée de celle de Hull *et al.* [70].



Dans un erlenmeyer, 1,9 g de KSCN (19,6 mmol) sont dissous dans 20 mL de H_2O . La solution incolore est placée dans une ampoule pour une addition goutte à goutte. Dans un ballon, 1,6 g de CuSO_4 (9,81 mmol) sont dissous dans 50 mL d'acide sulfurique à 15 %. Le ballon est maintenu à 0 °C, la solution est bleue.

Une addition goutte à goutte de l'ampoule dans le ballon est effectuée à 0 °C. La solution bleue devient noire. Cette dernière est agitée, toujours à 0 °C, pendant 15 minutes puis filtrée.

Un précipité noir est obtenu. Il est lavé avec 50 mL d' H_2O glacée puis avec 30 mL d' H_2O à température ambiante (pour éliminer les cristaux résiduels de CuSO_4). Un dernier lavage à l'éther est effectué.



$$m_{\text{exp}} \sim 1,1 \text{ g}$$

$$\text{Rendement} \sim 62,5 \%$$

Analyses : % exp. (% calc.) C : 13,3 % (13,4 %); H : 0,0 % (0,0 %); N = 15,6 % (15,6 %).

En **Fig. 2.26** est représenté le spectre IR de $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ synthétisé d'après la réaction **2.4.1**. Les pics indiqués sur la **Fig. 2.26** sont caractéristiques de ce composé [63].

En **Fig. 2.27** les spectres RX de $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ synthétisé d'après la réaction **2.4.1** sont comparés à ceux enregistrés par Cliffe *et al.* [71]. Les deux spectres se superposent parfaitement, ce qui indique que les deux composés ont la même structure cristalline.

Le produit synthétisé est bien $\text{Cu}(\text{NCS})_2$. Ce dernier présente une pureté suffisante et possède la bonne structure cristalline.

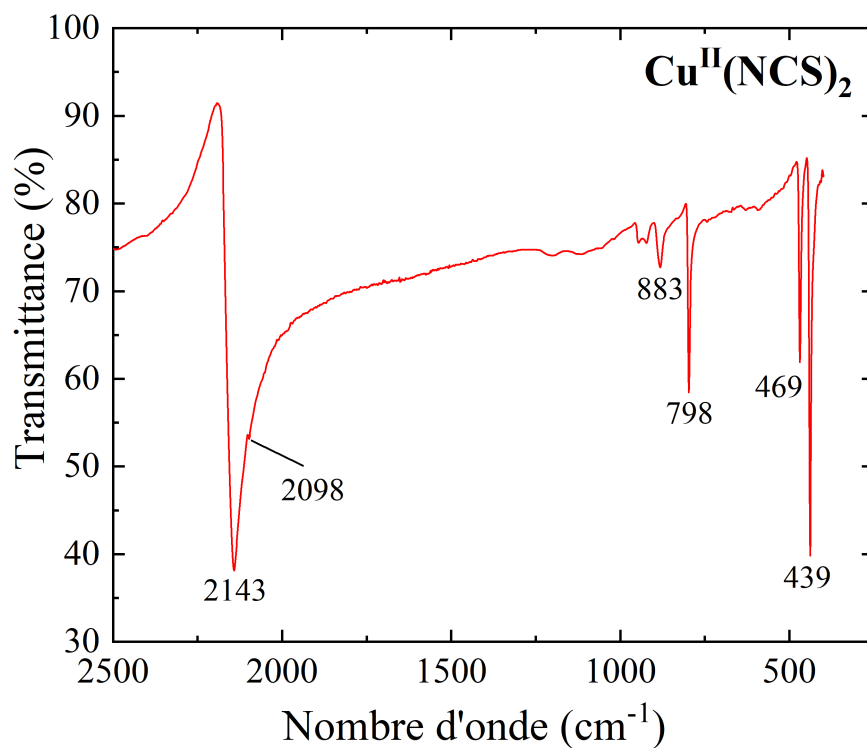


Fig. 2.26 – Spectre IR de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCS})_2$ synthétisé d'après la réaction décrite en 2.4.1.

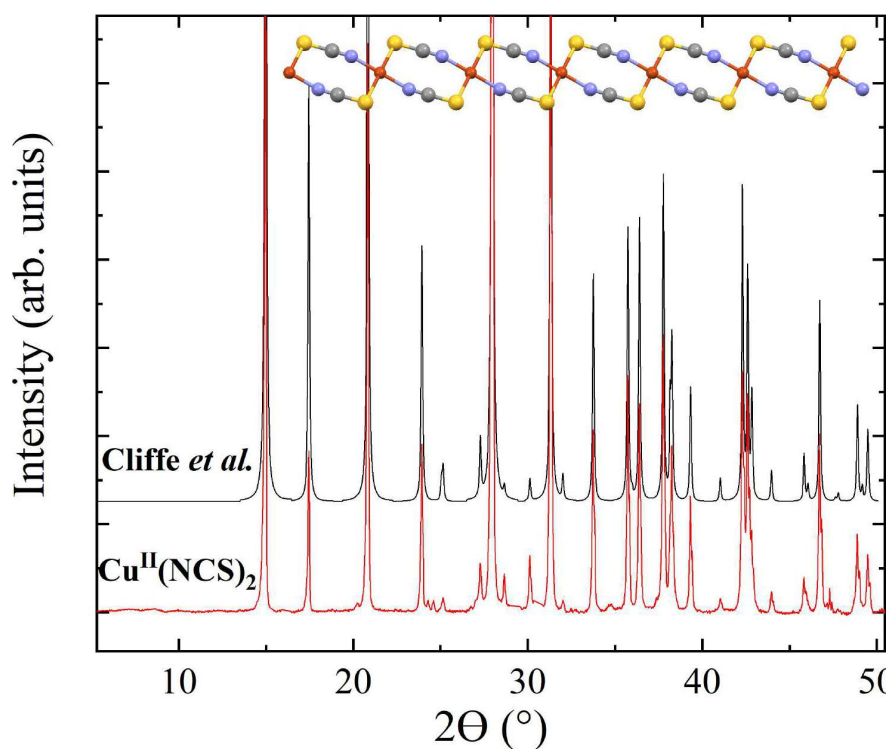


Fig. 2.27 – Spectre RX de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCS})_2$ synthétisé d'après la réaction décrite en 2.4.1
(C : gris, N : bleu, S : jaune, Cu : rouge).

2.4.3.b Synthèse de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ en one-pot en présence de DA ou de DDA

La synthèse de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ en **one-pot** en présence de DA ou de DDA est décrite ci-dessous.



Dans un bicol, sont introduits 77 mg (0,2 mmol) de ET, 18 mg (0,1 mmol) du sel de cuivre Cu^{II}(NCS)₂ et 40 mg (0,2 mmol) de DA ou 46 mg (0,2 mmol) de DDA dans une solution de 30 mL de THF distillé. La stœchiométrie de ET par rapport à Cu^{II}(NCS)₂ est de 2 : 1. Le mélange est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Il est alors porté à reflux pendant deux heures à 85 °C. Après filtration, une poudre noire est obtenue.

$$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2 : \text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{S}_{18}, \text{ M} = 180 \text{ g.mol}^{-1}$$

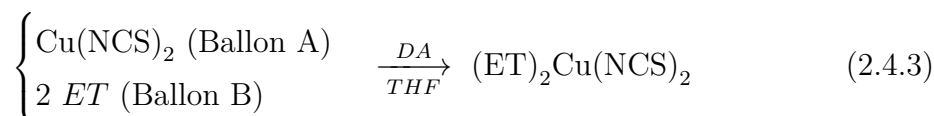
$$m_{exp} \sim 59,2 \text{ g}$$

$$\text{Rendement} \sim 60 \%$$

Analyses : % exp. (% calc.) C : 24,3 % (27,8 %) ; H : 0,3 % (1,7 %) ; N = 6,2 % (3,0 %).

2.4.3.c Synthèse de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ en two-pots en présence de DA

La réaction de la synthèse **two-pots** est décrite ci-dessous.



Dans un ballon A sont introduits 18 mg (0,1 mmol) du sel de cuivre Cu(NCS)₂, 50 mL de THF distillé et 40 mg (0,2 mmol) de DA. Dans un ballon B sont introduits 77 mg (0,2 mmol) de ET, 50 mL de THF distillé et 40 mg (0,2 mmol) de DA. La stœchiométrie de ET par rapport à Cu^{II}(NCS)₂ est de 2 : 1. Les solutions du ballon A et du ballon B sont agitées pendant 15 minutes respectivement à T_A et à 90 °C.

La solution A est ajoutée à la solution B à 90 °C, goutte à goutte, avec une ampoule à brome, à un débit de 1,5 mL.min⁻¹. Quand l'addition est terminée, le solide noir obtenu est filtré, lavé avec 3 × 10 mL de THF chaud, 10 mL d'éther et enfin séché sous vide.

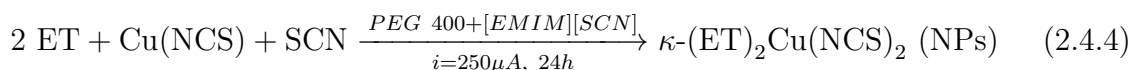
$$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2 : \text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{S}_{18}, \text{ M} = 180 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m_{exp} \sim 41,5 \text{ g}$$

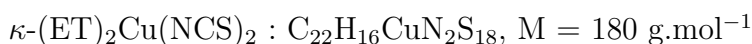
Rendement $\sim 42\%$

Analyses : % exp. (% calc.) C : 27,1 % (27,8 %); H : 1,3 % (1,7 %); N = 3,5 % (3,0 %).

2.4.3.d Synthèse de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ en présence de PEG 400 et de [EMIM][SCN]



La synthèse est réalisée dans une cellule électrochimique à un compartiment avec deux électrodes de platine (de longueur $L = 1$ cm et de diamètre $d = 1$ mm). La distance entre les deux électrodes est d'environ 1 cm. La cellule est remplie avec 60 mg (0,16 mmol) de ET, 10 mg (0,08 mmol) de Cu(NCS), 34 μL (0,24 mmol) de [EMIM][SCN], du PEG 400 (5, 10, 15 ou 20 équivalents molaires par rapport à ET) et 50 mL de CH_2Cl_2 . L'électrolyse est menée à 55 °C avec une densité de courant d'environ 250 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sous agitation pendant un jour. Après un lavage au dichlorométhane et à l'éther puis un séchage sous vide, une poudre noire de NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ est obtenue.



Rendement $\sim 7\%$ pour un rapport molaire PEG 400/ET de 5 et $\sim 55\%$ pour un rapport molaire PEG 400/ET de 10, 15 ou 20.

Analyses : % exp. (% calc.) C : 27,1 % (27,8 %); H : 1,3 % (1,7 %); N = 3,5 % (3,0 %).

2.4.3.e Synthèse de [(n-C₄H₉)₄N]₂Ni(dmit)₂ : précurseur pour la synthèse de [(n-C₄H₉)₄N]Ni(dmit)₂

Une solution de méthanolate de sodium (CH_3ONa) est préparée en ajoutant 990 mg (43,1 mmol) de sodium à 21 mL de méthanol. Quand le sodium a totalement réagi, 2,5 g (6,24 mmol) de dmit(COPh)₂ ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_5$) sont ajoutés à la solution. Celle-ci devient rouge. Après 15 minutes, une solution de 711 mg (3 mmol) de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) dans 150 mL de CH_3OH est transférée par canule dans la solution rouge précédente. La solution devient violette. Après une agitation de 30 minutes, une solution de 2,27 mg (7 mmol) de bromure de tétrabutylammonium ($[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$) est ajoutée goutte à goutte dans 60 mL de méthanol. Un précipité vert brillant apparaît immédiatement. Le mélange est agité pendant 20 minutes, puis placé à - 18 °C pendant 12 heures. 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).



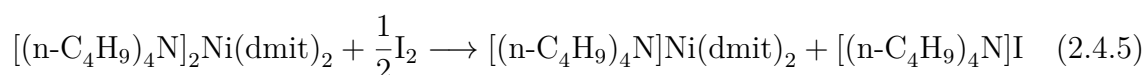
$$m_{exp} \sim 2,7 \text{ g}$$

$$\text{Rendement} \sim 96 \%$$

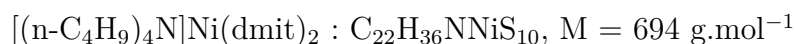
Analyses : % exp. (% calc.) C : 48,7 % (48,8 %); H : 7,7 % (7,8 %); N = 3,0 % (3,0 %).

2.4.3.f Synthèse de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Ni}(\text{dmit})_2$: précurseur pour la synthèse de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

La réaction d'oxydoréduction de la synthèse de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Ni}(\text{dmit})_2$ est écrite ci-dessous.



Un mélange oxydant I_2/NaI est préparé en ajoutant 130 mg (0,51 mmol) de I_2 à 230 mg (1,5 mmol) de NaI dans 30 mL d'acétone. Ce mélange est ajouté goutte à goutte à une solution de 1 g (1,1 mmol) de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Ni}(\text{dmit})_2$ dans 150 mL d'acétone. La solution verte obtenue est concentrée à mi-volume, puis 60 mL de méthanol 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 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Ni}(\text{dmit})_2$ recristallisent et sont récupérées par filtration.



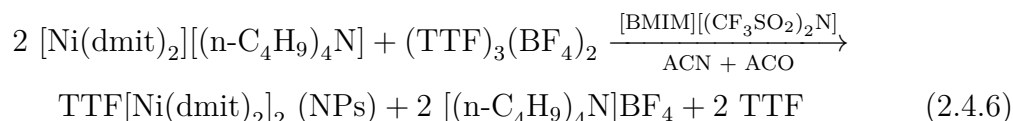
$$m_{exp} \sim 0,75 \text{ g}$$

$$\text{Rendement} \sim 98 \%$$

Analyses : % exp. (% calc.) C : 38,6 % (38,0 %); H : 5,5 % (5,2 %); N = 1,6 % (2,0 %).

2.4.3.g Synthèse de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par voie chimique en présence de [BMIM][(CF₃SO₂)₂N]

La synthèse de NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par voie chimique en présence de [BMIM][(CF₃SO₂)₂N] est écrite ci-dessous.



Dans un schlenk A, 172 mg (0,22 mmol) de (TTF)₃(BF₄)₂ sont solubilisés dans 15 mL d'acétonitrile. Dans un schlenk B, 293 mg (0,42 mmol) de [(n-C₄H₉)₄N]Ni(dmit)₂ sont solubilisés dans 15 mL d'acétone. La solution A est refroidie sous agitation à - 80 °C. 2 mL de [BMIM][(CF₃SO₂)₂N] sont ajoutés à la seringue goutte à goutte à la solution A. Le contenu du ballon A est transféré par canule dans une ampoule de filtration, et est ajouté goutte à la solution B, sans agitation. Le mélange est laissé, toujours sans agitation, jusqu'à ce qu'il soit à T_A puis il est filtré. Le précipité est lavé trois fois avec de l'acétone (3 × 20 mL) et de l'acétonitrile (3 × 20 mL). Une poudre noire est obtenue.



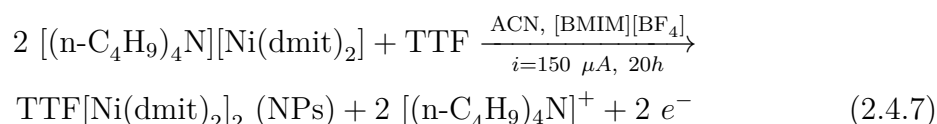
$$m_{\text{exp}} \sim 0,24 \text{ g}$$

$$\text{Rendement} \sim 93 \%$$

$$\text{Analyses : \% exp. (\% calc.) C : 19,7 \% (19,5 \%); H : 0 \% (0,4 \%).$$

2.4.3.h Synthèse de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par voie électrochimique en présence de [BMIM][BF₄]

La synthèse de NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ par voie électrochimique en présence de [BMIM][BF₄] est écrite ci-dessous.



Dans une cellule d'électrocristallisation sont introduits à l'anode 20 mg (0,1 mmol) de TTF, 0,09 mL (0,05 mmol) de [BMIM]BF₄ et 12 mL d'acétonitrile. À la cathode sont introduits 136 mg (0,2 mmol) de [(n-C₄H₉)₄N]Ni(dmit)₂, 0,09 mL (0,05 mmol) de [BMIM]BF₄ et 12 mL d'acétonitrile. L'anode et la cathode sont séparées par un fritté

de porosité 4. Dans les deux compartiments est placé un petit barreau aimanté afin de pouvoir agiter les solutions à 40 - 45 °C pendant 1 heure. Un courant de 150 μA est imposé pendant 20 heures. TTF est oxydé à l'anode de Pt. Si la cellule est relancée après avoir enlevé le solide de l'électrode, le rendement peut être amélioré.



$$m_{\text{exp}} \sim 80 \text{ mg}$$

$$\text{Rendement} \sim 70 \%$$

Analyses : % exp. (% calc.) C : 19,7 % (19,5 %) ; H : 0 % (0,4 %) ; S : 69,4 % (69,3 %).

Dispositifs expérimentaux

Les analyses élémentaires sont effectuées par le service de microanalyse du LCC-CNRS.

Les micrographies MET ont été prises avec un JEOL modèle JEM 1011 ou JEM 1400 fonctionnant respectivement à 100 kV et 120 kV. Les micrographies de meilleure résolution ont été prises avec un HRTEM JEOL JEM 2010 - EDS fonctionnant à 200 kV. Un peu de poudre (environ 0,5 mg) du composé synthétisé est dispersée dans de l'éther diéthylique (2 ml) sous agitation lente pendant 30 secondes. Des gouttelettes de la dispersion sont déposées sur des grilles de cuivre sur support de carbone et on laisse le solvant s'évaporer à l'air. Les expériences sont réalisées sur un JEOL modèle JEM 1011 ou JEM 1400 fonctionnant à 100 kV.

Les micrographies MEB sont effectuées sur un MEB-FEG JEOL JSM 7800F Prime fonctionnant à 5 kV. L'échantillon est collé sur un disque adhésif double face à base de carbone, électriquement conducteur.

Les analyses IR ont été effectuées à température ambiante, dans une matrice KBr avec un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum GX.

Les analyses RX ont été effectuées à température ambiante, avec un diffractomètre Bruker D8 Advance dans une configuration Bragg-Bentano (θ - θ) utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ filtré au Ni (0,15418 nm) équipé d'un détecteur SuperSpeedVantec.

Les images AFM sont ont été prises avec un AFM Smarts SPM 1000 (AIST-NT) en mode « tapping ».

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré plusieurs synthèses par voie chimique et électrochimique (en essayant de privilégier la voie chimique) de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et TTF[Ni(dmit)₂]₂ afin de les synthétiser sous forme de NPs.

Nous nous sommes assurés que les NPs synthétisées présentent une morphologie homogène, l'absence de microcristaux et d'impuretés, ainsi que la même phase cristalline du bulk correspondant. Nous avons aussi discuté du rôle et du choix des structurants tels que des molécules amphiphiles, des LI et d'un polymère, ainsi que l'influence des divers paramètres des synthèses (la température, le type d'ajout, le temps d'agitation, ...).

Des NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ de 30 nm de diamètre ont ainsi été synthétisées par voie chimique en présence de DA (molécule amphiphile) grâce à un nouveau protocole **two-pots**. Les propriétés vibrationnelles et de transport de cette poudre de NPs seront étudiées dans le chapitre 4. Avant ce travail, la synthèse s'effectuait en **one-pot**, *i.e.* tous les réactifs et le structurant étaient mis dans un seul et un même ballon. Les NPs ainsi obtenues présentaient des pics additionnels en IR et en RX non présents dans le bulk.

Une autre taille de NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ (2-8 nm de diamètre) a été obtenue par voie électrochimique en présence de la combinaison de PEG 400 et de [EMIM][SCN]. Les propriétés vibrationnelles et de transport de cette poudre n'ont pas encore été mesurées.

Une poudre de NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ (10-20 nm de diamètre) a été synthétisée par voie électrochimique en présence de [BMIM][BF₄]. Les propriétés vibrationnelles de cette poudre de NPs seront étudiées dans le chapitre 5.

Les effets de radiolyse observés par MET sur les conducteurs organiques ont également été discutés.

Chapitre 3

La diffusion Raman et son montage expérimental

Dans ce chapitre, après avoir expliqué le principe de la diffusion Raman, nous développerons le formalisme théorique de celle-ci à travers l'approche classique puis quantique de la technique. Nous nous pencherons sur le cas des phonons et les tenseurs Raman.

Ensuite, après avoir introduit la théorie BCS et les principales caractéristiques des supraconducteurs, nous discuterons de comment la supraconductivité et les ondes de densité de charge (ODCs) peuvent être observées par spectroscopie Raman.

Pour finir, nous parlerons des différents éléments constituant le dispositif expérimental.

3.1 La diffusion Raman

3.1.1 Bref aperçu historique

La diffusion Raman est un phénomène prédit théoriquement par le physicien autrichien Adolf Smekal en 1923 et mis en évidence expérimentalement dans les liquides, par les physiciens indiens C. V. Râman et K. S. Krishnan en 1928.

À cette époque, il était connu que lors de la diffusion de la lumière blanche par les molécules d'un liquide ou d'un gaz, une partie de la lumière était diffusée à la même longueur d'onde que le faisceau incident, il s'agit de la diffusion Rayleigh. C. V. Râman et K. S. Krishnan mirent en évidence la présence d'un autre rayonnement ayant une fréquence différente du faisceau incident. Ce second rayonnement est la diffusion Raman [72]. Raman reçut pour cela le prix Nobel de physique en 1930.

De par ce décalage de longueur d'onde entre la lumière incidente et diffusée, la

diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière. C'est un outil efficace pour étudier la composition chimique d'un matériau mais aussi pour sonder sa structure cristalline, ses propriétés électroniques et magnétiques.

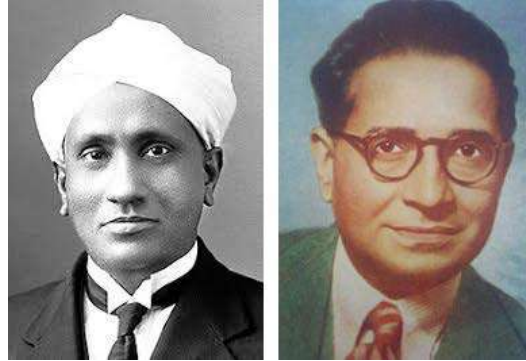


Fig. 3.1 – Les physiciens qui découvrirent la diffusion Raman : C. V. Râman (*gauche*) et K. S. Krishnan (*droite*)

3.1.2 Principe de la méthode

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique vient éclairer un matériau (gaz, liquide, solide), il peut être absorbé, transmis, réfléchi ou diffusé par le milieu. Il existe deux types de lumière diffusée : la diffusion élastique de la lumière appelée diffusion Rayleigh, pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée ω_d est égale à celle de la lumière incidente ω_i et la diffusion inélastique de la lumière appelée diffusion Raman, pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée ω_d est différente de celle de la lumière incidente ω_i . Dans la diffusion Raman, le décalage de fréquence entre ω_d et ω_i est dû à une interaction lumière-matière. Cet échange d'énergie se traduit par une absorption (processus anti-Stokes) ou une création (processus Stokes) d'excitations élémentaires collectives ou individuelles (phonon, paire électron-trou, ...) dans le matériau sondé.

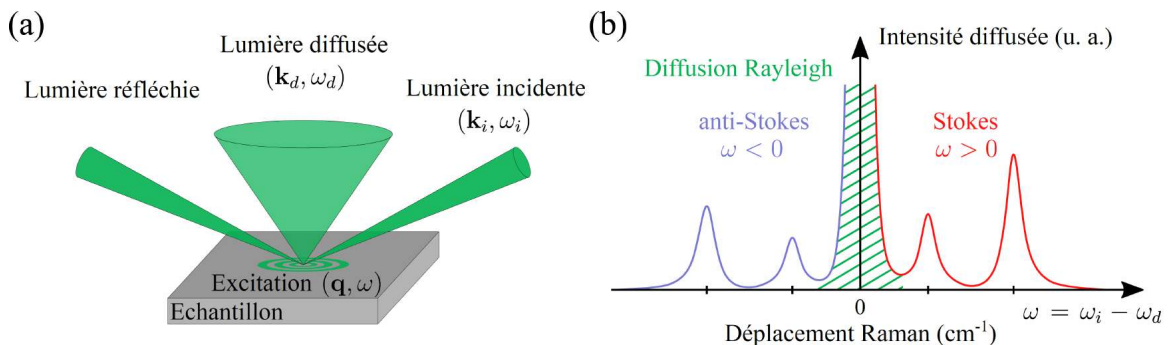


Fig. 3.2 – Diffusion Raman. (a) Schéma de la diffusion d'un faisceau monochromatique par un échantillon. (b) Schéma d'un spectre Raman montrant la diffusion Rayleigh et les composantes Stokes et anti-Stokes.

La diffusion Raman a pour origine des fluctuations temporelles (vibrations moléculaires, vibrations du réseau, excitations magnétiques) alors que la diffusion Rayleigh est due à des fluctuations spatiales (impuretés de l'échantillon, défaut sur la surface du matériau, ...).

La **Fig. 3.2 (b)** représente un spectre de diffusion Raman. L'ordonnée représente l'intensité Raman qui est proportionnelle au nombre de photons diffusés après l'interaction avec le matériau. La différence entre les nombres d'ondes incidents et diffusés est le déplacement Raman $\omega = 1/\lambda_i - 1/\lambda_d$ (en abscisse), exprimé usuellement en cm^{-1} . Un tableau de conversion est donné en **Table. 3.1** pour faciliter la conversion avec d'autres unités utilisées dans d'autres expériences. En $\omega = 0$, nous retrouvons le processus de diffusion Rayleigh (diffusion élastique). En $\omega > 0$ la diffusion Stokes et en $\omega < 0$ la diffusion anti-Stokes. La diffusion Rayleigh est en moyenne 10^6 fois plus intense que la diffusion Raman, ce qui nécessite l'utilisation d'un spectromètre optique possédant une très haute réjection de la diffusion Rayleigh. Le montage sera abordé en détail dans la section **3.2**.

Nombre d'onde	Fréquence	Énergie	Température
1 cm^{-1}	29,98 GHz	0,124 meV	1,44 K
33,4 cm^{-1}	1 THz	4,14 meV	47,98 K
8,06 cm^{-1}	241,8 GHz	1 meV	11,6 K
0,695 cm^{-1}	20,84 GHz	0,086 meV	1 K

Table 3.1 – Tableau de conversion entre plusieurs unités d'énergie.

3.1.3 Approche classique de la diffusion Raman

Pour comprendre en détail un spectre Raman, il faut considérer une description quantique. Cependant, la théorie classique donne une première bonne description du processus de diffusion Raman. Dans le cadre de cette description macroscopique le cas de la diffusion via les vibrations du réseau sera traité. Lorsqu'un matériau est illuminé avec un faisceau de lumière, le champ électrique polarise le milieu et induit un moment dipolaire dans ce dernier qui émet à son tour un rayonnement. Pour un champ électrique faible, la polarisation \mathbf{P} induite par le moment dipolaire est linéairement proportionnelle au champ électrique \mathbf{E} via le tenseur 3x3 d'ordre 2 de susceptibilité électronique χ qui représente la capacité du nuage électronique à se déformer :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad \chi = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.1.1)$$

Le champ électrique de la lumière incidente et la polarisation induite s'expriment

sous forme d'ondes planes :

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= E_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ \mathbf{P} &= P_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)\end{aligned}\quad (3.1.2)$$

où ω_i est la fréquence de vibration du champ incident. La susceptibilité électronique dépend de l'amplitude des vibrations atomiques (phonons) du réseau atomique. Lorsque ce mouvement relatif a une amplitude \mathbf{Q} faible, la susceptibilité électronique peut être décrite par un développement de Taylor à l'ordre 1 qui inclut la susceptibilité statique χ_0 et de faibles déplacements vibrationnels des atomes autour de leur position d'équilibre tel que :

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q} \quad \mathbf{Q} = Q_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (3.1.3)$$

où Q_0 est l'amplitude maximale de vibration des atomes et ω leur fréquence de vibration.

En insérant (3.1.2) et (3.1.3) dans (3.1.1) la polarisation induite est donc égale à :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_0 \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \epsilon_0 Q_0 E_0 \left[\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \right] \quad (3.1.4)$$

En utilisant une identité trigonométrique, la polarisation induite peut se réécrire sous la forme :

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \epsilon_0 \chi_0 \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ &+ \left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \epsilon_0 \frac{Q_0 E_0}{2} \cos \left[(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega) t \right] \\ &+ \left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \epsilon_0 \frac{Q_0 E_0}{2} \cos \left[(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega) t \right]\end{aligned}\quad (3.1.5)$$

Le premier terme de cette équation correspond à la diffusion Rayleigh avec une fréquence diffusée ω_d égale à la fréquence incidente ω_i . Les deuxième et troisième termes correspondent respectivement au rayonnement anti-Stokes de fréquence $\omega_d = \omega_i + \omega$ et au rayonnement Stokes de fréquence $\omega_d = \omega_i - \omega$. Lors de ces deux processus, l'énergie et la quantité de mouvement (vecteur d'onde) sont conservées comme illustré

en **Fig. 3.3** :

$$\hbar\omega_d = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega \quad \text{et} \quad \mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \quad (3.1.6)$$

avec ω_d et \mathbf{k}_d la fréquence et le rayonnement du rayonnement diffusé, ω_i et \mathbf{k}_i ceux du rayonnement incident et ω et \mathbf{q} ceux associés à la vibration du réseau.



Fig. 3.3 – Lois de conservation du vecteur d'onde et d'énergie.

Ces lois sont valables dans un cristal qui est considéré infini. En particulier, la conservation du vecteur d'onde correspond à l'invariance par translation du système. Ces lois sont également valables dans l'approche quantique comme nous allons le voir dans la section **3.1.4**.

Cette description macroscopique nous dit que la diffusion Raman est issue de la modulation de la susceptibilité électronique χ . La modulation de χ est due aux fluctuations temporelles du réseau.

Section efficace de diffusion

Lors d'une expérience de spectroscopie Raman, un matériau est illuminé avec une lumière monochromatique (ω_i , \mathbf{k}_i). Les photons incidents vont transférer à la matière une énergie $\hbar\omega$ et un moment \mathbf{q} au système.

On mesure après l'interaction avec le matériau, la fréquence des photons diffusés ($\omega_d = \omega_i - \omega$, $\mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i - \mathbf{q}$). La section efficace de diffusion Raman $\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$ représente la probabilité ($d\sigma$) qu'un photon incident soit diffusé inélastiquement dans un angle solide $d\Omega$ avec une énergie comprise entre ω_d et $\omega_d + d\omega$.

Le nombre de photons diffusés $N(\omega)$ dans l'angle solide par unité de temps est donné par :

$$N(\omega) = \Phi_i \int \int \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} d\omega d\Omega \quad (3.1.7)$$

où Φ_i représente le flux de photons incidents par unité de temps. Le processus de diffusion est isotrope donc la section efficace l'est aussi et ne dépend pas de l'angle

solide. Ainsi, l'intensité $I(\omega)$ mesurée par le détecteur, proportionnelle au nombre de photons diffusés $N(\omega)$ est proportionnelle à la section efficace.

$$I(\omega) \propto N(\omega) \propto \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \quad (3.1.8)$$

3.1.4 Approche quantique de la diffusion Raman

L'approche classique ne rend pas compte du phénomène microscopique de la diffusion Raman. En effet, elle ne détaille pas le rôle majeur des électrons dans ce phénomène. Dans l'approche quantique, les photons issus du faisceau incident vont exciter des électrons de leur état fondamental vers des états excités (virtuels ou réels). Puis, l'électron diffuse une excitation dans le système avant de se désexciter vers son état fondamental en émettant un photon diffusé. Lorsque l'énergie du photon incident est proche ou égale à l'énergie d'une transition électronique, les électrons sont excités vers des états réels. On appelle ce phénomène la diffusion Raman résonnante. Le processus Raman fait intervenir deux photons : un photon incident (ω_i , \mathbf{k}_i) et un photon diffusé (ω_d , \mathbf{k}_d). En **Fig. 3.4** sont schématisés deux processus Raman. En (a) la création d'un phonon et en (b) la création d'une paire électron-trou. Dans le cas d'un processus électronique, l'électron se relaxe dans un état final différent de l'état initial en créant une paire électron-trou au niveau de Fermi. Le processus phononique est présenté dans le paragraphe suivant.

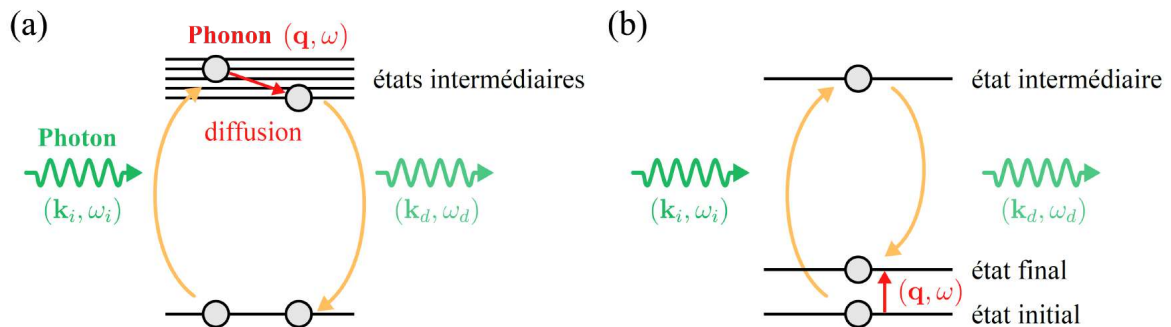


Fig. 3.4 – Description microscopique. (a) Création d'une excitation phononique. (b) Création d'une paire électron-trou.

Le cas des phonons

La diffusion Raman des phonons implique un couplage photon-électron et un couplage électron-réseau. La diffusion consiste en trois étapes représentées en **Fig. 3.5**. Initialement, lors de l'étape 1, un photon incident (\mathbf{k}_i, ω_i) vient exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction vers un état ω_a . Si l'état est virtuel

$\omega_a \neq \omega_i$, si l'état est réel $\omega_a = \omega_i$. Il se forme une paire électron-trou. Lors de l'étape 2, un électron ou un trou se désexcite en émettant un phonon (\mathbf{q} , w). L'électron ou le trou donne de l'énergie au système en passant de l'état $|a\rangle$ à l'état $|b\rangle$. Lors de l'étape 3, la paire électron-trou se recombine en émettant un photon diffusé (\mathbf{k}_d , ω_d). L'électron se désexcite dans son état fondamental initial.

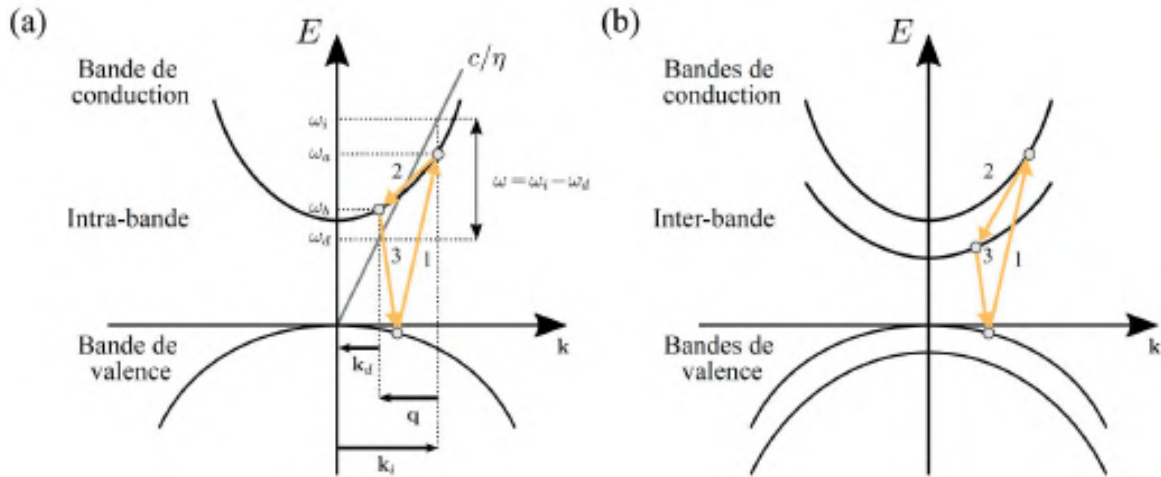


Fig. 3.5 – Diffusion Raman d'un phonon. (a) Processus de diffusion Raman phononique de type Stokes intra-bande (à deux bandes) et (b) inter-bande (à trois bandes).

Dans la diffusion Raman, la valeur \mathbf{q} est proche de zéro car le vecteur d'onde d'un photon dans le visible est très inférieur au vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. Lors d'un processus du premier ordre (processus à un phonon), seules les excitations du centre de zone de Brillouin vont participer au processus de diffusion Raman. Dans un processus de second ordre qui met en jeu deux excitations c'est la somme de leur vecteur d'onde qui est nulle ($-\mathbf{q} + \mathbf{q} = 0$). Ainsi tous les phonons de la zone de Brillouin sont impliqués. Toutefois, ce processus est proportionnel à la densité d'état. En général, seuls les phonons des bords de la zone de Brillouin, où les courbes de dispersion sont plates et donc possédant une forte densité d'état, seront activés.

Hamiltonien d'interaction lumière-matière

L'Hamiltonien H d'un système de N électrons libres sans interaction avec un champ électromagnétique dans un potentiel coulombien s'écrit $H = H_0 + H'$ avec :

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e}}_{H_0} + H_{Coulomb} + H_{Champ} \quad (3.1.9)$$

où m_e est la masse de l'électron et $\hat{\mathbf{p}}_i$ est l'opérateur impulsion. Pour prendre en compte le couplage lumière-matière, il faut se placer dans la jauge de Coulomb

$\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$. On obtient la transformation $\hat{\mathbf{p}}_i \rightarrow \hat{\mathbf{p}}_i - e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)$. L'Hamiltonien se réécrit :

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e}}_{H_0} + H_{Coulomb} + H_{Champ} + H_{e-phonon} \quad (3.1.10)$$

$$H_{e-phonon} = \underbrace{-\frac{e}{m_e} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)}_{H_A} + \underbrace{\frac{e^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)}_{H_{AA}} \quad (3.1.11)$$

L'amplitude de diffusion Raman électronique se calcule en traitant en perturbation l'hamiltonien $H_{e-phonon}$ au deuxième ordre en \mathbf{A} , ce qui revient à traiter H_A au second ordre et H_{AA} au premier ordre.

D'après la règle d'or de Fermi, la probabilité de transition entre un état initial i et un état final f appelé le taux de transitions Raman $\Gamma_{i,f}$ s'écrit :

$$\Gamma_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{i,f}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (3.1.12)$$

où E_i et E_f sont les énergies des états initial et final du système. Le terme $T_{i,f}$ est un élément de matrice qui se développe au second ordre comme :

$$\Gamma_{i,f} = \langle f | H_{AA} | i \rangle + \sum_L \frac{\langle f | H_A | a \rangle \langle a | H_A | i \rangle}{E_i - E_a} + \frac{\langle f | H_A | b \rangle \langle b | H_A | i \rangle}{E_i - E_b} \quad (3.1.13)$$

où $|a\rangle$ et $|b\rangle$ représentent respectivement les états intermédiaires de destruction d'un photon incident et la création d'un photon diffusé. Pour un processus Stokes, les états propres du système se décomposent dans l'espace de Fock comme :

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |n_i, n_d = 0; \mathbf{k}, n\rangle \\ |a\rangle &= |n_i - 1, 0; \mathbf{k} + \mathbf{k}_i, l\rangle \\ |b\rangle &= |n_i, n_d + 1; \mathbf{k} - \mathbf{k}_d, l\rangle \\ |f\rangle &= |n_i, 1; \mathbf{k} + \mathbf{q}, m\rangle \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

où $|\mathbf{k}, n\rangle$ est un état de Bloch. n_i et n_d représentent le nombre de photons incidents et diffusés. En utilisant la seconde quantification et en introduisant l'opérateur densité

électronique effective $\hat{\rho}$ on a [73] :

$$T_{i,f} = \frac{e^2 \hbar \sqrt{n_i}}{2\epsilon_0 m_e V \sqrt{w_i w_s}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, m | \hat{\rho} | \mathbf{k}, n \rangle \quad (3.1.15)$$

Le taux de transitions Raman $\Gamma_{i,f}$ devient :

$$\Gamma_{i,f} = \frac{e^4 \hbar n_i \pi}{2w_i w_s (\epsilon_0 m_e V)^2} | \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, m | \hat{\rho} | \mathbf{k}, n \rangle |^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},m} - \epsilon_{\mathbf{k},n}) \quad (3.1.16)$$

L'opérateur densité électronique effective $\hat{\rho}$ est équivalent à l'opérateur densité électronique usuel pondéré par un terme $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d)$, appelé vertex Raman. Le vertex Raman dépend donc des polarisations lumineuses incidente \mathbf{e}_i et diffusée \mathbf{e}_d . Expérimentalement, les polarisations incidentes et de sortie ainsi que l'orientation de l'échantillon détermineront la symétrie des excitations Raman sondées.

$$\hat{\rho} = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d) \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \quad (3.1.17)$$

où $\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger$ et $\hat{c}_{\mathbf{k}}$ créent et détruisent respectivement des électrons de vecteur d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ et \mathbf{k} . En négligeant les vecteurs d'onde des photons et le vecteur d'onde transféré, le vertex Raman s'écrit pour un processus Stokes [73] :

$$\gamma_{\mathbf{k},n}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d) = \mathbf{e}_d^* \mathbf{e}_i + \frac{1}{m_e} \sum_{\mathbf{k},l} \frac{\langle \mathbf{k}, m | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_d^* | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_i | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} + \hbar \omega_i} + \frac{\langle \mathbf{k}, m | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_i | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_d^* | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} - \hbar \omega_d} \quad (3.1.18)$$

Le premier terme émane de H_{AA} et correspond à des transitions intrabandes. Le second terme émane de H_A traité au second ordre et implique des transitions virtuelles intrabandes ($m = n$) ou interbandes ($m \neq n$). Il y a résonance lorsque l'énergie du photon incident ou diffusé est égale à celle d'une transition électronique ($\hbar \omega_{i,d} = \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l}$).

3.1.5 Tenseur Raman et règles de sélection

L'équation 3.1.18 donne l'expression générale du vertex Raman. L'intensité Raman expérimentale est proportionnelle au module au carré de $\gamma_{\mathbf{k},n}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d)$. Le vertex Raman peut être exprimé comme la contraction d'un tenseur Raman par les polarisations des photons incidents et diffusés :

$$\gamma_{\mathbf{k},n}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d) = \mathbf{e}_d^* \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_i \quad (3.1.19)$$

Dans le cadre de la théorie des groupes, le tenseur Raman peut se décomposer sur

la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal étudié. On s'intéressera dans les sections qui suivent au cas de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et TTF[Ni(dmit)₂]₂. Ces matériaux organiques étant des cristaux moléculaires, nous considérerons d'une part la symétrie des molécules et de l'autre celle du cristal. Les NPs étant orientées dans toutes les directions, il n'y a pas de règles de sélection.

Tenseur Raman pour κ -(ET)₂Cu(NCS)₂

Le sel à valence mixte¹ κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ est composé de couches alternées d'accepteurs [Cu(NCS)₂]⁻ et donneurs d'électrons ET, formant un système en couches bidimensionnelles. Comme nous l'aborderons plus en détail dans le chapitre 4, les phonons dans κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sont analysés sur la base des vibrations moléculaires de ET. La molécule de ET appartient au groupe ponctuel D_{2h} . Son tenseur Raman se décompose en quatre représentations irréductibles, désignées par les symboles de Mulliken, à savoir A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} tel que² :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}(\text{ET}) = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}}_{A_g} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}}_{B_{3g}} \quad (3.1.20)$$

La contraction de ces matrices du tenseur Raman par différentes configurations de polarisation incidente et diffusée donne le vertex Raman de la configuration. Expérimentalement, le choix des polarisations et de la direction de propagation de la lumière des champs électriques incident ($\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i$) et diffusé ($\mathbf{k}_d, \mathbf{e}_d$) compte tenu de l'orientation du cristal permet de sélectionner individuellement chaque représentation irréductible. On parle de *règles de sélection*. On utilise la notation de Porto $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i\mathbf{e}_d)\mathbf{k}_d$ pour représenter les différentes géométries de polarisation.

κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ appartient au groupe ponctuel de symétrie C_2 . Le tenseur Raman associé a la forme suivante :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}((\text{ET})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2) = \underbrace{\begin{pmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{A(z)} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}}_{B(x,y)} \quad (3.1.21)$$

1. Un composé à valence mixte est un composé chimique contenant un élément (généralement un métal, ici le Cu) dans plus d'un état d'oxydation.

2. voir <https://www.cryst.ehu.es/cryst/transformtensor.html>

Tenseur Raman pour $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

$\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ appartient au groupe ponctuel C_{2h} . Le tenseur Raman associé a la forme suivante :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}(\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2) = \underbrace{\begin{pmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}}_{A_g} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}}_{B_g} \quad (3.1.22)$$

Nous aborderons plus en détail la sélection des modes dans ce composé dans le chapitre 5.

3.1.6 Signatures Raman de la supraconductivité

Dans un supraconducteur, l'excitation fondamentale consiste à briser une paire de Cooper (**Fig. 3.6 (a)**). Cette énergie est égale à deux fois l'énergie du gap supraconducteur 2Δ . Dans un spectre Raman, pour $T < T_c$ une pic de brisure de paires de Cooper à 2Δ sera observé (**Fig. 3.6 (b)**). Pour des énergies inférieures au gap il y aura à l'inverse une déplétion due à un transfert de poids spectral. Une autre signature Raman de l'état supraconducteur est un ramollissement des phonons en dessous du gap et un durcissement des phonons au dessus du gap.

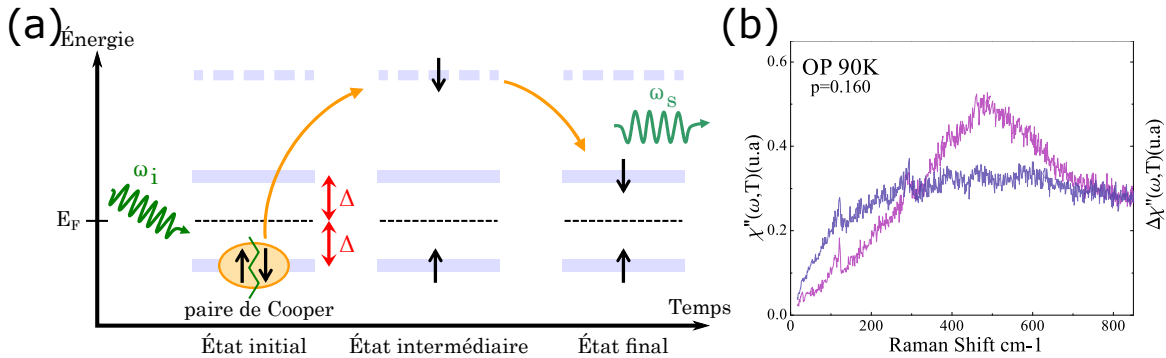


Fig. 3.6 – *Brisure des paires de Cooper : (a) Schéma du processus de diffusion inélastique dans la phase supraconductrice. (b) Spectre Raman dans la symétrie B_{2g} du composé Bi-2212 de dopage $p = 0,160$ dans l'état supraconducteur à $T = 10 \text{ K}$ (violet) et dans l'état normal à $T = 110 \text{ K}$ (bleu) [74].*

3.1.7 Les ondes de densités de charge

Dans un cristal, une onde de densité de charge est une modulation spatiale de la densité électronique, accompagnée d'une distorsion périodique statique du réseau,

avec une périodicité plus grande que celle du réseau initial. Les ODCs sont généralement présentes dans les métaux de basse dimensionnalité comme par exemple dans les conducteurs 1D tel que (TTF)(TCNQ) et TTF[Ni(dmit)₂]₂. Elles sont issues des interactions électrons-phonons. Expérimentalement, une diminution de l'énergie des phonons au vecteur d'onde de la ODC, appelée anomalie de Kohn, est observée. Pour les électrons, il y a la formation d'un gap $2\Delta_{ODC}$ dans la densité d'état (**Fig. 3.7**), analogue au cas observé dans les supraconducteurs dans le cas d'un traitement en champ moyen classique.

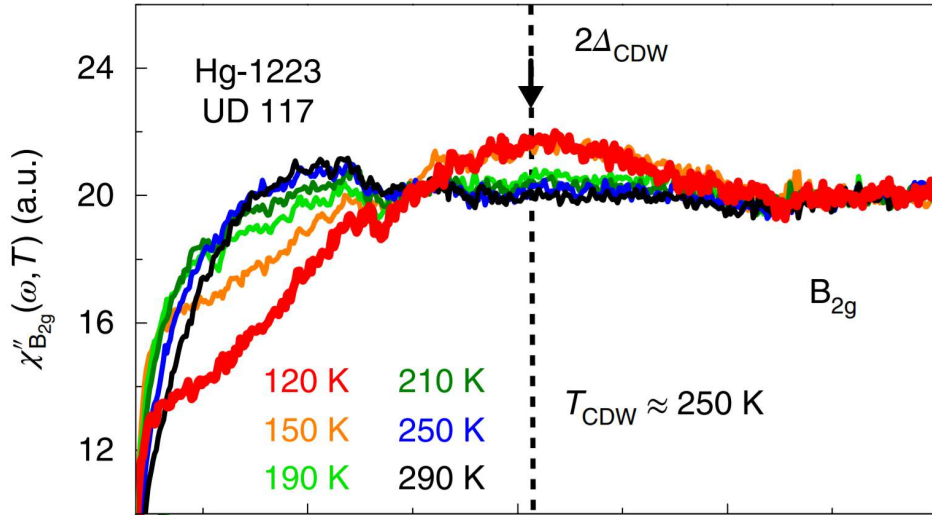


Fig. 3.7 – Signature Raman de l'ODC du mode B_{2g} de Hg-1223 entre 120 et 290 K [75].

On a le même rapport :

$$\frac{\Delta(0)}{\kappa_B T_{ODC}} = 1,76 \quad (3.1.23)$$

avec T_{ODC} la température où se forme l'onde de densité de charge. L'ouverture de ce gap permet de diminuer l'énergie des électrons et donc de compenser l'excès d'énergie apporté par la distorsion du réseau. Pour illustrer ce phénomène nous considérerons l'exemple simple d'une chaîne 1D d'atomes régulièrement espacés d'une distance a . Les électrons forment un gaz 1D. Dans l'état normal (métallique), les atomes ont une densité électronique $\rho_i(r)$. Dans un état de ODC, la densité électronique est modulée par une fonction périodique $\alpha(r)$ tel que :

$$\rho(r) = \rho_i(r)(1 + \alpha(r)) \quad (3.1.24)$$

Pour une modulation sinusoïdale de vecteur d'onde \mathbf{q}_{ODC} et de déphasage ϕ on a $\alpha(r) = \rho_0 \cos(\mathbf{q}_{ODC} \cdot \mathbf{r} + \phi)$. Sous l'effet du potentiel statique créée par cette modulation, les noyaux des atomes vont légèrement se déplacer et induire une distorsion du réseau (**Fig. 3.8**) $\lambda_{ODC} = 2\pi / |\mathbf{q}_{ODC}|$.

Dans certains matériaux 1-D, T_{ODC} correspond aussi à la température de Peierls T_P , qui sépare à basse température une phase métallique d'une phase isolante caractérisée par une ODC. Pour la majorité des conducteurs 1D, cette phase isolante apparaît au lieu d'une phase supraconductrice.

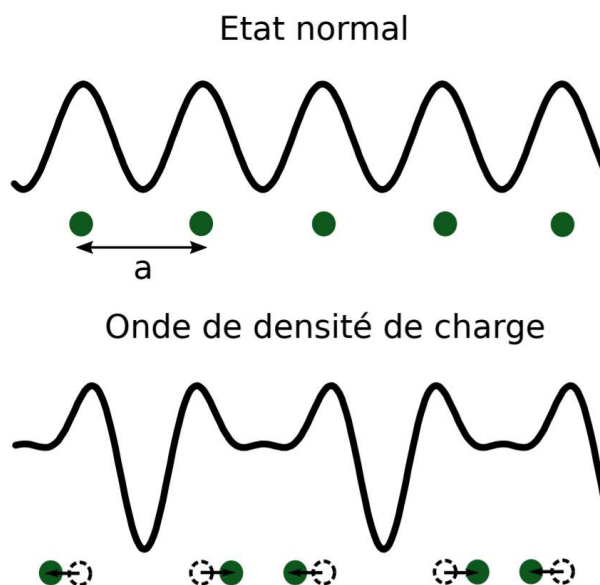


Fig. 3.8 – Schéma de la densité électronique d'une chaîne d'atomes dans l'état normal et l'état de ODC. Chaîne d'atomes 1D (en vert) et densité électronique (en noir) dans l'état normal métallique et dans un état d'onde de densité de charge.

3.2 Le dispositif expérimental

Dans cette partie, nous décrirons en détail le dispositif expérimental Raman qui a été utilisé pour mesurer la réponse Raman de κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ et TTF[Ni(dmit) $_2$] $_2$: le type de laser, le banc optique, le spectromètre et le système de cryogénie. Afin de sonder des excitations de basses énergie et d'éliminer au maximum la diffusion Rayleigh tout en gardant un bon rapport signal/bruit la préparation du dispositif expérimental est primordiale.

3.2.1 Laser

La source lumineuse utilisée est un laser. Deux types de lasers ont été utilisés lors des mesures Raman : un laser à gaz et un laser solide. Le laser à gaz est un Krypton-Argon (Spectra Physics) possédant différentes longueurs d'ondes allant du bleu au rouge.

Les lasers solides émettent dans le rouge ($\lambda = 660$ nm) et le vert ($\lambda = 532$ nm).

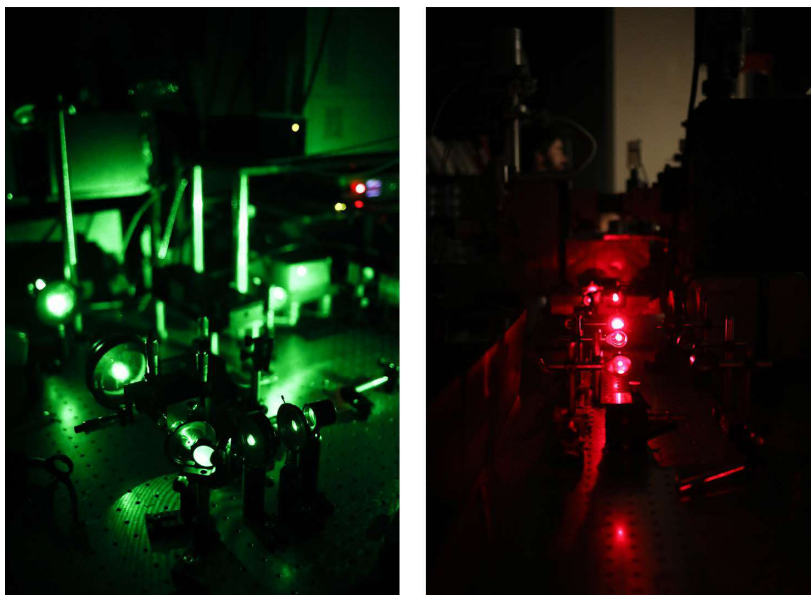


Fig. 3.9 – Lasers. Photo des lasers vert et rouge.

Le laser à gaz possède une cavité plus grande et par conséquent une meilleure divergence de faisceau en sortie. En contre-partie, les lasers solides possèdent une puissance d'émission plus stable dans le temps. Afin d'éliminer les raies parasites émises par le laser, nous disposons en sortie du laser d'un filtre de Bragg. Le contrôle de la puissance du laser s'effectue par un filtre de densité variable (*Variable Metallic Neutral Density Filters*) ou neutre (*Absorptive Neutral Density Filters*).

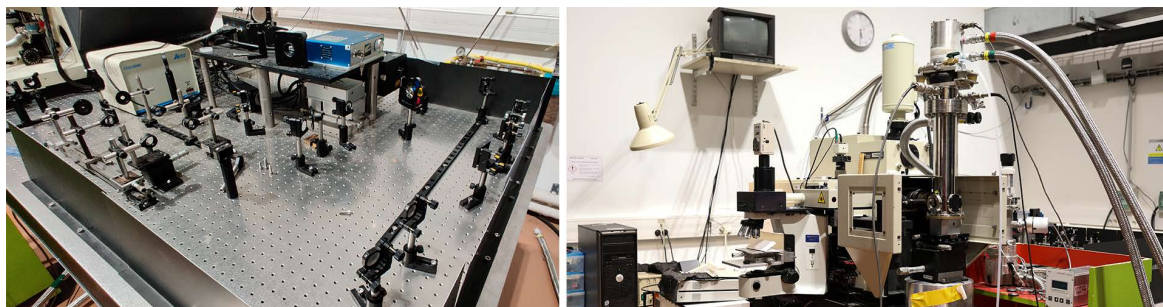


Fig. 3.10 – Dispositif expérimental Raman. Photo du banc optique d'une expérience Raman (*gauche*). Spectromètre et cryostat (*droite*).

3.2.2 Le chemin optique

Focalisation du faisceau sur l'échantillon

Après son passage par un filtre de Bragg, le faisceau laser est dirigé grâce à des miroirs sur un "téléscope" composé des lentilles L_0 et L_1 . Ce dernier permet d'obtenir

un faisceau parallèle et élargi avec un diamètre de 6 mm. On peut placer au foyer de la lentille L_0 un *pinhole* de $50 \mu\text{m}$ de diamètre afin d'avoir un plus petit faisceau (spot) sur l'échantillon. Afin de sélectionner une symétrie particulière du faisceau incident, un polariseur est placé sur le trajet du faisceau. Le faisceau traverse deux diaphragmes (iris) avant d'atteindre une lentille achromatique L_2 de focale $f_2 = 100 \text{ mm}$ qui permet de focaliser le laser sur l'échantillon placé dans l'enceinte du cryostat (**Fig. 3.11**).

La valeur théorique du diamètre du spot est donnée par :

$$\varnothing_{spot} = \frac{4\lambda f_2}{\pi d}, \quad \text{si } d < d_{crit} \quad (3.2.1)$$

où d est le diamètre du faisceau en sortie du "télescope". Cette équation nous dit que plus le faisceau est large et plus le spot est petit. Cela est vrai seulement si d est inférieur à un diamètre critique d_{crit} . Si $d > d_{crit}$ alors \varnothing_{spot} ré-augmente. Expérimentalement, le spot a un diamètre d'environ $100 \mu\text{m}$ et de $50 \mu\text{m}$ avec le *pinhole*.

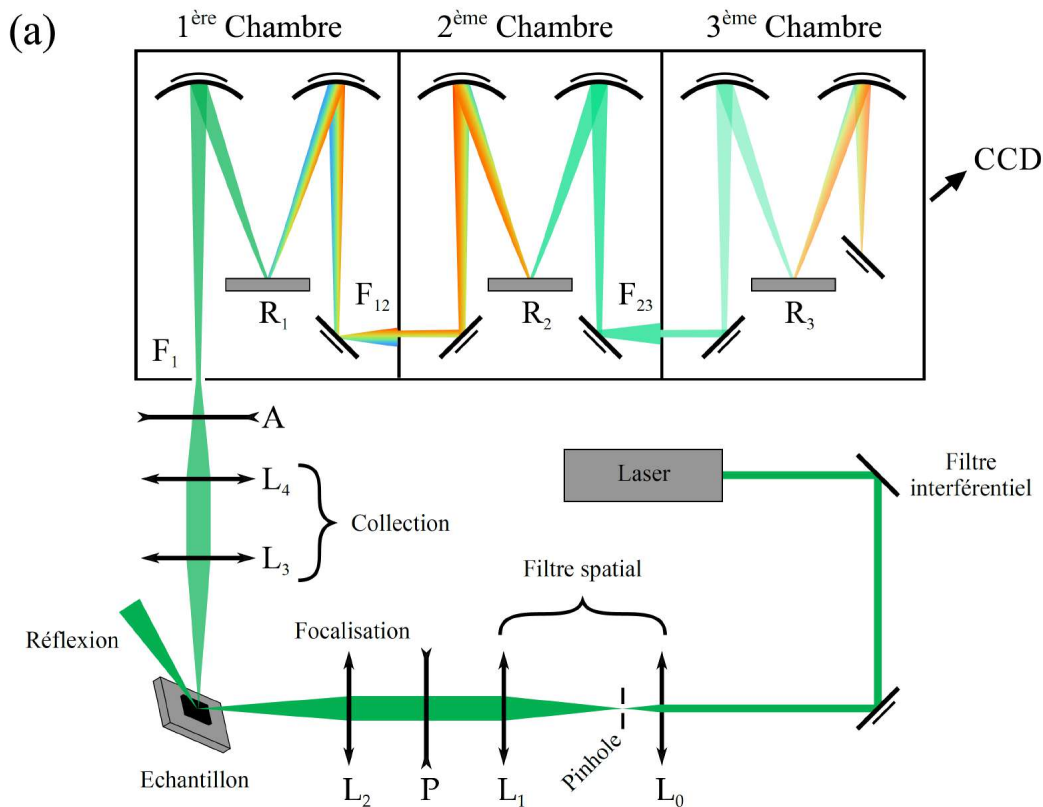


Fig. 3.11 – *Chemin optique et spectromètre. Schéma du montage optique d'une expérience Raman en configuration de right-angle scattering et du spectromètre.*

Collection du faisceau

La lumière diffusée par l'échantillon est collectée puis focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre notée F_1 à l'aide de deux lentilles achromatiques de focales 60 et 260 mm (L_3 et L_4). Afin de sélectionner une symétrie particulière du faisceau diffusé, un polariseur P est placé avant L_2 et un polariseur (noté analyseur A) est placé après L_4 (**Fig. 3.11**).

La réponse du spectromètre (réseaux) est maximale pour une polarisation verticale de la lumière. Si la lumière n'est pas polarisée verticalement en sortie de A, il est nécessaire de placer une lame $\lambda/2$ après A pour redresser la composante du champ électrique de la lumière et la rendre verticale.

Deux types de configurations de collection sont possibles. La première est appelée configuration en *back-scattering* où la direction des faisceaux de lumière incident et diffusée est parallèle ($\mathbf{k}_i \parallel \mathbf{k}_d$). La seconde est appelée configuration en *right-angle scattering* ($\mathbf{k}_i \perp \mathbf{k}_d$).

L'indice de réfraction des matériaux organiques que nous avons sondé est grand. Par conséquent, les vecteurs d'onde des lumières incidente et diffusée sont rabattus selon la normale à la surface de l'échantillon. Ainsi, la configuration en *right-angle scattering* est équivalente à la configuration en *back-scattering*. Les règles de sélection Raman ne sont pas modifiées d'une configuration à l'autre.

3.2.3 Spectromètre

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un spectromètre triple soustractif Jobin-Yvon T-64000 afin d'obtenir une résolution spectrale inférieure à 1 cm^{-1} et détecter des excitations de basses énergies, en supprimant efficacement la diffusion Rayleigh.

Le spectromètre a pour rôle de séparer spatialement les différentes composantes de la lumière diffusée afin de la filtrer puis l'analyser. Il est composé de deux parties : le prémonochromateur correspondant aux deux premières chambres et le spectromètre à proprement parler correspondant à la troisième chambre (**Fig. 3.11**).

Dans la première chambre, le réseau holographique R_1 sépare les différentes composantes de la lumière diffusée puis la fente F_{12} permet d'éliminer la Rayleigh. Afin d'atteindre des basses énergies, il faut fermer cette fente tout en conservant suffisamment de flux lumineux. Dans la seconde chambre le faisceau est recomposé par le réseau holographique R_2 .

La lumière traverse une deuxième fente F_{23} qui joue le même rôle que la fente F_1 avant d'arriver dans la troisième chambre. Le faisceau Raman est dispersé une dernière fois par R_3 puis dirigé vers un détecteur multicanal, la CCD (*Charge-Coupled Device*).

Afin d'avoir la meilleure résolution en fréquence, nous avons utilisé pour R_3 un réseau 1800 traits/mm (un réseau 600 traits/mm est également disponible).

Le rapport signal sur bruit peut être augmenté en moyennant le signal obtenu sur plusieurs pixels adjacents de la caméra CCD : c'est le "binning". Avec un binning de 1, une résolution de l'ordre de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ est obtenue dans le vert et de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ dans le rouge. Cependant, le rendement quantique de la CCD est optimal dans le vert (proche de 95% à 500 nm). Dans le rouge le signal sera alors plus faible. Il faut donc selon les composés étudiés trouver des compromis entre résolution spectrale et signal.

3.2.4 Cryogénie

Le contrôle de la température de l'échantillon entre 4 K et 300 K se fait grâce à un cryostat CS201I-DMX-20 produit par A.R.S (*Advanced Research Systems*). C'est un cryostat à circuit fermé permettant d'atteindre une température de 8 à 10 K au niveau de l'échantillon. Un compresseur échange de l' ^4He 6.0 avec la tête froide où se déroule un cycle de réfrigération Gifford-McMahon. Par contact thermique, la tête froide vient refroidir le porte-échantillon (et l'échantillon) via de l' ^4He gazeux 4.5 (en jaune dans la Fig. 3.12) qui sert de gaz d'échange. Ainsi, le porte-échantillon n'est pas en contact direct avec la tête froide afin de diminuer les vibrations dues au mouvement du piston. Un écran thermique est placé à l'intérieur du cryostat pour limiter les radiations. Un écran thermique est placé à l'intérieur du cryostat pour limiter les radiations.

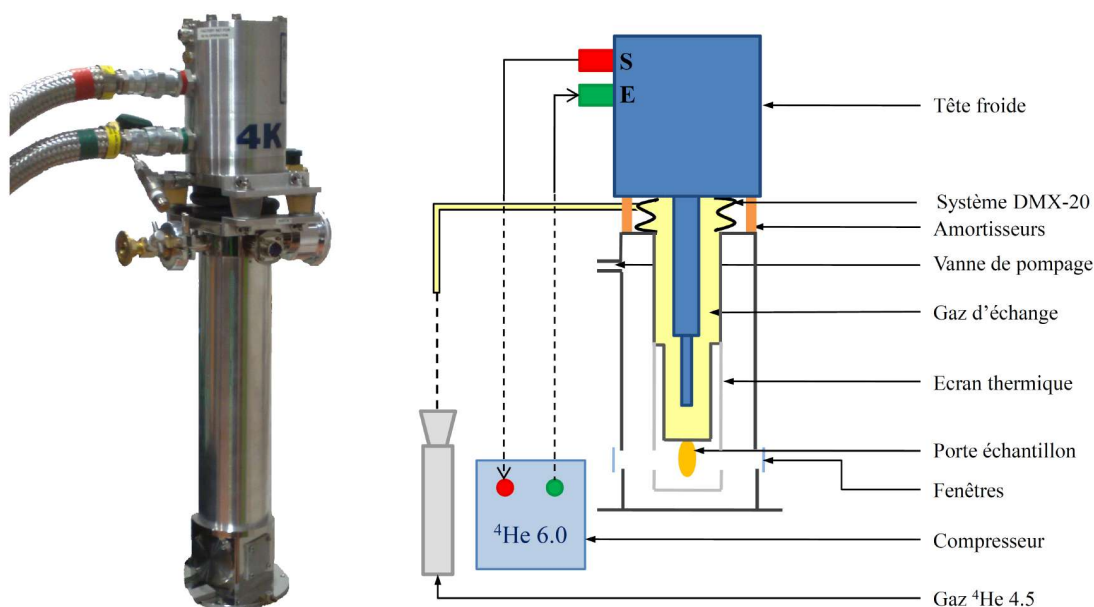


Fig. 3.12 – Photo et schéma interne du cryostat de type CS201I-DMX-20. (*Gauche*) photo du cryostat à circuit fermé ARS et (*droite*) de sa composition interne.

L'enceinte du cryostat est pompée afin d'atteindre un vide d'environ 10^{-6} mbar avant cryopompage. Deux fenêtres en quartz permettent le passage du faisceau laser

et de la lumière diffusée. Le contrôle de la température se fait avec un contrôleur LakeShore ITC4 (*Intelligent Controller Temperature - Oxford*) connecté à deux diodes silicium. La première est placée sur le porte-échantillon et la seconde, associée à une résistance chauffante *Thermocoax*, est placée au niveau de l'échangeur.

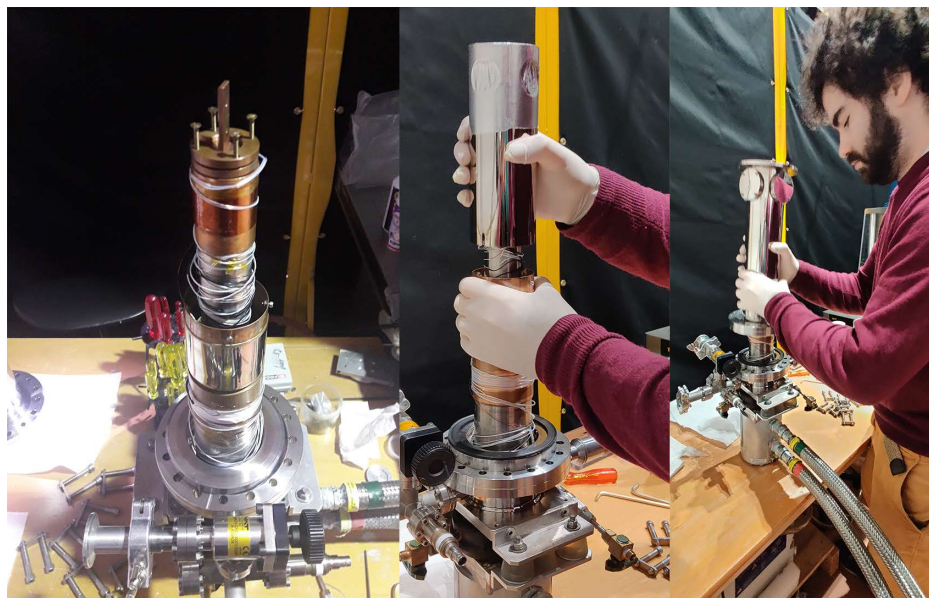


Fig. 3.13 – Les étapes d'ouverture et de fermeture du cryostat. Photo du cryostat ouvert avec le porte-échantillon fixé (*gauche*). Positionnement de l'écran thermique, appelé la "chaussette" (*milieu*). Fermeture du cryostat (*droite*).

Le second cryostat utilisé est un PT407-RM de *CryoMech* (**Fig. 3.14**). Ce cryostat fonctionne en circuit fermé et l'extraction de la chaleur se fait également par un cycle de refroidissement de type Gifford-McMahon, mais au lieu d'un piston ce cryostat possède un système de tubes à gaz pulsé (ou "pulse tube") à deux étages qui permet d'atteindre une température de 3 K au niveau de l'échantillon. Les système de type « pulse tube » fonctionnent par oscillation de gaz³ et n'utilisent pas de parties mobiles au niveau de leur étage froid (contrairement aux cryostat A.R.S qui possèdent un piston), ce qui réduit fortement les vibrations et accroît leur durée de vie. Le "pulse tube" du cryostat développé pour la pression possède ainsi deux étages successifs qui permettent de refroidir l'hélium à 34 K puis 2,8 K.

En raison de l'extrême sensibilité des mesures pression aux vibrations, notamment à cause de la petite taille des échantillons, ce cryostat a été conçu avec une tête froide déportée (contenant une vanne rotative haute pression (HP) et basse pression (LP)). D'autre part, le plateau-échantillon n'est pas directement fixé sur le second étage pour ne pas être soumis aux vibrations engendrées par les oscillations de l'hélium gaz dans le « pulse tube ». Le plateau échantillon est fixé à la base du cryostat sur des

3. Une explication détaillée du fonctionnement d'un tube à gaz pulsé peut être trouvée dans la thèse de D.C. Lopes [76]

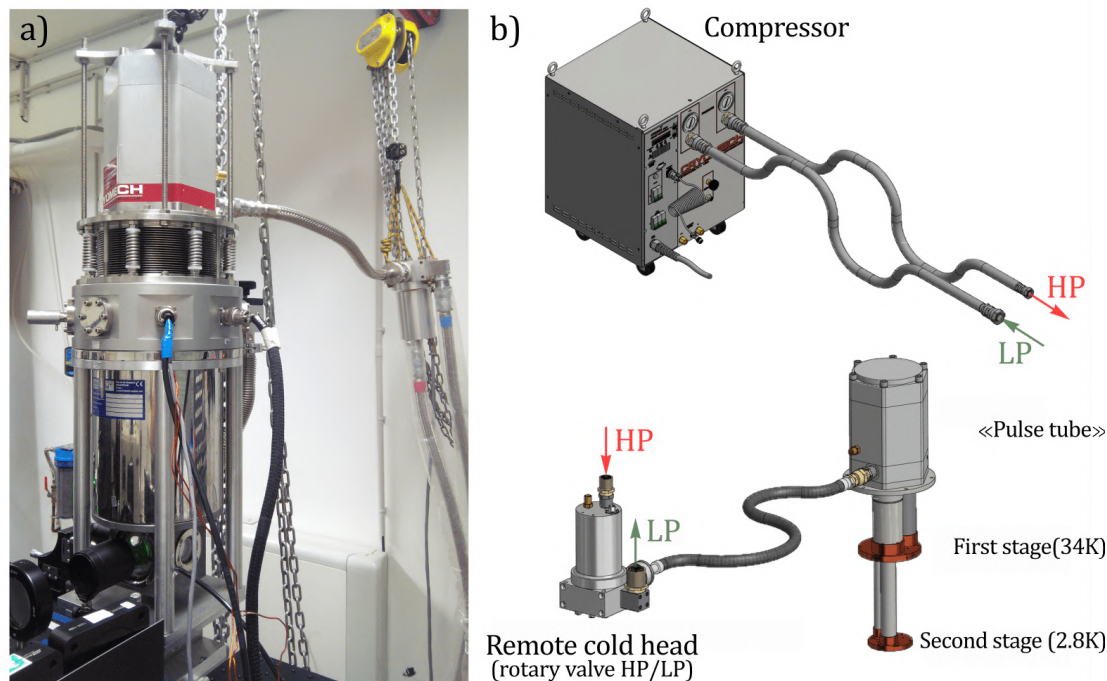


Fig. 3.14 – Schéma de principe du cryostat à circuit ouvert $d^4He_{(l)}$ et bobine supraconductrice splittée.

poteaux epoxy et est en contact thermique avec le second étage du pulse tube par l'intermédiaire de larges tresses en cuivre. En pratique, les oscillations du spot laser observées sur l'échantillon sont de l'ordre du micromètre [77].

3.2.5 Traitement et analyse des données

Une fois le spectre Raman obtenu, il est nécessaire de le traiter. Dans un premier temps, il faut soustraire les *spikes*. Ce sont des pics très fins et intenses qui apparaissent sur les spectres. Ils ne proviennent pas d'un signal de l'échantillon mais sont attribués à des rayons cosmiques (muons) traversant la CCD.

Dans un second temps, pour obtenir la susceptibilité Raman expérimentale χ'' , il faut diviser l'intensité Raman $I(\omega)$ mesurée par le détecteur par les réponses spectrales des instruments (spectromètre et détecteur) $R_{inst}(\omega)$ et le facteur $(1 + n(\omega, T))$, où $n(\omega, T) = (\exp^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ est le facteur de Bose-Einstein.

Entre 0 et 500 cm^{-1} , la réponse spectrale de l'instrument peut être négligée car elle ne varie pas significativement sur cette plage. Pour un décalage Raman supérieur à 500 cm^{-1} c'est le facteur de Bose-Einstein qui peut l'être. Les paramètres caractéristiques des excitations (énergie, largeur, intensité) sont ensuite extrapolés par les fonctions adéquates.

Chapitre 4

κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂

Dans le chapitre 2, plusieurs pistes pour synthétiser κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sous forme de poudre nanométrique ont été explorées. Un échantillon présentant la meilleure morphologie, distribution en taille et pureté a été sélectionné.

Ce chapitre traite des propriétés physiques de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂. Dans une première partie, elles seront décrites à travers la lecture et l'analyse de son diagramme de phase. Dans une deuxième partie, nous explorons les propriétés vibrationnelles de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ par spectroscopie Raman en étudiant le composé sous forme bulk et nanométrique (les NPs).

Un des objectifs est de comparer les NPs et le bulk afin de comprendre en quoi la réduction de la taille peut influencer les propriétés physiques du matériau.

Dans une troisième partie, nous parlerons des mesures de transports faites sur les NPs et le bulk, à travers des mesures magnétiques et de conductivité.

4.1 Description du composé

κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ est un composé à valence mixte synthétisé pour la première fois en 1988 par Uryama *et al.* [38]. Il est composé de couches alternées d'accepteurs X = Cu(NCS)₂ et de donneurs d'électrons ET, formant un système de couches (**Fig. 4.1**) Le composé est quasiment bidimensionnel car le mouvement des électrons est confiné dans les couches 2D des molécules de ET [78, 79]. La molécule de ET est une molécule organique dont la formule est C₁₀H₈S₈. Les feuillets de Cu(NCS)₂ forment une chaîne polymérique en « zig-zag ». Les couches de donneurs et d'accepteurs s'empilent selon la direction cristallographique *a*. La distance entre deux plans de ET est de l'ordre de 1,5 nm.

La couche d'accepteur, formée par les chaînes de Cu(NCS)₂, est isolante (en jaune dans la **Fig. 4.1**) et la couche de donneur, formée par les molécules de ET, est conduc-

trice (en bleu dans la **Fig. 4.1**). Les couches de donneurs sont composées de paires de molécules de ET, formant des dimères, qui sont pratiquement perpendiculaires entre eux. La charge totale par dimère de ET est de $0,5^+$. Il y a deux dimères de ET par maille et un Cu(NCS)_2 de charge 1^- qui assure la neutralité électronique du matériau. Les strates alternées de cations et d'anions sont dans le plan (b,c) .

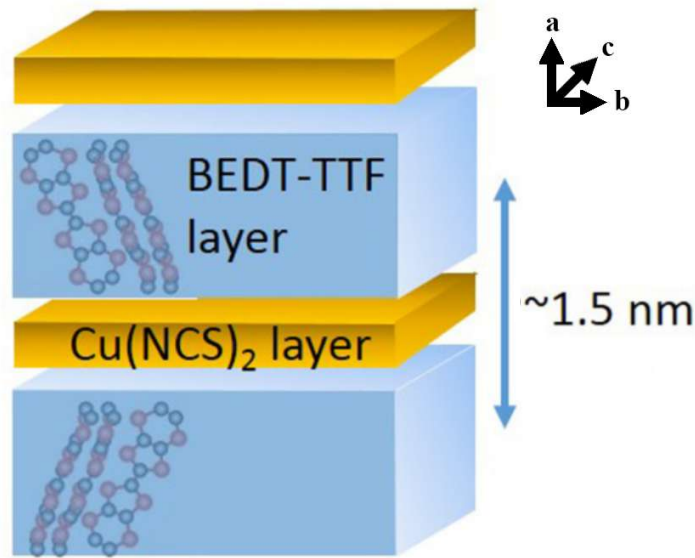


Fig. 4.1 – Schéma de la structure de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ (d'après [80]).

Les monocristaux ont une forme de plaquette et sont généralement synthétisés par voie électrochimique selon le protocole décrit par Uryama *et al.* [81]. Les nanoparticules ont été synthétisées selon le protocole décrit dans la section 2.4.3.c.

4.2 Diagramme de phase

$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ est un conducteur moléculaire possédant un riche diagramme de phase comme le montre la **Fig. 4.2**. Le composé est abrégé par $\kappa\text{-(NCS)}_2$. En appliquant une certaine pression hydrostatique à $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ (abrégé par $\kappa\text{-Br}$) son diagramme de phase devient équivalent à $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. Cela signifie que la modification de la pression hydrostatique est équivalente à la modification de la pression chimique obtenue en modifiant l'anion du matériau.

$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ a beaucoup été étudié car c'est le premier supraconducteur organique avec une température critique T_c supérieure à 10 K [82]. Cependant, il possède aussi d'autres propriétés intéressantes, qui seront abordées dans les paragraphes qui suivent.

En **Fig. 4.2**, sont indiquées quatre températures (T_c , T_{coh} , T_g et T_{max}) qui marquent plusieurs transitions de phase pour $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. Chaque température sépare

deux régimes. Nous discuterons de la phase supraconductrice pour $T < T_c = 10$ K, du comportement de liquide de Fermi entre $T = 10$ K et $T = 35$ K, des anomalies à $T_{coh} \simeq 50$ K, de la transition vitreuse à $T_g = 80$ K et du régime de mauvais métal pour $T > T_{max} \simeq 100$ K de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$.

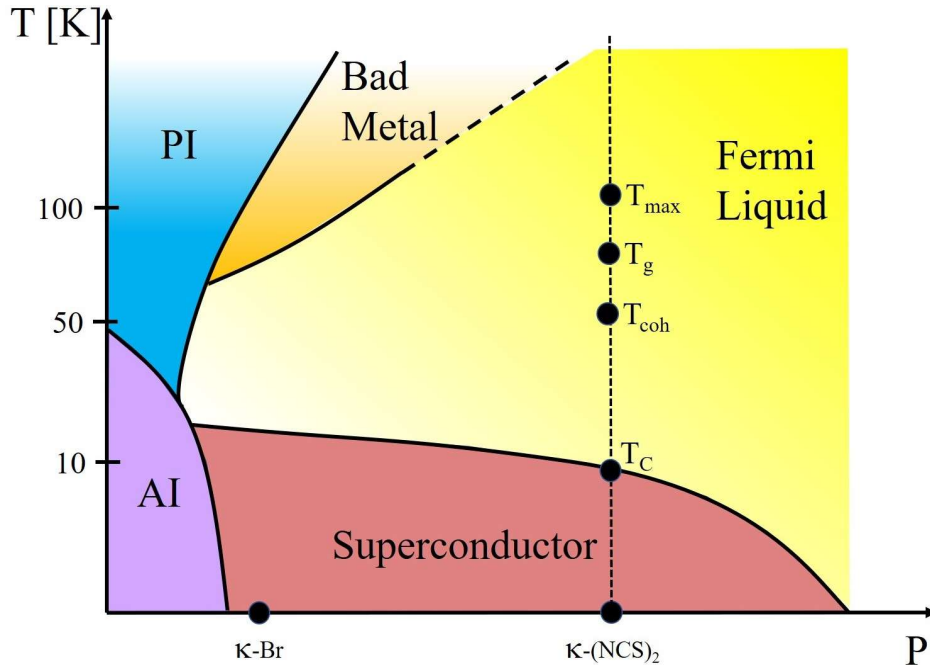


Fig. 4.2 – Diagramme de phase de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ et de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ en fonction de la pression et de la température. PI et AI correspondent respectivement à une phase isolante paramagnétique et une phase isolante antiferromagnétique.

4.2.1 La phase supraconductrice T_c

En-dessous de la température critique $T_c = 10$ K, $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ devient supraconducteur. Des expériences de magnétisme, de capacité thermique ou encore de résistivité décrites ci-après, ont mis en évidence cette transition supraconductrice.

Dans la **Fig. 4.3 (a)**, la susceptibilité magnétique de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ décroît abruptement autour de 10 K. C'est la signature de l'effet Meissner. Des mesures similaires seront discutées dans la section **4.4.1** de ce chapitre.

Dans la **Fig. 4.3 (b)**, la capacité thermique augmente exponentiellement près de la température critique. La théorie BCS prévoit ce « saut » de la chaleur spécifique à T_c . Il est la signature du gap supraconducteur. En pointillé, est représentée l'évolution de la capacité thermique en fonction de la température prédite par la théorie BCS dans le cas d'un couplage électron-phonon λ faible. La ligne continue représente le cas d'un couplage fort. λ représente la force de l'interaction électron-réseau.

Dans la **Fig. 4.4 (a) (Inset)** la résistivité décroît brutalement autour de 10 K

(la dépendance en température est tracée en T^2) et s'annule pratiquement à basse température. Ceci est caractéristique des supraconducteurs (comme vu dans la section **1.3.1**).

Ces trois expériences mettent donc chacune en évidence la transition supraconductrice de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. L'origine de la supraconductivité est toutefois toujours incertaine. Certaines expériences sont en accord avec la théorie BCS, comme les trois expériences que nous venons de voir, d'autres non [83-85]. Que se passe-t-il précisément au niveau microscopique ? Les électrons se couplent-ils au réseau via les vibrations des molécules de ET ou bien les vibrations des anions, ou bien les deux ? Il n'y a pas encore de consensus sur ce point.

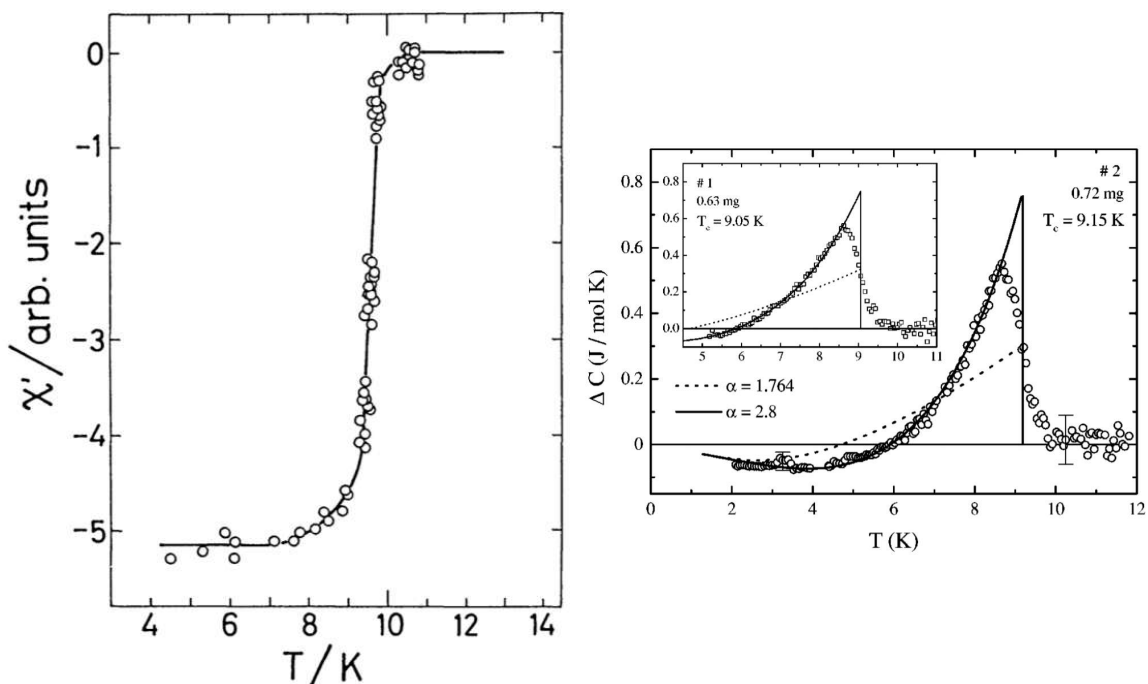


Fig. 4.3 – (a) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ sous le champ magnétique terrestre ($\sim 0,03$ mT) (d'après [86]). (b) Dépendance en température de la capacité thermique de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ (d'après [87]).

4.2.2 Le liquide de Fermi

Au-dessus de la température critique de supraconductivité T_c jusqu'à environ 35 K, $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ se comporte comme un liquide de Fermi. Un liquide de Fermi est un état quantique de la matière, observé à basse température pour la plupart des solides cristallins. Il est équivalent à un gaz de Fermi¹ dans lequel les interactions entre électrons ne sont plus négligées.

1. Ensemble de fermions qui n'interagissent pas les uns avec les autres, à l'exception du principe d'exclusion de Pauli.

Expérimentalement, une dépendance quadratique de la résistivité $\rho \propto AT^2$ est observée ((**Inset**) de la **Fig. 4.4 (a)**), dépendance caractéristique d'un liquide de Fermi. Les interactions électron-électron sont le mécanisme de diffusion dominant dans un liquide de Fermi [88] impliquant une contribution mineure de la diffusion électron-phonon [79].

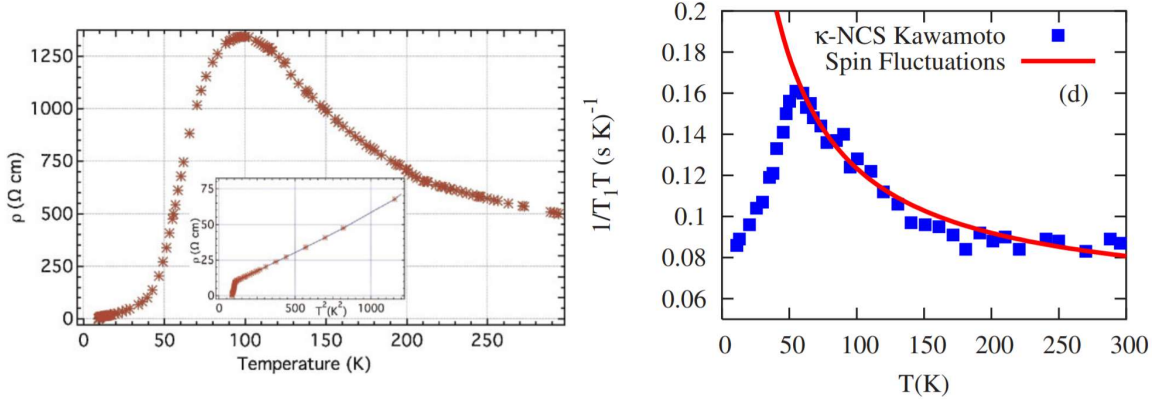


Fig. 4.4 – (a) Dépendance de la résistivité d'un monocristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. (**Inset**) Dépendance quadratique de la résistivité pour $T < 35$ K en fonction de T^2 [89]. (b) Comparaison du taux de relaxation de spin nucléaire par unité de température, $1/T_1$, mesuré expérimentalement (**en bleu**) avec la prédiction du modèle phénoménologique de Moriya, Millis, Monien et Pines (M-MMP) pour $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ (**en rouge**) [90]

4.2.3 Des anomalies à T_{coh}

En augmentant la température jusqu'à atteindre $T_{coh} \simeq 50$ K (température de cohérence), des anomalies sont observées dans plusieurs expériences.

Des mesures RMN [90] (*Résonance Magnétique Nucléaire*) montrent que le taux de relaxation des spins nucléaires $1/T_1$ ² ne correspond pas au modèle phénoménologique de Moriya, Millis, Monien et Pines (M-MMP) (courbe en rouge dans la **Fig. 4.4 (b)**), qui a beaucoup été utilisé pour prédire les fluctuations antiferromagnétiques de spin dans les cuprates. En effet, quand la température est abaissée en-dessous de T_{coh} le rapport de $1/T_1$ décroît rapidement contrairement au modèle (**Fig. 4.4 (b)**). De plus, le déplacement Knight³ K_s diminue également autour de T_{coh} . Cela est clairement en contraste avec le comportement de Korringa qui prédit que dans un liquide de Fermi, $1/T_1T$ et K_s sont constants. Ces anomalies du comportement de K_s et de $1/T_1$ se retrouvent dans les cuprates [91, 92]. La large diminution observée en $1/T_1$ et K_s bien au-dessus de T_c suggère une déplétion de la densité d'états (DOS) au niveau de Fermi.

2. T_1 est le temps que mettent les spins nucléaires soumis à un champ magnétique B_0 après une impulsion magnétique dans une direction donnée à revenir à 63 % de leur état initial (*i.e* parallèles à B_0).

3. Le déplacement Knight reflète le champ magnétique des électrons de conduction associés à l'environnement du noyau.

Une forte décroissance de la vitesse d’ultrasons est aussi observée autour de T_{coh} [93] et est attribuée à des fluctuations magnétiques.

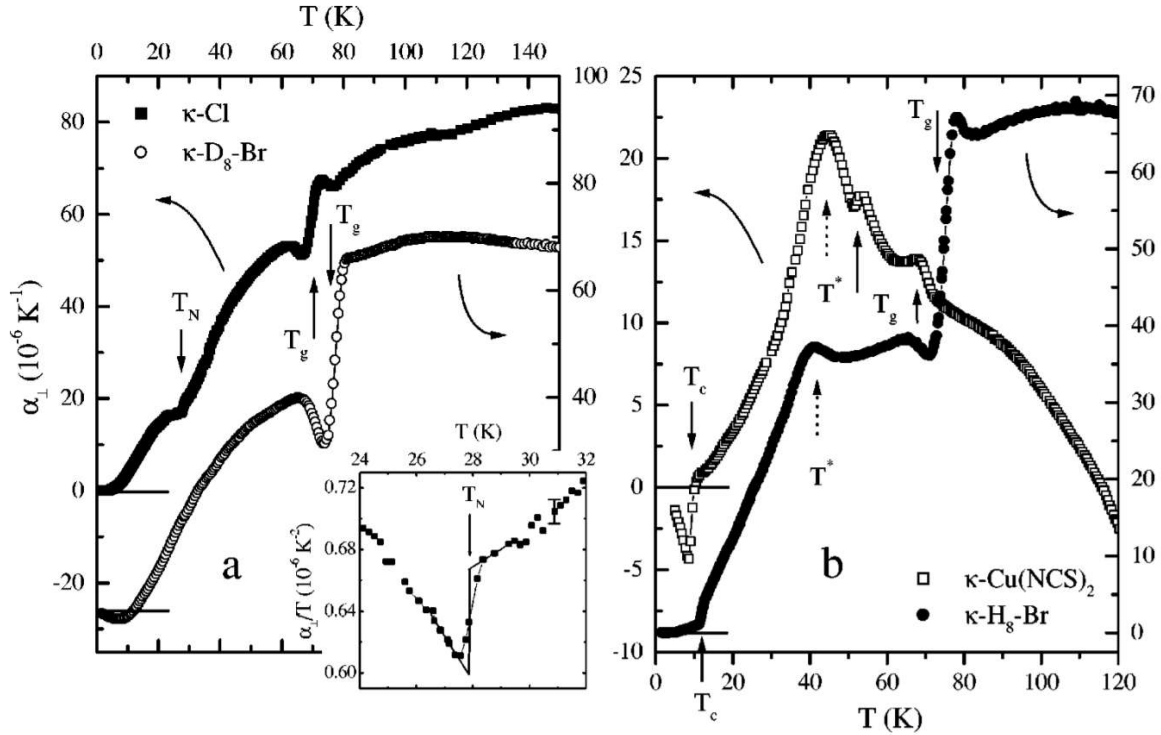


Fig. 4.5 – Dépendance en température du coefficient de dilatation thermique α_{\perp} pour différents sels de la phase $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$. **(a)** Sels non supraconducteurs $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ (abrégé par $\kappa\text{-Cl}$) et $\kappa\text{-D}_8\text{-Br}$ (deutéié). **(b)** Sels supraconducteurs $\kappa\text{-NCS}$ et $\kappa\text{-H}_8\text{-Br}$. Les flèches indiquent des anomalies comme expliqué dans le texte [94].

Plusieurs mesures du coefficient de dilatation thermique α_{\perp} de différents sels de la phase κ (**Fig. 4.5**) montrent que $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ présente une forte anomalie autour de T_{coh} (notée T^* dans la **Fig. 4.5 (b)**), aussi présente dans $\kappa\text{-H}_8\text{-Br}$. Il est intéressant de remarquer que cette anomalie est absente dans les sels non supraconducteurs (**Fig. 4.5 (a)**). Alors que $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ et $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ montrent l’augmentation habituelle de α au fur et à mesure que la température augmente, pour $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ une dépendance anormale de la température est révélée pour les températures $T > T^*$, *i.e.*, $\alpha_{\perp}(T)$ diminue avec l’augmentation de la température.

Trois hypothèses permettent d’expliquer ces anomalies à T_{coh} . La première hypothèse est qu’il y ait une transition entre un liquide de Fermi et un régime de fluctuations antiferromagnétiques de spins [79]. La seconde hypothèse est celle de l’ouverture d’un pseudogap⁴ sur les fractions 2D de la surface de Fermi (**Fig. 4.6**). La troisième hy-

4. Le terme pseudogap a été inventé en 1968 par Nevill Mott pour indiquer un minimum dans la densité d’états au niveau de Fermi, résultant de la répulsion de Coulomb entre les électrons d’un même atome, une bande interdite dans un matériau désordonné ou une combinaison de ces deux phénomènes.

pothèse est celle de l'ouverture d'un gap réel sur les parties 1D de la surface de Fermi (Fig. 4.6).

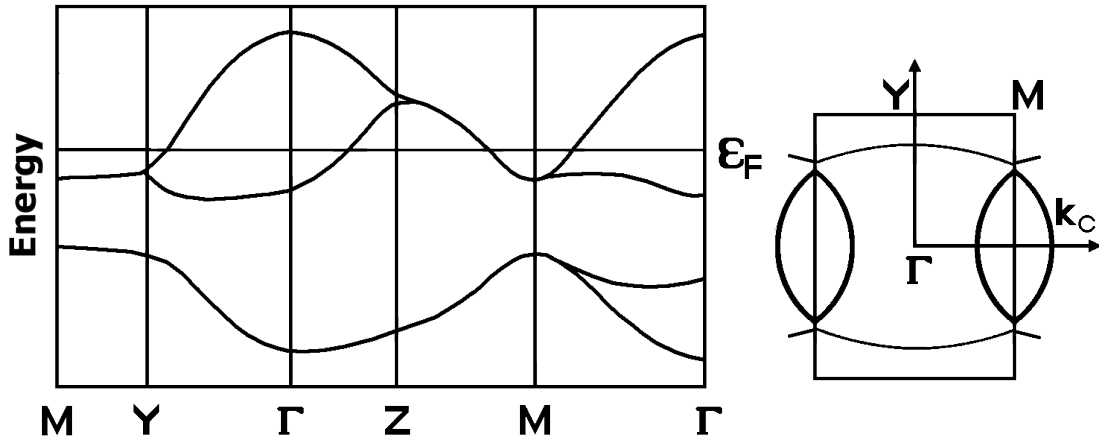


Fig. 4.6 – Structure de bandes et surface de Fermi de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ montrant son caractère quasi-2D. La bande ouverte anionique est quasiment unidimensionnelle. [78]

4.2.4 La transition d'ordre-désordre T_g

Les molécules de ET possèdent deux types de configuration (chaise ou bateau). En-dessous de $T_g = 80$ K, les groupes éthylènes terminaux C_2H_4 des molécules de ET sont "glacés" [94]. Donc, si le matériau est refroidi très rapidement, une transition ordre-désordre (appelée aussi transition vitreuse) peut apparaître, pendant laquelle les groupes C_2H_4 n'ont pas eu le temps de se relaxer. Dans la Fig. 4.5 (b), une anomalie à 70 K et une seconde à environ 53 K sont observées pour $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. Toutes les deux ont la même origine et sont liées à la transition d'ordre-désordre à T_g .

4.2.5 Le régime de mauvais métal T_{max}

En continuant d'augmenter la température, la résistivité continue d'augmenter de façon monotone jusqu'à atteindre un large plateau autour de $T_{max} \simeq 100$ K, ce qui est typique d'un comportement métallique. Au-dessus de 100 K, $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ reste métallique mais sa résistivité décroît. C'est un comportement de « mauvais » métal.

Dans les supraconducteurs à haute- T_c , tels que les cuprates, un pseudogap est aussi parfois considéré comme un état précurseur de l'état supraconducteur où les paires de Cooper commencent à se former. Seulement certains électrons « voient » ce gap.

4.2.6 Résumé des différentes transitions de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$

Grâce à ces différentes techniques, le diagramme de phase de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ a été étudié et certains phénomènes physiques sous-jacents aux températures de transition de phase ont été expliqués. Nous avons discuté de la phase supraconductrice à $T < T_c = 10$ K, du comportement de liquide de Fermi de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ entre $T = 10$ K et $T = 35$ K, des anomalies à $T_{coh} \simeq 50$ K, de la transition vitreuse à $T_g = 80$ K et du régime de mauvais métal pour $T > T_{max} \simeq 100$ K. Les différentes transitions de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ en fonction de la température sont schématisées dans la **Fig. 4.7**.

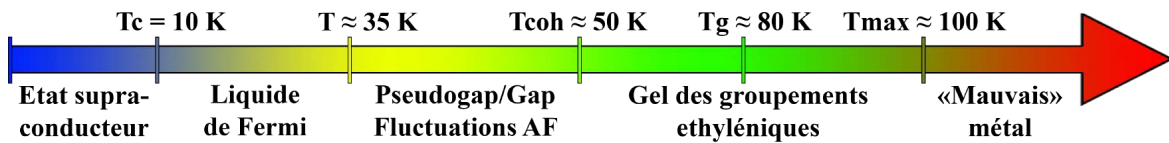


Fig. 4.7 – Schéma des transitions de phase de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ en fonction de la température.

4.3 Mesures Raman

Dans cette section, les résultats des expériences de spectroscopie Raman sur $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ seront présentés. Dans un premier temps, les modes de phonons entre 200 et 2000 cm^{-1} à $T = 15$ K des NPs et du bulk seront comparés. Une nouvelle méthode d'attribution des modes intramoléculaires de la molécule de ET sera proposée. Puis, la physique de la phase métallique sera traitée, à travers l'étude de la dépendance en température des phonons intramoléculaires, en-dessous de 200 cm^{-1} .

Dans un second temps, nous essaierons de détecter une signature Raman de la phase supraconductrice. La majorité des mesures Raman de la littérature dédiées à l'étude de la phase supraconductrice [95, 96] se focalisent sur les anomalies dans la fréquence des phonons et leurs FWHM (*Full Width at Half Maximum, i.e.* la largeur à mi-hauteur) [97]. Nous nous intéresserons principalement à la signature de la supraconductivité dans le continuum électronique Raman.

Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées en utilisant un triple spectromètre T-64000 Jobin-Yvon, afin de sonder les modes intermoléculaires aux basses énergies. Les spectres ont été acquis à l'aide d'un laser solide Oxixus-Slim ($\lambda = 532$ nm (vert) et $\lambda = 632$ nm (rouge)), filtré à la fois spatialement et en fréquence.

Afin d'éviter de chauffer ou de détériorer l'échantillon la puissance du laser a été gardée au maximum à 2 mW pour un spot d'environ 100 μm de diamètre.

4.3.1 Attribution des modes haute énergie

Les phonons dans les conducteurs moléculaires sont généralement analysés via les vibrations moléculaires des molécules constituant le composé. Pour κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, les pics vibrationnels observés sont attribués à la molécule de ET.

Les molécules de ET sont planes quand elles sont ionisées à l'exception des atomes d'hydrogène. Elles appartiennent au groupe ponctuel de symétrie D_{2h}. Dans cette symétrie, la molécule de ET possède 72 modes de phonons possibles, parmi lesquels 36 sont actifs en Raman [98] :

$$\Gamma(D_{2h}) = 12a_g + 6b_{1g} + 7b_{2g} + 11b_{3g} + 7a_u + 11b_{1u} + 11b_{2u} + 7b_{3u} \quad (4.3.1)$$

Cependant, des calculs de chimie quantique ab-initio montrent que la molécule ET n'est pas plane [99, 100]. La structure stable de ET est la configuration bateau qui a une symétrie C₂, conduisant à la distribution de mode :

$$\Gamma(C_2) = 37a + 35b \quad (4.3.2)$$

La réduction de symétrie est telle que [101] :

$$12a_g + 7a_u + 11b_{3g} + 7b_{3u} \rightarrow 37a \quad (4.3.3a)$$

$$11b_{1u} + 6b_{1g} + 11b_{2u} + 7b_{2g} \rightarrow 35b \quad (4.3.3b)$$

Du fait de cette réduction de symétrie (la maille élémentaire ne possède pas de symétrie d'inversion), tous les modes vibrationnels sont actifs en Raman et en infrarouge.

Par des mesures Raman, Sugai *et al.* [102] ont attribué les modes de vibration expérimentaux en utilisant des calculs réalisés par Kozlov *et al.* [98] sur les vibrations de la molécule neutre ET⁰.

Sur la base de mesures infrarouge, Kornelsen *et al.* [103] ont attribué les modes vibrationnels mesurés en utilisant des calculs effectués par Kozlov *et al.* [104] sur les vibrations du cation ET⁺. Deux approches distinctes sont donc utilisées pour une même attribution des modes. Dans κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ la redistribution des charges sur les atomes de ET induit un décalage de l'énergie de vibration [102]. La charge totale au sein d'un dimère n'est donc ni celle de ET⁰ (+ 0) ni celle de ET⁺ (+ 1) mais celle de ET^{0,5+} (+ 0,5) (voir la section 4.1). Nous proposons donc d'attribuer

les modes de vibration de ET par rapport à une moyenne des fréquences des modes calculés pour ET^0 par Demiralp *et al.* [101] et pour ET^+ par Kozlov *et al.* [104].

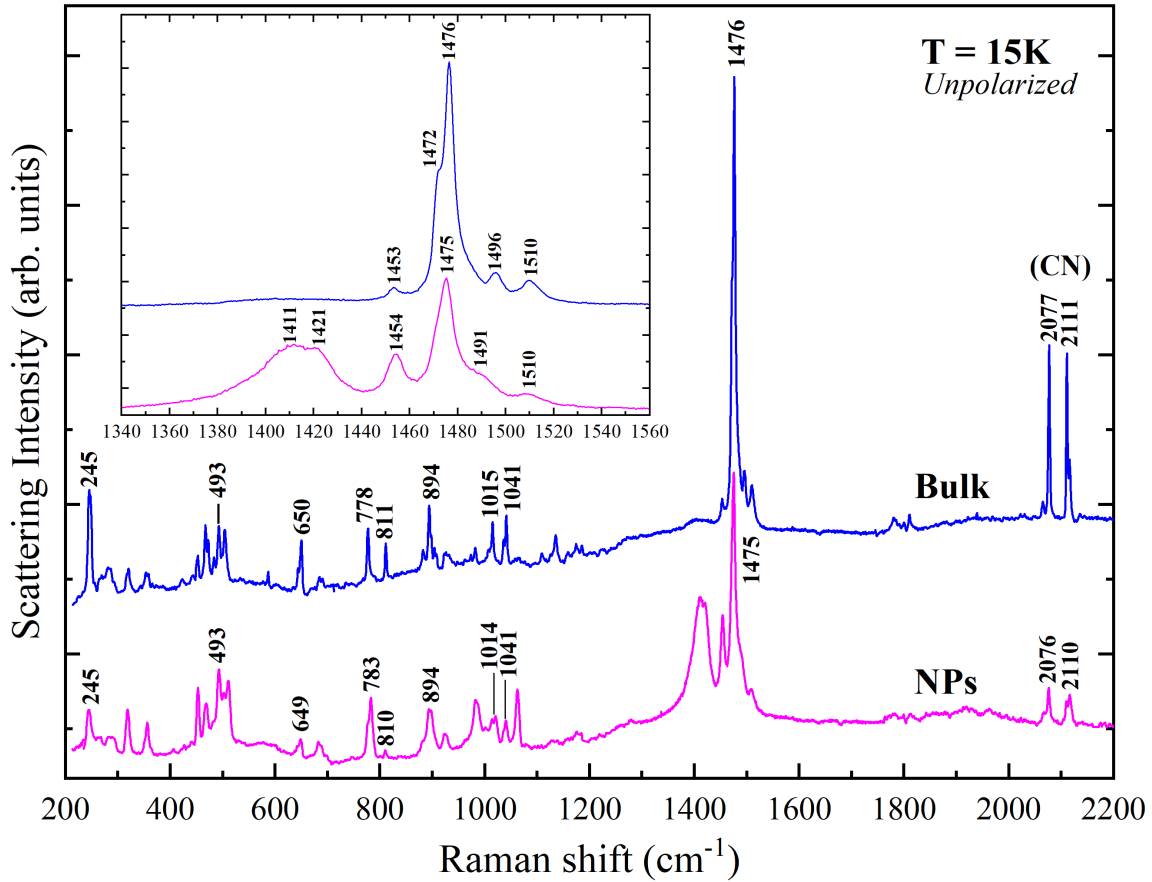


Fig. 4.8 – Spectre Raman non polarisé des NPs et du bulk de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ à 15 K entre 200 et 2200 cm^{-1} , $\lambda = 532\text{ nm}$. (*Inset*) Zoom entre 1340 et 1560 cm^{-1} .

La **Fig. 4.8** présente les spectres Raman du bulk et des NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$, à 15 K entre 200 et 2200 cm^{-1} . Hormis des variations d'intensité et l'augmentation des FWHM de certains phonons, il n'y a pas de différences majeures entre les NPs et le bulk [105]. Etant donné que les NPs sont orientées dans toutes les directions, les règles de sélection Raman ne s'appliquent pas. Les phonons dans les NPs correspondent alors à une réponse moyenne de toutes les orientations possibles du bulk.

La **Table. 4.1** contient plusieurs modes de phonon de la **Fig. 4.8** mesurés dans le bulk et les NPs à température ambiante et à 15 K, ainsi que leurs symétries et les fréquences calculées pour $\text{ET}^{0.5+}$. Cette moyenne a été effectuée en utilisant les calculs réalisés sur ET^0 et ET^+ [101, 104]. La **Table. 4.1** montre que les fréquences expérimentales à température ambiante sont en très bon accord avec les calculs des modes de la molécule $\text{ET}^{0.5+}$.

Attribution			Expérimental			
ν_i	Sym	Calc. ET ^{0.5+}	295K		15K	
			Bulk	NPs	Bulk	NPs
2	a (a_g)	1508	1501	1501	1510	1510
27	b (b_{1u})	1478	1484	1484	1496	1491
3	a (a_g)	1460	1467	1466	1476	1475
					1472	
				1446	1453	1454
4	a (a_g)	1422		1413		1421
		1409		1402		1411
?				1053		1063
58	a (b_{3g})	1035	1031	1030	1041	1041
47	b (b_{2u})	1011	1007	1010	1015	1014
6	a (a_g)	985	972	979	982	982
7	a (a_g)	899	893	893	894	894
	anion	\emptyset	806		811	810
61	a (b_{3g})	782	772	773	778	783
8	a (a_g)	649	642		650	649
9	a (a_g)	498	500	502	504	502
34	b (b_{1u})	501	483	483	493	493
10	a (a_g)	462	466	462	467	468
	anion	\emptyset	445	446	453	453
63	a (b_{3g})	351	354	352	354	356
11	a (a_g)	314	311	310	317	318
53	b (b_{2u})	263	262	262	267	267
	anion		244	244	245	245

Table 4.1 – Fréquences expérimentales (en cm^{-1}) des phonons les plus intenses de la **Fig. 4.8**. Fréquences calculées pour ET^{0.5+}, les symétries et les modes correspondants sont aussi reportés.

Discutons maintenant de l'origine de quelques modes pour $T = 15$ K des NPs, référencés dans la **Table. 4.1**. Les pics à 2077 et 2111 cm^{-1} dans la **Fig. 4.8** sont liés à des environnements distincts CN dans la maille primitive [103]. Le mode à 1510 cm^{-1} est attribué à la vibration a(a_g) du cycle C=C. Les pics à 1421 et 1411 cm^{-1} sont associés aux modes de flexion des CH_2 des molécules de ET [62]. Le mode à 1041 cm^{-1} est attribué à une vibration totalement symétrique de flexion C-C-H et le mode à 783 cm^{-1} est attribué à l'élongation C-S de la molécule de ET [98]. Les modes à 810, 453 et 245 cm^{-1} sont attribués aux modes des anions [102]. Comme attendu, les fréquences des modes augmentent en diminuant la température.

La forte intensité du mode à 1496 cm^{-1} suggère que cette vibration est couplée à une transition électronique, menant à un processus de diffusion Raman résonant.

Dans la **Fig. 4.9** sont représentés les spectres Raman non polarisés des NPs à 10 K, entre 1340 et 1560 cm^{-1} dans le rouge et dans le vert. Nous voyons clairement que le phonon à 1475 cm^{-1} dans le vert est beaucoup plus intense que dans le rouge.

Cela confirme qu'il y a bel et bien un effet de résonance. En effet, la longueur d'onde du laser (532 nm équivalent à 18797 cm^{-1}) est proche d'une transition électronique à 20000 cm^{-1} [62]. Ce mode intense est attribué à l'élongation C=C de la vibration des atomes centraux de la molécule de ET.

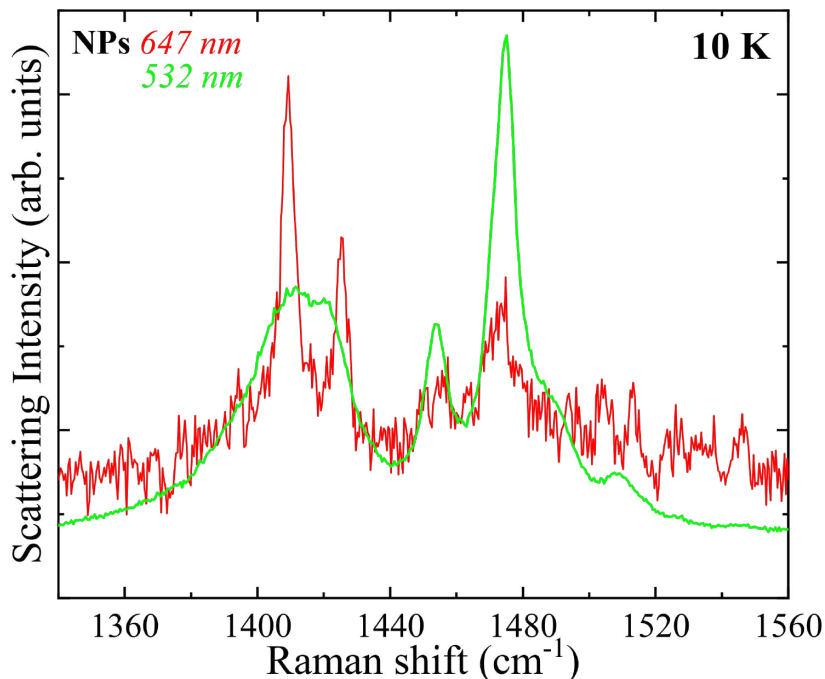


Fig. 4.9 – Spectre Raman non polarisé des NPs à 10 K entre 1340 et 1560 cm^{-1} à 10 K dans le rouge et dans le vert.

À 15 K, des modes additionnels sont observés à 1472 et 1453 cm^{-1} dans le bulk et à 1411 cm^{-1} dans les NPs. Ces modes additionnels peuvent avoir deux origines : la scission ou la levée de dégénérescence des modes prédits. Ici, ces modes peuvent provenir des modes ν_3 et ν_4 à 1460 cm^{-1} et 1422 cm^{-1} . En effet, étant donné que la maille élémentaire de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ contient quatre molécules de ET, chaque vibration moléculaire interne ν_i est divisée théoriquement en quatre composantes. De plus, la dégénérescence des modes peut être levée par une forte interaction des dimères conduisant à des modes supplémentaires [106, 107].

Afin d'illustrer le cas de la dégénérescence et de la scission, nous discuterons du cas des modes de vibrations C=C de la liaison centrale de la molécule de ET, soit ν_2 (a_g), ν_3 (a_g) et ν_{27} (b_{1u}).

La molécule de ET seule, possède trois modes d'élongation de la liaison centrale, ν_2 (a_g), ν_3 (a_g) et ν_{27} (b_{1u}), représentés dans la **Fig. 4.10**. En considérant maintenant un dimère moléculaire formé de deux molécules de ET, chaque mode monomoléculaire génère par symétrie un mode à dimère pair et un mode à dimère impair (**Fig. 4.11**). Les deux modes doivent avoir des fréquences différentes si le couplage entre les deux molécules est suffisamment fort. Par conséquent, en considérant que les dimères sont

isolés les uns des autres, on s'attend à trois modes de vibrations $\nu(C=C)$ actifs en Raman ($2 a_g + b_{2g}$) et trois autres actifs en infrarouge ($2 b_{3u} + b_{1u}$). Dans la symétrie du cristal de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, tous les modes peuvent formellement devenir actifs en Raman et en infrarouge ($6A + 6B$) : c'est le phénomène de dégénérescence. Enfin, si les couplages intradimères ne sont plus négligés, chacun des modes susmentionnés peut se scinder en de nouveaux modes additionnels : c'est le phénomène de scission.

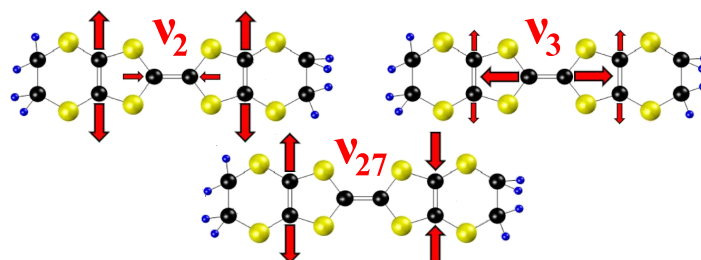


Fig. 4.10 – Vecteurs des déplacements atomiques de trois modes d'élongation de la liaison centrale C=C : ν_2 , ν_3 et ν_{27} (voir Table. 4.1) de la molécule de ET [106]

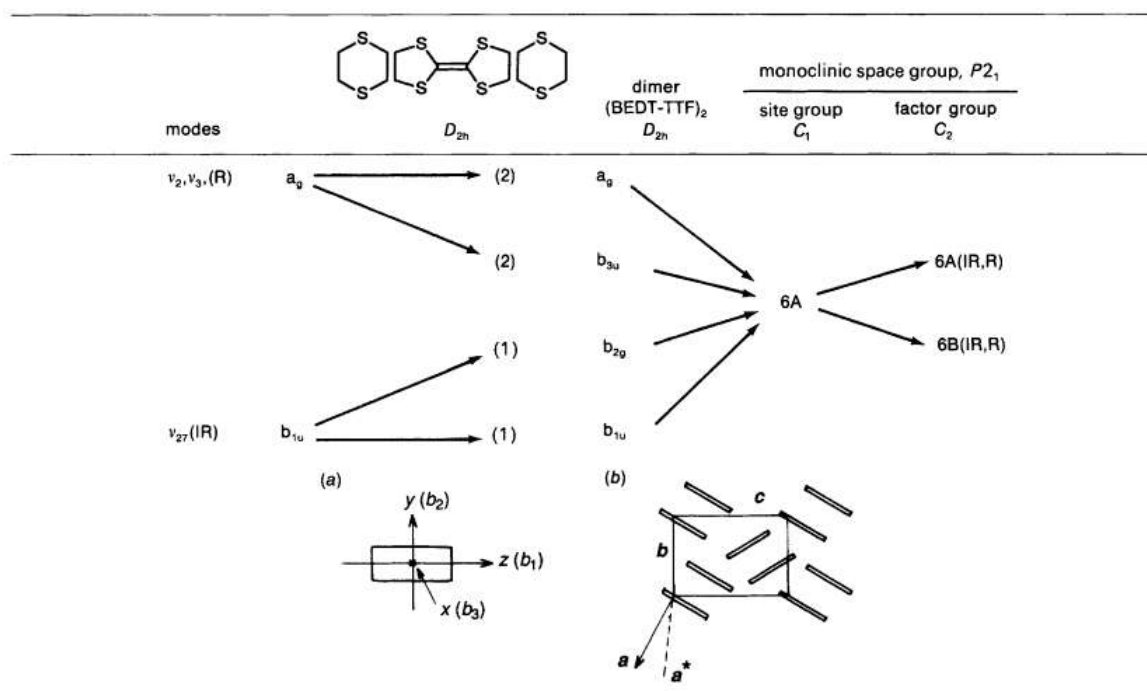


Fig. 4.11 – Symétries des modes d'élongation $\nu(C=C)$ pour (a) la molécule de ET seule et (b) au sein du cristal de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂. (d'après [107])

4.3.2 Dépendance en température des phonons intermoléculaires

κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ est monoclinique et cristallise dans le groupe d'espace P2₁, correspondant au groupe ponctuel de symétrie C₂, avec deux unités de formule par maille (Z = 2). Dans une maille élémentaire il y a quatre molécules de ET et deux chaînes polymériques de Cu(NCS)₂. Les molécules de ET sont appariées et forment deux dimères dans la maille. La maille contient 118 atomes donc les courbes de dispersion dans la première zone de Brillouin sont constitués de 354 branches phononiques dont 288 appartiennent aux modes internes des molécules de ET et 30 aux modes internes des couches d'anions polymériques de Cu(NCS)₂. Les 36 branches restantes (en incluant les trois branches de phonons acoustiques) sont constituées de vibrations intermoléculaires, issues d'un couplage entre les vibrations des molécules de ET et celles des anions Cu(NCS)₂. Ce calcul a été dérivé selon Pedron *et al.* [95].

En raison de la lourde masse de ET et de [Cu(NCS)₂]⁻, les modes intermoléculaires sont supposés apparaître principalement dans la région spectrale de basse fréquence.

La **Fig. 4.12** montre des spectres Raman mesurés sur le bulk pour six polarisations différentes à 15 K entre 0 et 200 cm⁻¹. La configuration de polarisation (i, j) indique que les lumières incidente et diffusée sont respectivement polarisées selon les axes i et j du cristal. La notation //45 (⊥45) indique que la lumière incidente est polarisée à -45° par rapport à l'axe c et la lumière diffusée à -45° (+45°) par rapport à l'axe c.

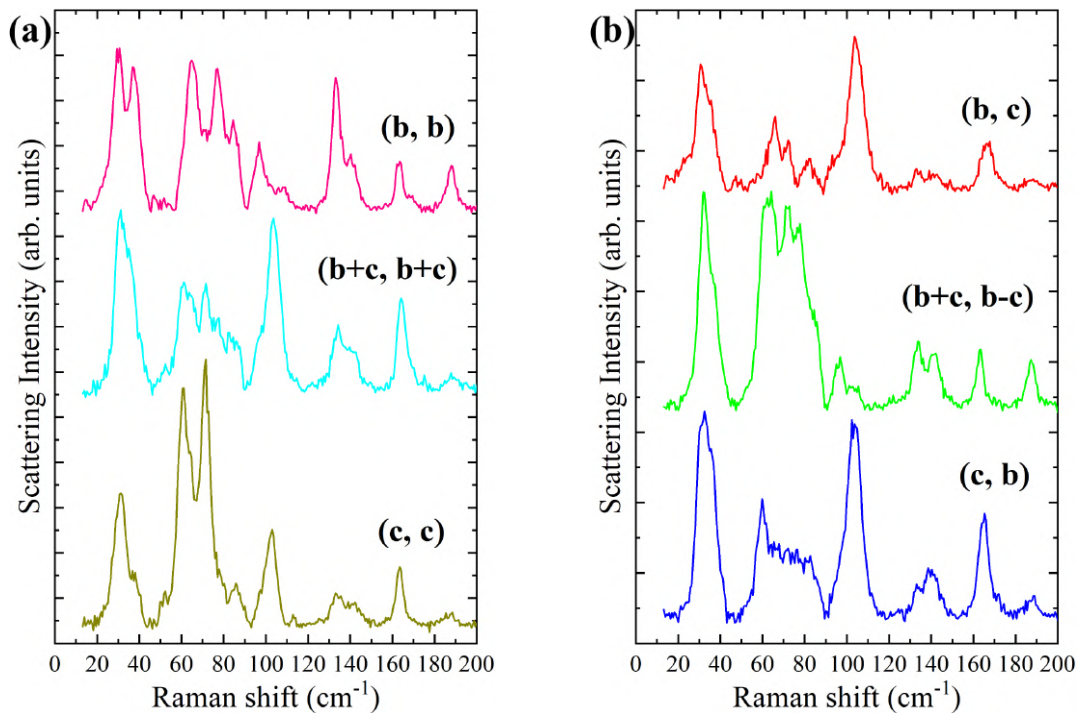


Fig. 4.12 – Spectres Raman selon différentes polarisations dans la région de basse énergie du bulk en fonction des axes b et c du cristal.

Dans notre travail						Pedron <i>et al.</i> [108]	
(c,c)	(c,b)	//45	⊥45	(b,b)	(b,c)	(c,c)	(c,b)
					26,5		26,5
31,5	32,7	31,8	33,0	30,7	31,4	32,0	31,2
37,5	36,0	37,0	36,5	37,7	36,1	36,9	
52,6		52,6				51,9	51,0
61,3		61,5				60,4	60,9
	63,3	64,7	63,4			64,3	64,8
	66,2				66,1	66,2	
71,5	71,7	71,8	72,4	71,3	72,1		72,2
		77,1	77,2	77,4		74,6	75,0
					81,7	81,8	
	83,2			84,9			83,1
90,0						90,5	90,5
		97,1	96,3	97,1			
102,7	103,9	103,8		106,6	104,6	102,5	102,9
112,7							113,9
134,4	134,2	134,7	134,1	133,9	134,1		132,7
141,0	140,0	141,1	141,5	140,5	141,4		141,1
163,8		164,8	163,3	163,7		162,9	
	165,3			168,3	166,8		164,7
	188,4	188,5	187,8	188,3	188,1		

Table 4.2 – Fréquences (en cm^{-1}) des modes Raman de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ mesurés sur le bulk (voir **Fig. 4.12**) en utilisant différentes configurations de polarisation.

Au total, 20 modes de phonons sont mesurés sur cette plage d'énergie. Les fréquences des phonons observés sont listées dans la **Table. 4.2** et sont comparées aux mesures de Pedron *et al.* [108]. Les deux mesures sont en bon accord. Deux nouveaux modes sont observés dans nos mesures autour de $\sim 97 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 188 \text{ cm}^{-1}$.

La **Fig. 4.13** montre les spectres Raman non polarisés mesurés sur le bulk et les NPs à 15 K entre 20 et 200 cm^{-1} . Tous les phonons du bulk sont présents dans le spectre des NPs mais avec une plus grande FWHM, soit un temps de vie des phonons plus court. La FWHM des phonons est inversement proportionnelle au temps de vie des phonons. Il est possible que ce soit une conséquence des joints de grains et/ou un effet de surface.

Dans les deux prochains paragraphes, nous suivrons la dépendance en température de trois phonons autour de 32 cm^{-1} , 103 cm^{-1} et 163 cm^{-1} , notés respectivement **1**, **2** et **3** dans la **Fig. 4.13**.

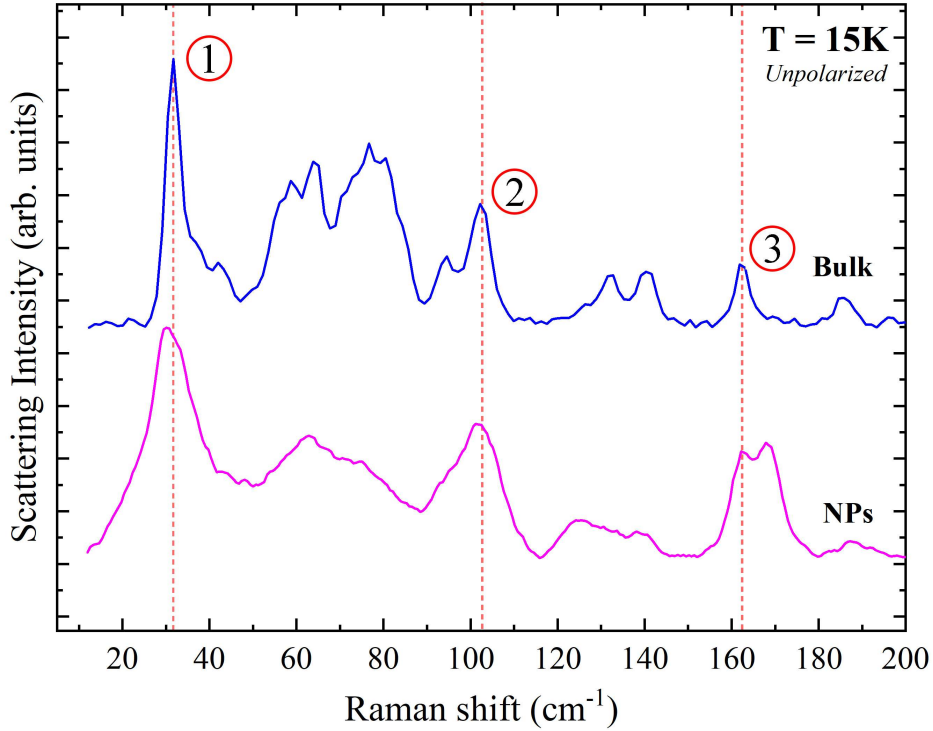


Fig. 4.13 – Spectre Raman non polarisé du bulk et des NPs à 15 K dans la région des basses fréquences. Trois phonons autour de 32 cm^{-1} , 103 cm^{-1} et 163 cm^{-1} sont respectivement notés 1, 2 et 3.

Le Bulk

La **Fig. 4.14 (a)** montre des spectres Raman non polarisés du bulk pour différentes températures. Les **Fig. 4.14 (b), (c) et (d)** présentent l'évolution en température des phonons notés 1, 2 et 3 (voir **Fig. 4.13**). Les fréquences des trois modes montrent essentiellement le même comportement. Un durcissement des phonons jusqu'à $T_{max} \simeq 100\text{ K}$, suivi d'un plateau (ou un très léger durcissement dans le cas du phonon 2) entre T_{max} et $T_{coh} \simeq 50\text{ K}$ avant un nouveau durcissement à basse température.

Le durcissement des phonons 2 et 3 est très abrupt et fortement non harmonique entre T_A et 100 K. Le plateau proche de 100 K est un comportement non conventionnel comparé à l'augmentation monotone de la fréquence des phonons due à la contraction thermique de la maille quand la température diminue.

La transition vitreuse à $T_g \simeq 80\text{ K}$ associée au gel des groupements éthyléniques terminaux des molécules de ET [94] à lieu au milieu du plateau. Les anomalies observées ne semblent ainsi pas être liées à T_g suggérant que ces modes phononiques ne dépendent pas ou peu des groupements éthyléniques terminaux.

Ce comportement des phonons entre 100 K et 300 K est similaire à celui observé dans les mesures de résistivité. Quand la température est abaissée de 300 K à 100 K, la résistivité augmente et atteint un large maximum, similaire à un plateau au-

tour de 100 K. C'est le comportement de « mauvais » métal. Après le plateau, entre 100 K et 50 K, la résistivité décroît rapidement, contrairement aux trois phonons. κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ devient métallique. En-dessous de 50 K, la résistivité continue à décroître quadratiquement alors que la fréquence des trois phonons augmente.

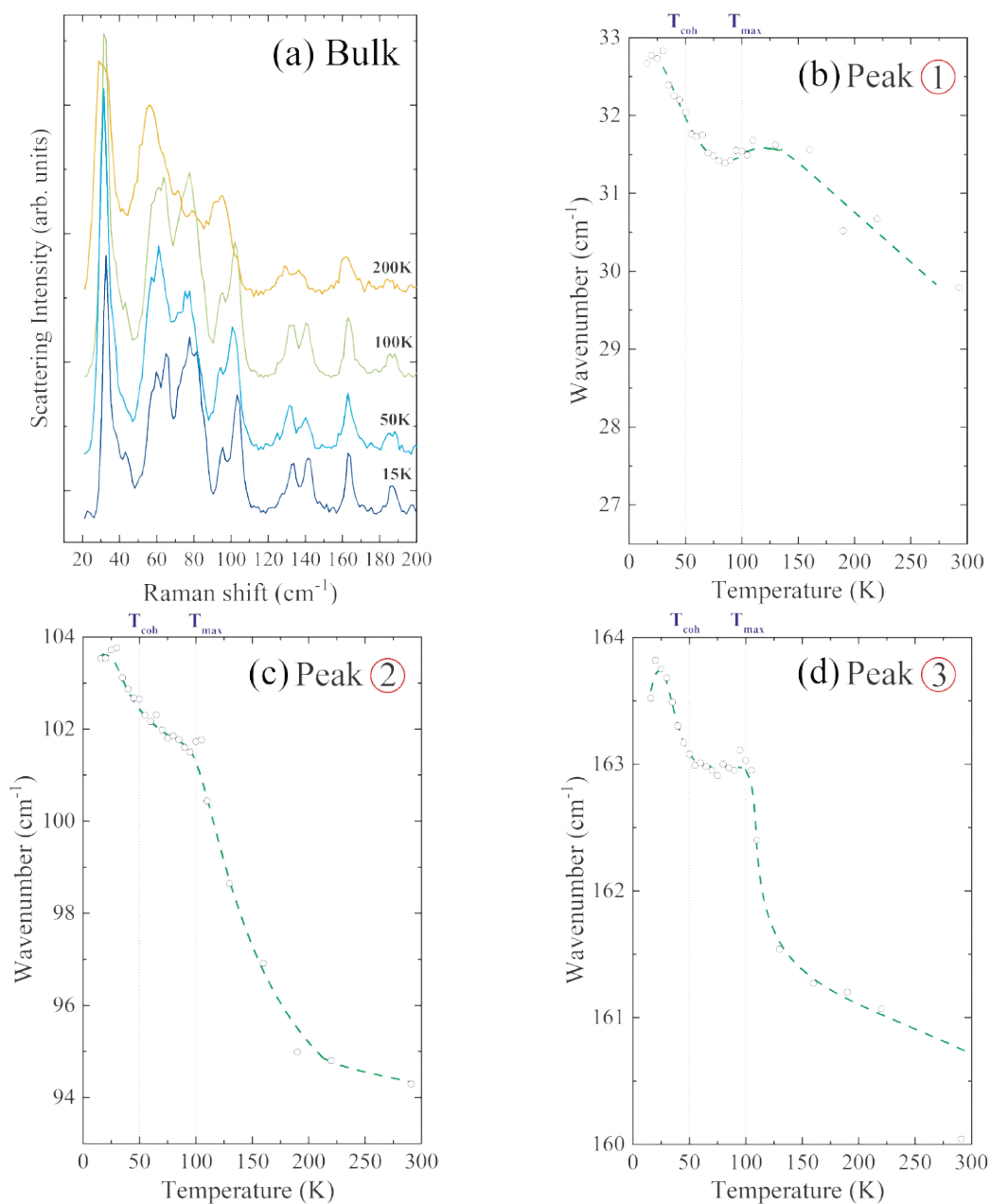


Fig. 4.14 – (a) Spectre Raman non polarisé du bulk à différentes températures. (b-d) Fréquences des phonons 1, 2 et 3 en fonction de la température. Les erreurs expérimentales sont inférieures à $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Les lignes verticales correspondent aux températures de transition $T_{coh} \simeq 50 \text{ K}$ et $T_{max} \simeq 100 \text{ K}$.

La Fig. 4.15 montre le spectre Raman du bulk dans le rouge (a) et dans le vert (b). Dans le rouge, il y a une meilleure résolution que dans le vert mais le signal est plus faible car le rendement quantique de la CCD est optimal dans le vert.

C'est pour cela que le spectre dans le rouge est mieux résolu en énergie mais le signal moins intense. Les positions des phonons sont globalement les mêmes pour les deux longueurs d'onde.

Malheureusement, à cause du rapport signal sur bruit trop faible dans le rouge, il n'a pas été possible de suivre la dépendance en température des phonons **1**, **2** et **3** respectivement à 32 cm^{-1} , 103 cm^{-1} , 163 cm^{-1} , avec une erreur expérimentale inférieure à $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres ont été enregistrés avec un temps de $2 \times 20 \text{ min}$.

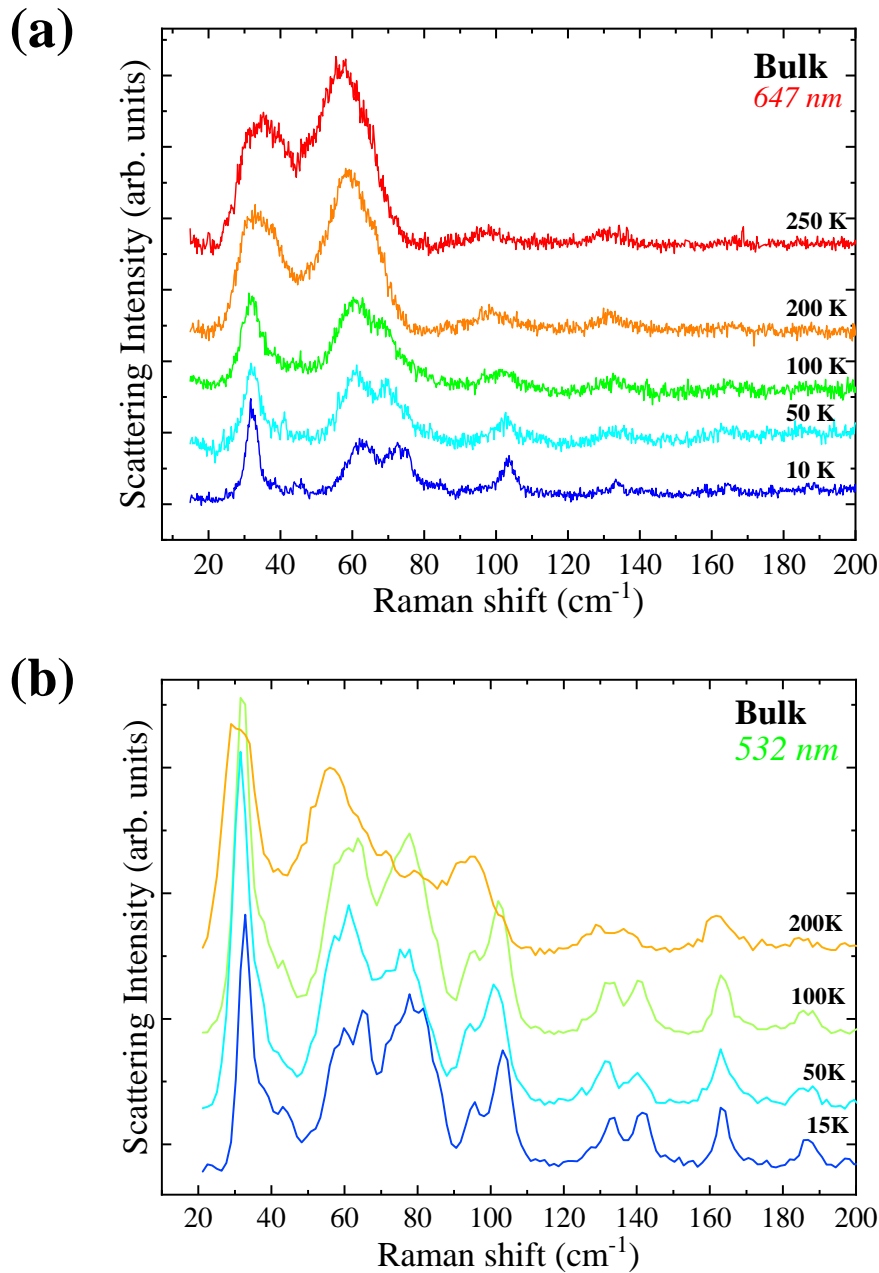


Fig. 4.15 – Spectre Raman non polarisé du bulk à différentes températures (a) dans le rouge ($\lambda = 647 \text{ nm}$) et (b) dans le vert ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

Les Nanoparticules

Une des premières motivations dans le choix de l'étude des basses énergies était de voir des modes de vibrations des NPs, aussi appelés modes de respiration. La fréquence de vibration d'un système (atome, molécule, NPs, ...) étant inversement proportionnelle à sa masse, on s'attend à observer le(s) mode(s) de vibration(s) des NPs à très basse fréquence. Cela est d'autant plus vrai que les NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sont constituées de grandes molécules et ont donc une masse importante. Le phonon **1** qui est un mode intramoléculaire de ET, couplé à un mode intermoléculaire [108] se situe déjà à très basse énergie ($\sim 32 \text{ cm}^{-1}$) à 15 K. Il semble ainsi probable qu'un mode de respiration des NPs, se situe à une énergie inférieure. Malheureusement, il n'a pas été possible d'accéder à des énergies plus basses sans éliminer assez efficacement la Rayleigh. Aucun mode de respiration des NPs n'a été observé au-dessus de 15 cm^{-1} .

Par contre, en suivant la dépendance en température des phonons intermoléculaires à basse énergie nous avons pu mettre en évidence une anomalie dans leur comportement à T_{coh} .

La **Fig. 4.16** montre des spectres Raman non polarisés des NPs à différentes températures entre 10 et 250 K et l'évolution des phonons **1**, **2** et **3** (voir **Fig. 4.13**).

Les fréquences des trois modes montrent essentiellement le même comportement mis à part le phonon **2** qui présente une anomalie moins prononcée que les deux autres. Dans la **Fig. 4.16**, on observe une déviation du comportement habituel d'un phonon en-dessous de 100 K et une double bosse pour les trois phonons avec un minimum proche de T_{coh} . Un tel comportement est différent de celui observé dans le bulk.

Théoriquement, le modèle de Hubbard-Holstein⁵, par des calculs de DMFT⁶, prédit des anomalies dans le comportement des phonons autour de T_{coh} . Les trois phonons se ramollissent au voisinage de cette température, contrairement à l'augmentation monotone de la fréquence des phonons due à la contraction thermique de la maille quand la température diminue.

La résolution numérique du modèle de Hubbard-Holstein par DMFT prédit pour κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, un ramollissement des phonons situés autour de $\omega = U/2 \sim 1200$

5. Le modèle Hubbard-Holstein est un modèle hybride entre le modèle de Hubbard (qui n'a pas de couplage électron-phonon $g = 0$) et le modèle Holstein (qui n'a pas de répulsion Coulombienne $U = 0$). Dans le cas des conducteurs moléculaires, le couplage électron-phonon g est estimé grâce à la différence en fréquence du signal Raman et infrarouge d'un mode de vibration. Le paramètre U , aussi appelé énergie « on-site », dépend de l'interaction intradimère qu'il y a entre deux molécules de ET. Ce modèle n'a pas de solutions analytiques et a recours à des modèles numériques, comme la DMFT.

6. La DMFT (*Dynamical Mean Field Theory*, théorie du champ moyen dynamique) est une méthode utilisée pour déterminer la structure électronique de système fortement corrélés. Dans cette théorie, les électrons ne sont plus considérés comme indépendants et sans interaction entre eux. C'est une méthode non-perturbative de la matière condensée qui traite toutes les interactions locales entre les électrons et permet de faire le pont entre la limite du gaz d'électrons quasi-libres et la limite de la localisation atomique. L'une des principales réussites de la DMFT est de décrire la transition de phase entre un métal et un isolant Mott, comme c'est le cas pour κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl.

cm^{-1} [109, 110]. Dans nos mesures, les phonons concernés par ces anomalies sont situés bien en dessous de cette valeur en fréquence. Ces dernières ne peuvent donc pas être expliquées par ce modèle. D'autres mesures faites par *Lin et al.* [111] ont montré pour κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ un ramollissement de deux phonons à $\nu_9 = 505 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{60} = 890 \text{ cm}^{-1}$, autour de T_{coh} , en contradiction également avec le modèle de Hubbard-Holstein résolu par DMFT.

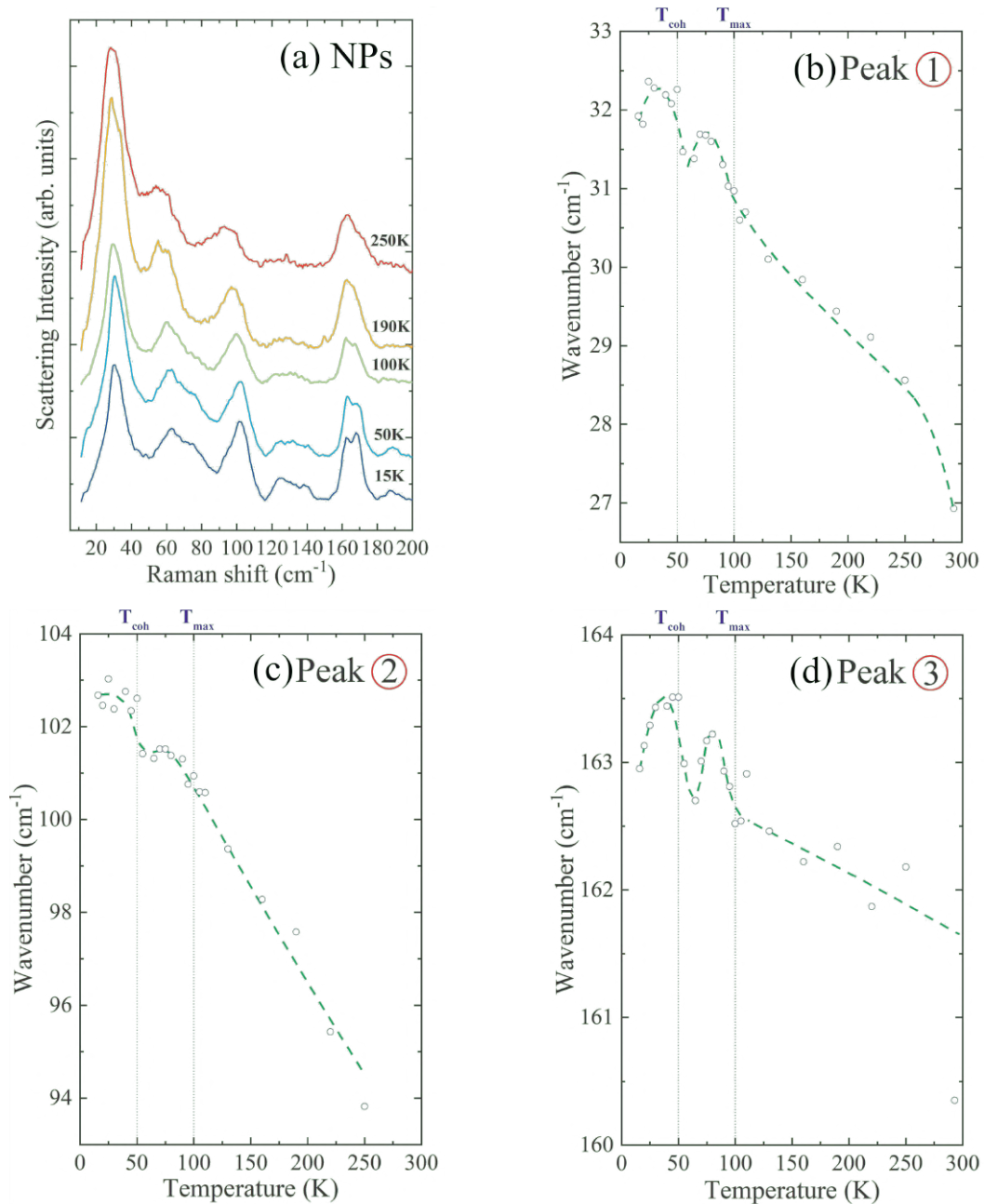


Fig. 4.16 – (a) Spectre Raman non polarisé des NPs à différentes températures. (b-d) Fréquences des phonons 1, 2 et 3 en fonction de la température. Les erreurs expérimentales sont inférieures à $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Les lignes verticales correspondent aux températures de transition $T_{coh} \simeq 50 \text{ K}$ et $T_{max} \simeq 100 \text{ K}$.

Dans le cas des NPs, contrairement au bulk, il a été possible de suivre l'évolution des deux phonons **1** et **2** dans le rouge, ainsi qu'un autre phonon à 176 cm^{-1} . L'évolution de ces phonons est représentée en **Fig. 4.17**.

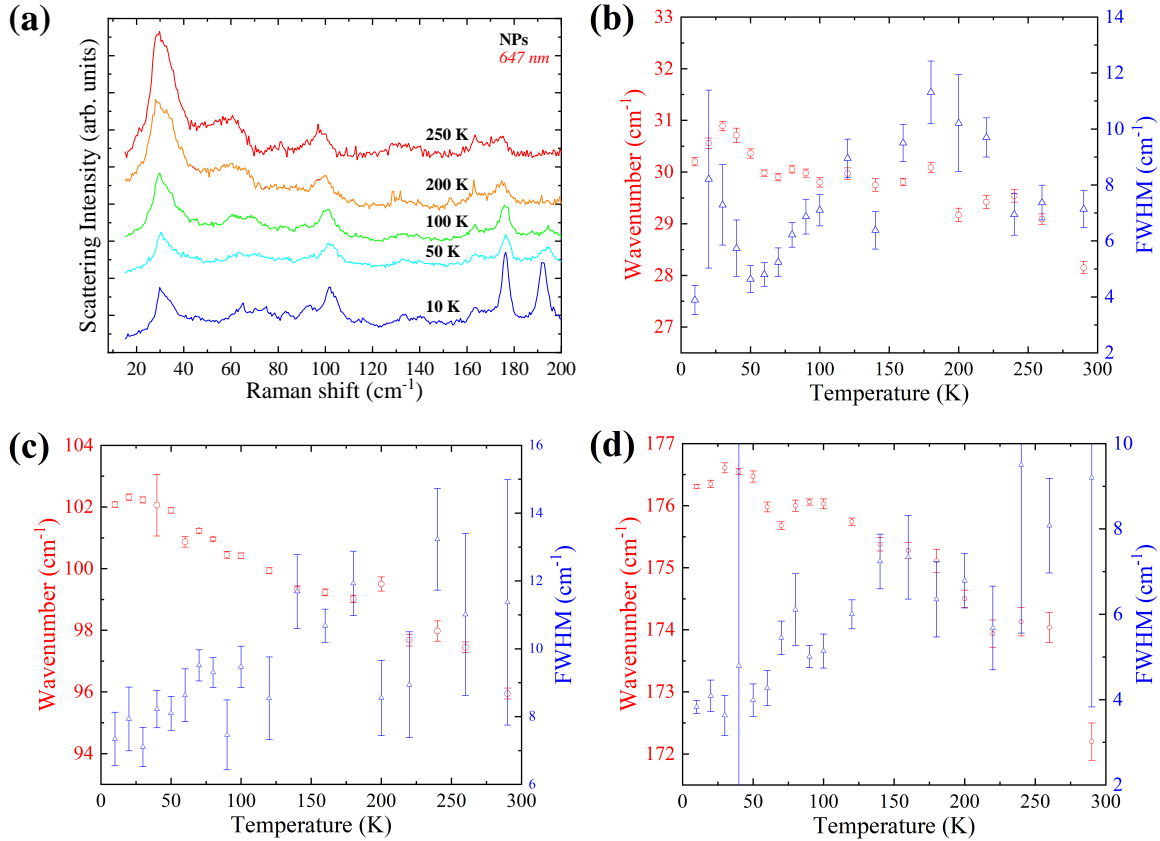


Fig. 4.17 – (a) Spectre Raman non polarisé des NPs à différentes températures dans le rouge ($\lambda = 647\text{ nm}$). (b-c) Fréquences des phonons **1** et **2** en fonction de la température. (d) Fréquences d'un phonon à $\sim 176\text{ cm}^{-1}$.

Pour le phonon **1** et le phonon à 176 cm^{-1} , nous retrouvons le comportement de double bosse en-dessous et au-dessus de T_{coh} . Pour le phonon **2**, la double bosse est moins marquée.

Une excitation très intense à 10 K autour de 192 cm^{-1} est présente dans le rouge. Sa dépendance en température est intéressante. À 10 K elle est la plus intense, elle s'atténue fortement autour de $T_{coh} \simeq 50\text{ K}$ (d'environ 77%) et disparaît presque totalement au-dessus de 100 K . À notre connaissance, cette excitation n'a jamais été référencée dans la littérature. Cette excitation présente à basse température et qui disparaît à $T_{coh} \simeq 50\text{ K}$ est très certainement liée à une signature de cette transition de phase. Son allure semble être celle d'un phonon. Ce dernier pourrait être couplé à des fluctuations magnétiques à T_{coh} . Cette excitation est probablement résonante dans le rouge, ce qui explique son absence dans le vert.

Comme expliqué dans la section 4.2.3 il y a trois hypothèses pour expliquer l'ano-

malie autour de T_{coh} . La première hypothèse est qu'il y a une transition entre un liquide de Fermi et un régime de fluctuations antiferromagnétiques de spins localisés [79]. La seconde hypothèse est celle de l'ouverture d'un pseudogap sur les fractions 2D de la surface de Fermi. La troisième hypothèse est celle de l'ouverture d'un gap réel sur les parties 1D de la surface de Fermi (**Fig. 4.6**).

Bien qu'aucun modèle microscopique n'ait été développé pour décrire le comportement d'un phonon en présence d'un pseudogap, l'ouverture d'un gap est généralement associée à un ramollissement des phonons. Dans les supraconducteurs à haute T_c , les phonons proches de l'énergie de rupture de la paire supraconductrice se ramollissent si leur énergie est inférieure au pic de brisure de la paire de Cooper, et se durcissent si leur énergie est au-dessus du gap [97, 112]. Dans nos expériences, les phonons **1** et **3** de la **Fig. 4.16** se ramollissent nettement à T_{coh} . Ce comportement pourrait être cohérent avec l'ouverture d'un gap ou d'un pseudogap en-dessous de $165 \text{ cm}^{-1} = 20 \text{ meV}$. Cependant, cette énergie correspond à une température de 230 K, qui est très éloignée de T_{coh} . Dans l'attente d'un modèle décrivant le comportement des phonons en fonction d'un pseudogap ou d'un gap dans ce type de composé, l'analogie avec les supraconducteurs nous conduit à écarter l'explication du pseudogap et du gap pour expliquer l'anomalie autour de T_{coh} .

En conclusion, compte tenu du comportement de l'excitation visible dans le rouge à T_{coh} l'hypothèse d'un régime de fluctuations antiferromagnétiques de spins localisés semble la plus probable.

Une question demeure. Pourquoi ces anomalies sont présentes dans les NPs et non dans le bulk, ou alors fortement exaltées pour les NPs et peu visibles dans le bulk ? Les NPs diffèrent qualitativement du bulk à cause de leurs rapports surface/volume plus important. Sachant que nos NPs ont une taille de 28 nm, les effets des surfaces sur leurs propriétés ne peuvent plus être négligés. Les fluctuations de spin pourraient ainsi être influencées par des interactions magnétiques à la surface expliquant pourquoi elles sont plus visibles à 50 K dans les NPs que dans le bulk.

4.3.3 Résumé sur l'étude des phonons intramoléculaires et intermoléculaires

Dans un premier temps, les modes de phonons entre 200 et 2000 cm^{-1} à $T = 15 \text{ K}$ des NPs et du bulk de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ont été discutés. Mis à part des variations d'intensité et de la FWHM de certains phonons, il n'y a pas de différences majeures entre les NPs et le bulk. Nous proposons une nouvelle méthode d'attribution des modes intramoléculaires de la molécule de ET : les modes de vibration de ET, au sein de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, sont attribués par une moyenne des fréquences de ET⁰ et de ET⁺, soit ET^{0,5+}.

Dans un second temps, la physique de la phase métallique de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ a été étudiée, entre $T = 15$ K et $T = 290$ K, à travers le comportement des phonons intermoléculaires à basse énergie ($\omega < 200$ cm⁻¹). Des anomalies dans le comportement des phonons ont été observées autour de $T_{coh} \simeq 50$ K, ainsi que l'apparition d'une excitation dans le rouge à T_{coh} . Nous proposons d'attribuer ces anomalies à l'apparition de fluctuations magnétiques à T_{coh} . Ces fluctuations magnétiques sont fortement exaltées pour les NPs.

4.3.4 Étude de la supraconductivité dans le monocristal

Comme déjà énoncé en 3.1.6, généralement, il existe une signature Raman associée à la supraconductivité. À deux fois l'énergie du gap Δ , un pic lié à la brisure des paires de Cooper apparaît dans le spectre Raman ainsi que parfois, une déplétion à plus basse énergie due à un transfert de poids spectral. En-dessous de 2Δ , les phonons proches du gap se ramollissent et s'affinent. Au-dessus de 2Δ , les phonons proches du gap se durcissent [97, 112].

Dans cette partie, quelques mesures préliminaires faites sur le monocristal de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ seront présentées. L'échantillon a été collé sur sa face plate, *i.e.* selon le plan (b,c) et orienté verticalement de telle sorte que la polarisation verticale soit parallèle à l'axe c et la polarisation horizontale parallèle à l'axe b .

En Fig. 4.18 sont présentés trois spectres Raman où est comparé l'état supraconducteur à 3 K (courbes en bleu) à l'état métallique à 13 K (courbes en rouge). La T_c est d'environ 10 K. Deux mesures avec une lumière incidente et diffusée selon (c,c) sont tracées pour une puissance laser de 0.2 mW en (a) et de 0,5 mW en (b). En (c), est montrée une autre mesure pour une configuration (c,b) et une puissance de 0,5 mW. La puissance du laser a dû être divisée de cinq à dix fois par rapport aux mesures précédentes, abordées dans la section 4.3.1, afin d'éviter un échauffement laser trop important et perdre l'état supraconducteur.

Les spectres ont été corrigés par le facteur de Bose-Einstein. L'analyse du continuum électronique est complexe de par les nombreux phonons présents sur cette plage d'énergie. Cependant, plusieurs différences entre le spectre à 3 K et 13 K sont visibles en (a). Tout d'abord, les deux phonons autour de 75 - 80 cm⁻¹ sont plus intenses à 13 K et une légère déplétion est présente en-dessous de 75 cm⁻¹. Cette énergie est proche de la valeur du gap $2\Delta \sim 60$ cm⁻¹ prédite théoriquement [108].

Quatre phonons ont été indexés en (a). Le premier noté **a** se situe en-dessous de 2Δ et les trois autres **b**, **c** et **d** sont au-dessus de 2Δ . Les décalages en fréquences des différentes excitations $\delta(\omega_i) = \omega_i(13 \text{ K}) - \omega_i(3 \text{ K})$ sont $\delta(\omega_a) = + 0,32$; $\delta(\omega_b) = - 1,94$; $\delta(\omega_c) = - 0,6$ et $\delta(\omega_d) = - 1,93$. Il y a donc un durcissement du phonon **a** en dessous de 2Δ et un ramollissement des phonons **b**, **c** et **d** au-dessus de 2Δ . À plus haute énergie ($\omega > 125$ cm⁻¹) les continus se superposent parfaitement à 3 et 13 K.

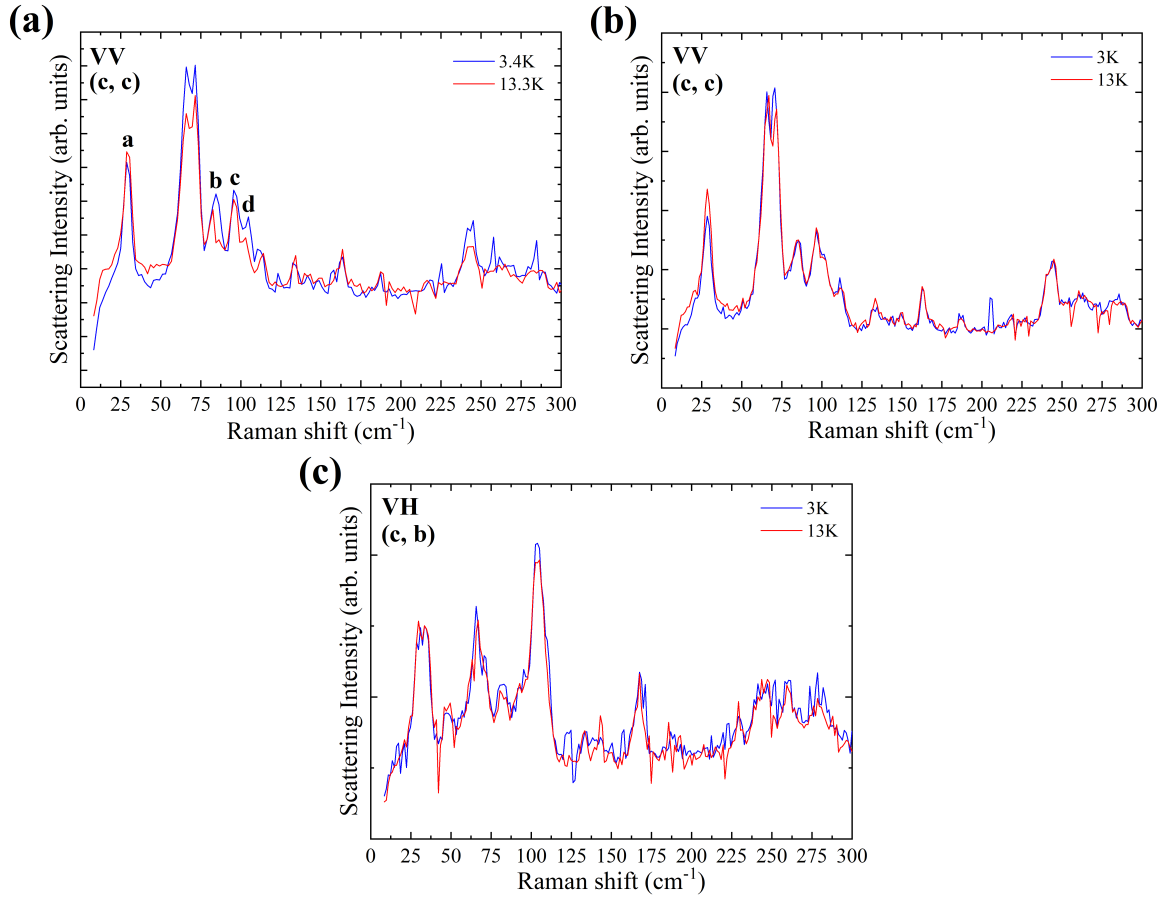


Fig. 4.18 — Spectres Raman du bulk de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ dans l'état supraconducteur à 3 K (courbes en bleu) et dans l'état métallique à 13 K (courbes en rouge). Mesures selon la polarisation VV pour une puissance de 0,2 mW (a) et de 0,5 mW (b). (c) Mesures selon la polarisation VH pour une puissance de 0,5 mW.

Dans la **Fig. 4.18** (b) la même mesure a été effectuée mais avec une puissance plus grande de 0,5 mW (de 0,2 mW en (a)). La déplétion à 3 K est toujours présente mais le décalage en fréquence des phonons a disparu et le pic de brisure des paires de Cooper est très faible. Cela peut être dû à un signal trop faible ou à un échauffement important de l'échantillon qui sort de l'état supraconducteur. Enfin, en **Fig. 4.18** (c) est présentée une mesure à 0,5 mW pour une polarisation selon (c,b). Les deux spectres à 3 et 13 K se superposent parfaitement. Aucune signature de l'état supraconducteur n'est visible selon ces polarisations.

De cette étude préliminaire (qui nécessite de plus amples travaux), il semble qu'une signature de l'état supraconducteur de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ apparaisse dans la configuration (c,c), *i.e.* avec les lumières incidente et diffusée polarisées selon la direction c du cristal. Un gap semble s'ouvrir autour de 30 cm⁻¹ et une légère déplétion apparaît en-dessous du gap. Les deux continums électroniques pour T = 3 K (T < T_c) et T = 13 K (T > T_c) se superposent au-dessus de 2Δ.

4.4 Mesures de transport

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés de transport des NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂. Nous discuterons des résultats de mesures SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) et de mesures PPMS (*Physical Property Measurement System*).

Les mesures SQUID nous permettront de sonder le comportement magnétique des NPs pour voir si elles sont supraconductrices malgré la réduction de taille.

Les mesures PPMS nous donneront accès à la résistivité d'une pastille de NPs. Nous étudierons la dépendance de sa résistivité en fonction de la température, du champ magnétique appliqué et du courant imposé.

4.4.1 Mesures magnétiques

Dans cette partie, nous explorerons la phase supraconductrice de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sous ses formes macroscopique et nanométrique. La susceptibilité magnétique et les courbes d'aimantation ont été mesurées en utilisant un MPMS XL-7. Les mesures sont faites dans un vide primaire. Un gaz d'hélium d'échange permet de thermaliser le système.

Afin d'étudier la supraconductivité des NPs, des mesures d'aimantation en courant continu (d.c) ont été réalisées. La dépendance en température de la susceptibilité volumique des NPs est présentée en **Fig. 4.19**. La susceptibilité volumique a été déterminée en utilisant les relations suivantes :

$$\chi_{vol}^{MKS} = 4\pi\chi_{vol}^{CGS} \quad (4.4.1)$$

$$\chi_{vol}^{CGS} = \chi_{mass}^{CGS} \cdot \rho \quad (4.4.2)$$

$$\chi_{mass}^{CGS} = \frac{M^{CGS}(emu)}{H(Oe)} \quad (4.4.3)$$

$$\rho = \frac{M(g.mol^{-1})}{N_A(mol^{-1})V_{cell}(cm^{-3})} \quad (4.4.4)$$

avec χ_{vol} la susceptibilité volumique (sans dimension), χ_{mass} la susceptibilité massique, M^{CGS} l'aimantation mesurée, ρ la densité de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et V_{cell} le volume d'une maille élémentaire du cristal.

Dans la **Fig. 4.19**, est tracé l'effet d'un blindage diamagnétique (*i.e.* le zero-field cooling (ZFC) correspondant aux lettres A, B et C) et l'effet de l'expulsion du champ magnétique, l'effet Meissner (*i.e.* le field cooling (FC) correspond aux lettres A', B' et C') d'une poudre de NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂.

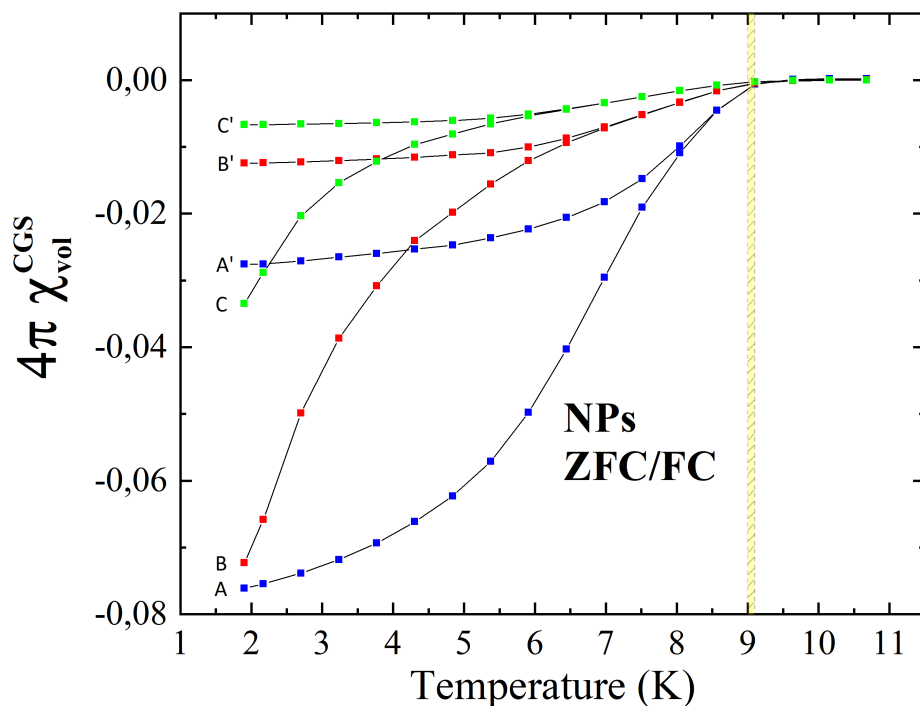


Fig. 4.19 – Dépendance en température du blindage diamagnétique (courbes A, B, C) et de l'expulsion Meissner (courbes A', B', C') d'une poudre de NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. Les courbes A et A' correspondent à un champ magnétique appliqué $H = 10$ G. Les courbes B et B' à $H = 100$ G. Les courbes C et C' à $H = 200$ G.

En bleu, rouge et vert, les couples AA', BB' et CC' correspondent respectivement à un cycle ZFC/FC pour $H = 10$ G, $H = 100$ G et $H = 200$ G. Les différentes courbes ont été enregistrées entre 1,9 K et 10,7 K.

La zone hachurée en jaune indique les températures pour les trois champs où l'aimantation en valeur absolue de l'effet Meissner commence à diminuer. Cela correspond à la signature d'une transition supraconductrice pour les NPs, $T_c(10\text{G}) = 9,1$ K, $T_c(100\text{G}) = 9,0$ K et $T_c(200\text{G}) = 9,0$ K. L'erreur expérimentale sur la détermination de T_c est inférieure à 0,1 K.

La température critique est similaire à celle observée pour un monocristal ($T_c = 9 - 10,4\text{K}$) [38, 82]. La transition supraconductrice de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ est large même en champ magnétique nul et varie d'un monocristal à un autre. Les origines de ces variations de la T_c pour ce composé sont encore mal connues [113].

Pour un monocristal, la transition supraconductrice et le champ H_{c2} dépendent de l'orientation du champ par rapport aux axes cristallins et H_{c2} est le plus grand lorsque le champ appliqué est parallèle à l'axe a^* de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ [114, 115].

Le rapport entre la susceptibilité Meissner (FC) et la susceptibilité de blindage (ZFC) est une borne inférieure à la fraction du volume supraconducteur. Le rapport $\frac{\chi_{vol}^{(FC)}}{\chi_{vol}^{(ZFC)}}$ mesuré à $H = 10$ G et $T = 1,9$ K, permet d'estimer une fraction supraconductrice de l'ordre de 40 %, en accord avec les mesures sur le bulk [114, 115]. Il s'agit

d'une estimation car les facteurs d'anisotropie et de démagnétisation peuvent modifier l'expression de la fraction volumique supraconductrice.

L'observation de la supraconductivité dans les NPs de 30 nm de diamètre avec une T_c identique à celle du bulk indique que la longueur d'onde de cohérence supraconductrice ξ est beaucoup plus petite que 30 nm. Ceci est en accord avec les valeurs du bulk où la longueur de cohérence dans le plan des dimères de ET est $\xi_{//} \simeq 7,5$ nm et la longueur de cohérence hors du plan $\xi_{\perp} \simeq 0,5$ nm [116].

La **Fig. 4.20** nous montre un cycle d'aimantation caractéristique d'un supraconducteur que ce soit pour les NPs et une poudre de monocristaux de κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$. Pour les NPs, la boucle d'hystérésis est de plus petite surface que celle du bulk suggérant un courant critique plus faible.

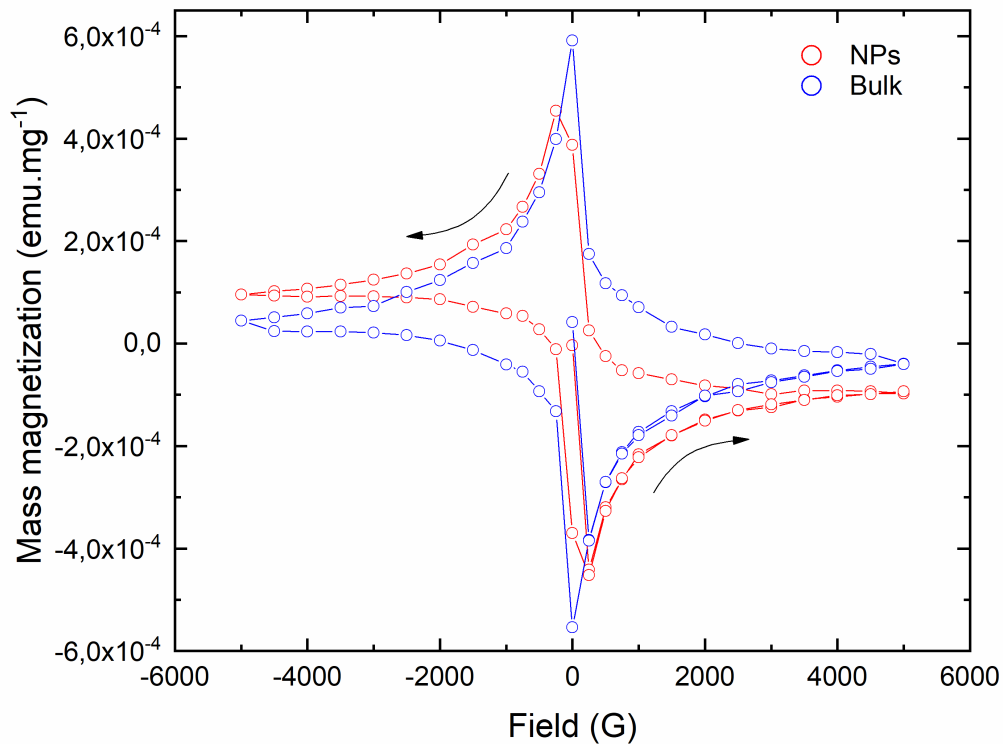


Fig. 4.20 – Aimantation isotherme à 1,9 K des NPs (en rouge) et du bulk (en bleu). Les flèches indiquent le sens du cycle, *i.e.* dans quel ordre a été appliqué le champ.

Il est possible de calculer les valeurs de ce dernier en utilisant l'équation de Bean [117]. Pour une sphère de rayon R et un parallélépipède de dimensions $a \times b \times c$, J_c vaut :

$$J_c = \frac{8\Delta m}{\pi^2 R^4} \text{ (sphère)} \quad (4.4.5)$$

$$J_c = \frac{4\Delta m}{ab^2c(1 - a/3b)} \text{ (parallélépipède), } a \geq b \quad (4.4.6)$$

où Δm est égal à :

$$\Delta m = \left| \frac{m_-(H) - m_+(H)}{2} \right| \quad (4.4.7)$$

$m_+(H)$ et $m_-(H)$ sont respectivement l'aimantation positive et négative pour un champ donné H . Pour la poudre de cristaux de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$, la géométrie des plaquettes est approximée par des parallélépipèdes de dimensions $0,5 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm} \times 0,03 \text{ cm}$ ($a \times b \times c$). La géométrie des NPs est approximée par des sphères de 15 nm de rayon. Le nombre de NPs est estimé à $1,4 \cdot 10^{16}$ et la poudre de bulk est constituée d'une quinzaine de plaquettes.

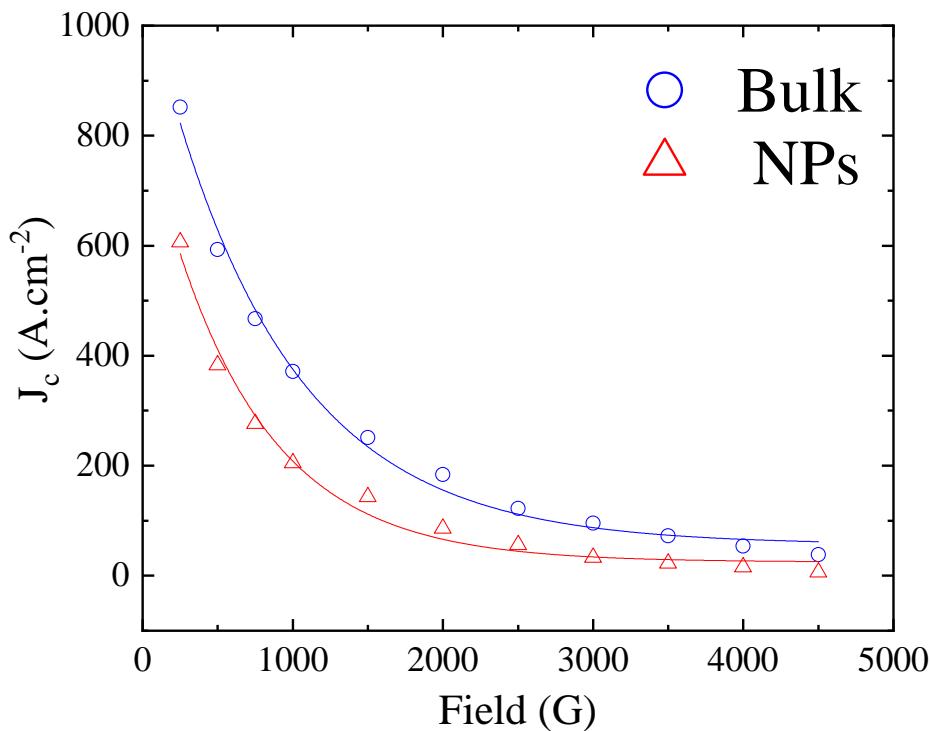


Fig. 4.21 – Evolution du courant critique en fonction du champ magnétique appliqué pour le bulk et les NPs.

La dépendance de la densité du courant critique en fonction du champ appliqué pour le bulk et les NPs à $T = 1,9 \text{ K}$ est représentée dans la **Fig. 4.21**. La densité du courant critique pour une plaquette du bulk et une NP a été calculée en utilisant

respectivement les équations 4.4.5 et 4.4.6. La valeur de J_c obtenue a été divisée par le nombre de plaquettes ou de NPs.

Pour le bulk, la densité de courant critique à $T = 1,9$ K et à $H = 250$ G est de 852 A.cm⁻². Cela est en bon accord avec les mesures de Nozawa *et al.* où une densité de courant J_c de 1060 A.cm⁻² (à $T = 4,9$ K et $H = 50$ G) est dérivée d'après des mesures d'aimantation isotherme. J_c décroît exponentiellement avec l'augmentation du champ magnétique. Cela est vérifié par l'ajustement (en bleu) dans la Fig. 4.21 pour le bulk.

En ce qui concerne les NPs, les valeurs extraites de la Fig. 4.21 sont proches de celle bulk, légèrement moins grandes, $J_c = 606$ A.cm⁻², à $T = 1,9$ K et à $H = 250$ G. Cela est en accord avec les mesures de la (Fig. 4.20), où l'aire de la boucle d'hystérésis des NPs est plus petite que celle de la poudre bulk. Nous observons à nouveau une dépendance exponentielle de J_c pour les NPs (ajustement en rouge dans la Fig. 4.21).

4.4.2 Mesures de résistivité

Afin de mesurer la résistivité, la poudre nanométrique a été compactée pour obtenir une pastille semblable à celle utilisée pour les mesures Raman (voir Fig. 4.22).

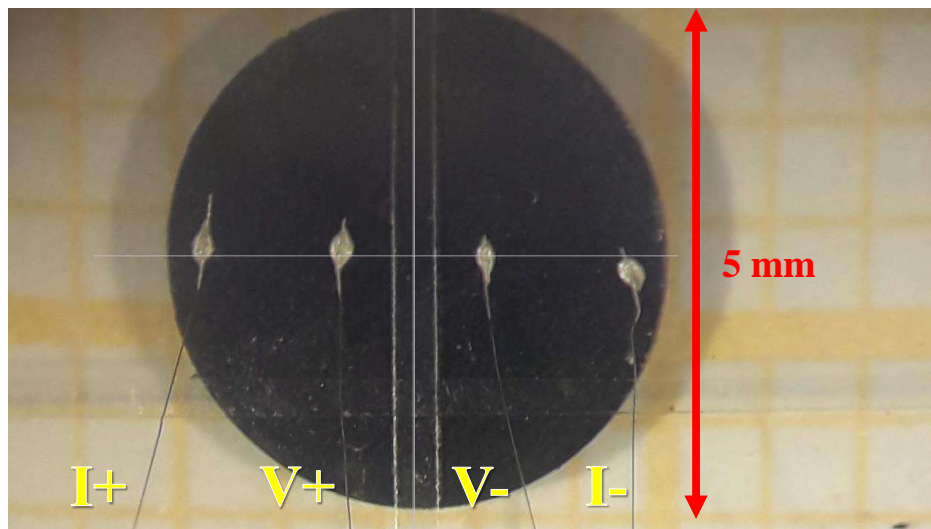


Fig. 4.22 – Photo de la pastille de NPs avec quatre contacts I^+ , V^+ , V^- et I^- .

Elle a été mesurée par la méthode à quatre points. Le principe de la mesure consiste à aligner 4 contacts en surface, sur le diamètre de la pastille puis en imposant un courant par les points externes (I^+ et I^-), de mesurer la différence de potentiel au centre (V^+ et V^-).

Détermination du facteur géométrique

Afin d'obtenir la résistivité réelle des NPs, il faut multiplier la valeur expérimentale de la résistivité par un facteur géométrique déterminé par la position des contacts sur la pastille (voir **Fig. 4.22**) tel que :

$$\rho_{réel} = \underbrace{(V/I)}_{\rho_{exp}} \times \underbrace{f \times g \times t \times h}_{\text{facteur géométrique}} \quad (4.4.8)$$

avec f la correction de la position des contacts, g la correction de la forme et de la taille de la pastille, t l'épaisseur de la pastille et h la correction de l'épaisseur de la pastille. Les calculs ci-dessous ont été dérivés d'après [118, 119].

Coordonnées prises de la photo (u. arb.)				
	I ⁺	V ⁺	V ⁻	I ⁻
x	0	3,95	8,1	12,3
y	0	0,1	0,35	0,8

Table 4.3 – Coordonnées des points de contact de la **Fig. 4.22**

Grâce aux coordonnées prises de la photo de la **Fig. 4.22** référencées dans la **Table. 4.3**, la distance entre les points de contact est obtenue (voir **Table. 4.4**), où $d(V^+I^+) = (x(V^+) - x(I^+))^2 + (y(V^+) - y(I^+))^2 / R$ et R est un facteur de normalisation tel que $R = \sqrt{x^2(I^-) + y^2(I^-)}$.

Distances	V ⁺	V ⁻
I ⁺	0,32	0,66
I ⁻	0,68	0,34

Table 4.4 – Distances entre les points de contact de la **Fig. 4.22**

Grâce aux distances entre les contacts, nous pouvons calculer f :

$$f = 2\pi / \ln \left(\frac{d(V^-I^+)}{d(V^-I^-)} \right) = 4,476 \quad (4.4.9)$$

La valeur de f est très proche de la distribution parfaitement espacée, *i.e.* les quatre contacts sont équidistants, qui vaut $f = 4,53$.

La valeur de g se dérive comme suit :

$$g = 1 - \frac{1}{2} \exp \left[- \left(\frac{\ln(\delta)}{0,718} \right)^{1,178} \right] \quad (4.4.10)$$

où $\delta = p/R$, avec p le périmètre de la pastille. Nous obtenons $g = 0,577$, qui est proche du rapport maximum de 0,5 où les contacts s'étendent jusqu'au bords du cercle. Enfin, le dernier facteur h est égal à :

$$h = \ln(2) \frac{\sinh(\xi/2)}{\ln \sinh(\xi)} = 0,998 \quad (4.4.11)$$

où $\xi = (3 \times e \times p)/(R \times d)$ avec e l'épaisseur de l'échantillon ($e = 0,15$ mm). La valeur de h est très proche de la limite 2D (pastille parfaitement fine) avec une valeur de 1.

Le facteur géométrique $f \times g \times e \times h$ vaut donc **$3,87 \cdot 10^{-2}$ cm**.

Mesures de résistivité

En **Fig. 4.23** est représentée l'évolution de la résistivité en fonction de la température sans champ magnétique ($I = 1 \mu\text{A}$) d'une pastille de NPs de 30 nm de diamètre (voir **Fig. 4.22**).

Nous observons que quand la pastille est refroidie de T_A à une température cryogénique, la résistivité augmente d'un facteur 100 jusqu'à $T = 2$ K. Nous avons là un comportement isolant.

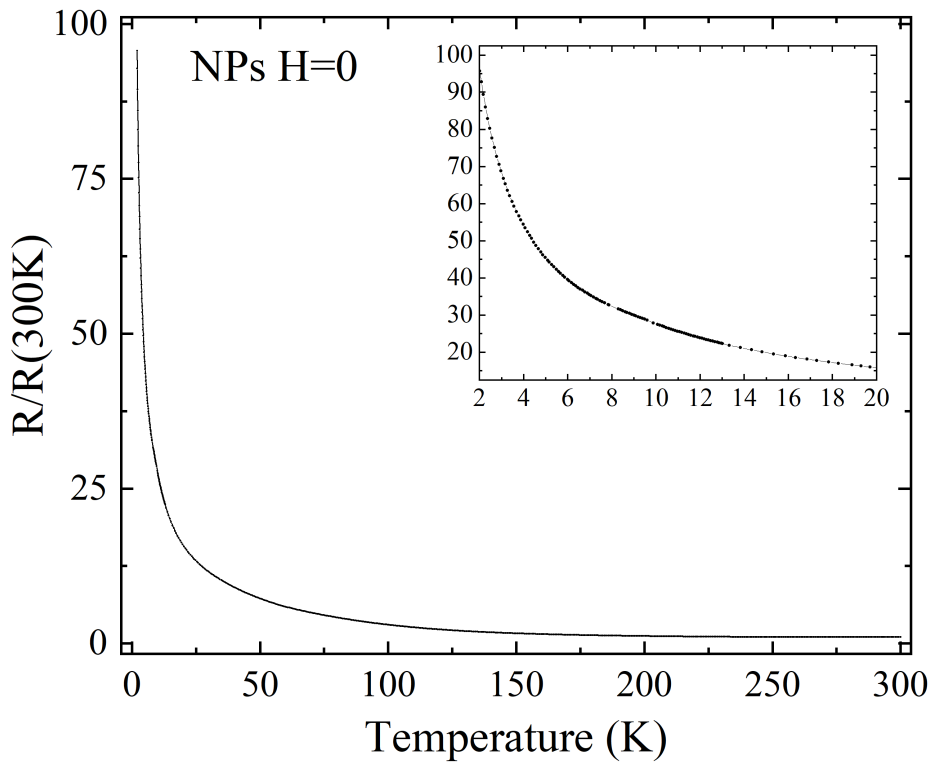


Fig. 4.23 – Mesures de la résistivité des NPs en fonction de la température. (*Inset*) Zoom entre 2 et 20 K.

Pour rappel, quand un monocristal de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ est refroidi depuis T_A , sa résistivité augmente de façon monotone jusqu'à atteindre un maximum autour de $T_{max} \simeq 100$ K (voir la section 4.2.5). En continuant de diminuer la température, la résistivité commence à décroître, ce qui est la signature d'un comportement métallique. Enfin toujours en abaissant la température, autour de $T_c \sim 10$ K, la résistivité décroît brutalement et s'annule pratiquement à plus basse température (voir la section 4.2.1).

La transition « mauvais métal »/métal à T_{max} et la transition supraconductrice à T_c visibles dans le bulk par des mesures de résistivité, ne le sont pas pour la poudre de NPs.

Pourtant, les mesures SQUID ont montré que ces NPs sont supraconductrices. Cependant, contrairement à une poudre constituée de microcristaux, il existe bien plus de joints de grains dans une poudre de NPs. C'est sans doute la résistance de tous ces joints qui prédomine dans la mesure électrique et qui explique la dépendance en température de la résistivité observée dans la Fig. 4.23. Aucune signature supraconductrice n'est observée autour de 10 K (Fig. 4.23 (Inset)) car les grains métalliques et supraconducteurs ne percolent pas.

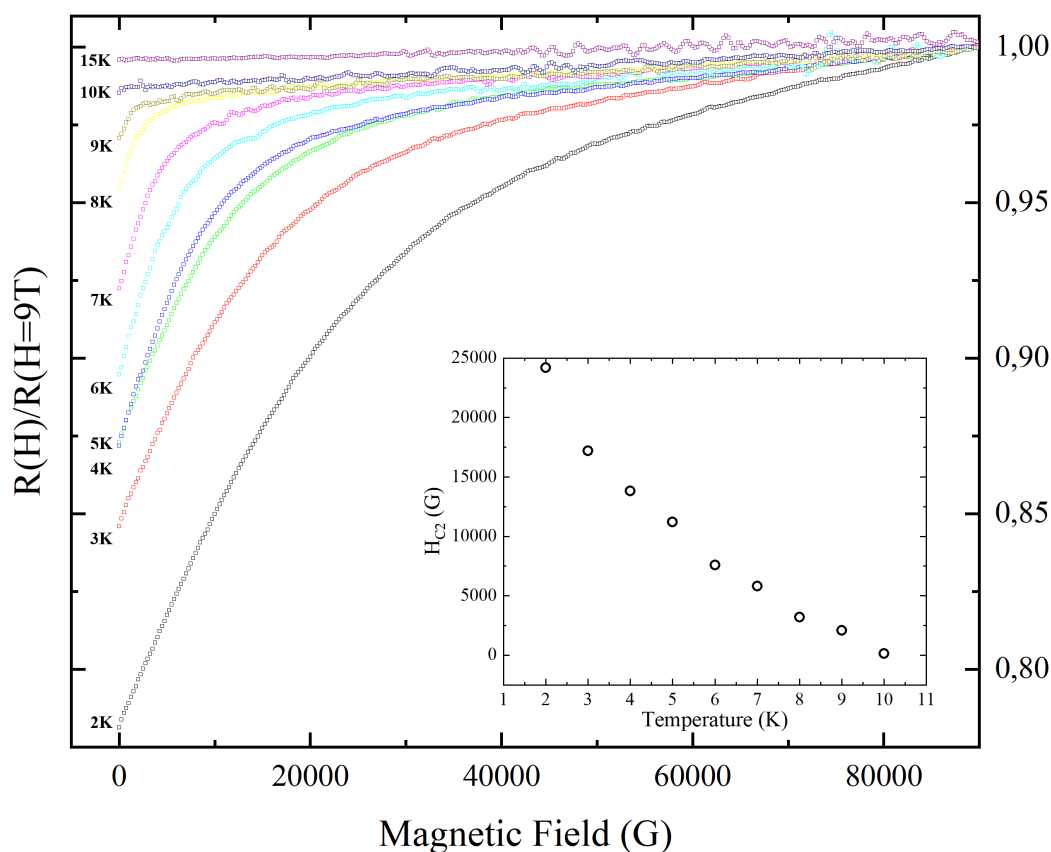


Fig. 4.24 – Mesures de la résistivité des NPs à différentes températures en fonction du champ externe appliqué. (Inset) Evolution du champ critique H_{C2} en fonction de la température.

Augmenter la valeur du courant imposé ne permettrait pas d'observer le comportement supraconducteur des NPs. Au contraire en augmentant le courant, on risque de dépasser le courant critique à toute température (en brisant les paires de Cooper).

En **Fig. 4.24** est représentée l'évolution de la résistivité des NPs pour différentes températures en fonction du champ appliqué avec un courant alternatif $I = 1 \mu\text{A}$.

À basse température, quand le champ magnétique externe est diminué la résistivité diminue. À partir de 10 K, $R(H)/R(H=9\text{T})$ devient presque linéaire quel que soit le champ externe, l'état supraconducteur disparaît. Cela met aussi en évidence que la pastille n'est pas « trop » compactée car la T_c est toujours de 10 K, alors qu'elle diminuerait si la pression était trop forte (voir **Fig. 4.2**).

À partir de l'intersection des tangentes des parties linéaires de la résistivité ($R(H)/R(H=9\text{T})$) à bas et fort champ, la valeur de H_{c2} est extraite et représentée en (**Inset**) de la **Fig. 4.24**. Ces valeurs de H_{c2} sont en accords avec les valeurs de résistivité d'un monocristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ mesurées par Ito *et al.* [120].

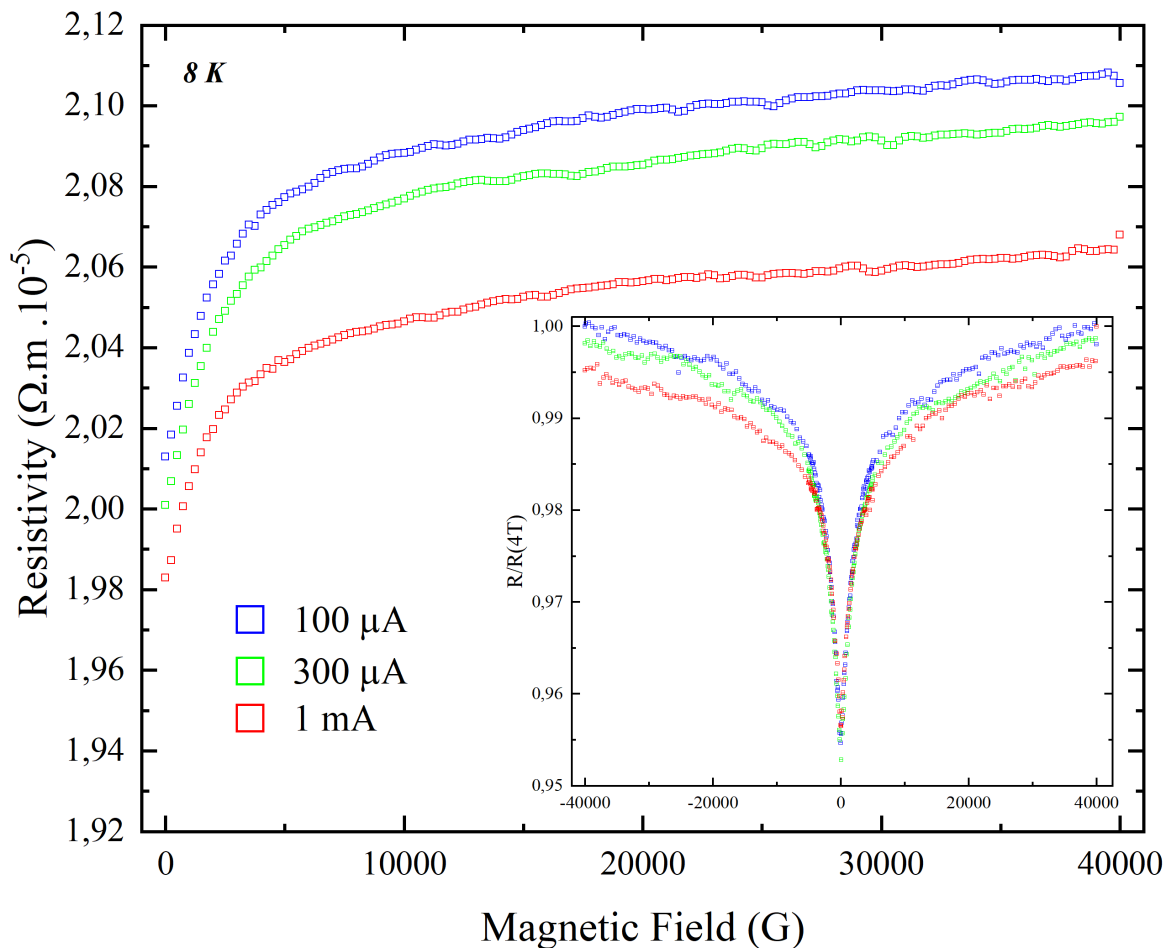


Fig. 4.25 – Mesures de la résistivité des NPs à 8 K pour trois courant $I = 100 \mu\text{A}$ (en bleu), $I = 300 \mu\text{A}$ (en vert), $I = 1 \text{mA}$ (en rouge). (**Inset**) Signature en "V" de la transition supraconductrice.

La **Fig. 4.25** représente l'évolution de la résistivité des NPs pour $I = 100 \mu\text{A}$ (**en bleu**), $I = 300 \mu\text{A}$ (**en vert**) et $I = 1 \text{ mA}$ (**en rouge**) en fonction du champ appliqué à $T = 8 \text{ K}$. La résistivité a été calculée en incluant le facteur géométrique de la pastille pressée puis en faisant la demi-somme entre les champs positifs et négatifs, *i.e.* quand le sens du champ magnétique appliqué est changé.

Étonnamment quand le courant augmente la résistivité diminue. En effet, nous nous attendons à ce qu'en haussant le courant, dans l'état supraconducteur ($T = 8 \text{ K} < 10 \text{ K}$), les paires de Cooper se cassent plus facilement et la résistivité augmente. Cela s'explique par le fait que l'augmentation du courant vient probablement « casser » la barrière de percolation et rend la pastille plus conductrice. Ainsi, le courant peut circuler à travers plus de NPs.

En (**Inset**) de la **Fig. 4.25** est représentée la résistivité divisée par la résistivité à 4 T en fonction du champ appliqué dans deux directions opposées (avant la demi-somme). La forme en "V" en (**Inset**) de la **Fig. 4.25** est une signature de l'état supraconducteur (la résistivité diminue quand le champ magnétique diminue). Il ne semble pas y avoir d'effet Hall car $R(H(x)) \simeq R(H(-x))$. Nous observons également que l'augmentation du courant imposé ne provoque pas d'effet de chauffage, car sinon la résistivité augmenterait et la supraconductivité disparaîtrait.

Une mesure complémentaire de la conductivité de cette poudre de NPs de 30 nm de diamètre a été réalisée à T_A . La conductivité de cette dernière est d'environ 4 S.cm^{-1} . Cela est cohérent avec la valeur de la conductivité du bulk de 10 S.cm^{-1} dans le plan (b, c) qui ne présente pas de joints intergrains et dont la conductivité est mesurée dans le plan conducteur alors que les NPs sont orientées dans toutes les directions. La conductivité de la poudre de NPs de 30 nm est cinquante fois plus grande que celle de la poudre de NPs de $2 - 8 \text{ nm}$ de diamètre synthétisée par voie électrochimique en présence PEG 400 et de [EMIM][SCN] (voir **2.4.3.d**). Cela semble confirmer que cette poudre nano de plus petite dimensions est recouverte d'une couche isolante de structurants.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés physiques de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sous forme de bulk et de NPs ont été traitées. L'objectif a été d'observer dans un premier temps, puis de comprendre dans un second temps, comment la réduction de taille peut influencer les propriétés physiques du matériau.

Les propriétés de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ont été abordées à travers la lecture et l'analyse de son diagramme de phase, permettant de comprendre l'évolution de ces dernières en fonction de la température.

Dans une première partie, les propriétés vibrationnelles de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ont été explorées par spectroscopie Raman. Les modes de phonons entre 200 et 2000 cm⁻¹ à T = 15 K des NPs et du bulk ont été suivis. Mis à part des variations d'intensité et de la FWHM de certains phonons, il n'y a pas de différences majeures entre les NPs et le bulk. Nous proposons une nouvelle méthode d'attribution des modes intramoléculaires de la molécule de ET : les modes de vibration de ET, au sein de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, sont attribués par une moyenne des fréquences de ET⁰ et de ET⁺, soit ET^{0,5+}.

Puis, la dépendance en température des phonons intermoléculaires à basse énergie ($\omega < 200$ cm⁻¹) a été étudiée. Des anomalies dans le comportement de ces phonons ont été observées autour de T_{coh} \simeq 50 K, ainsi que l'apparition d'une excitation dans le rouge à T_{coh}. Nous proposons d'attribuer ces anomalies à l'apparition de fluctuations antiferromagnétiques à T_{coh}. Ces fluctuations magnétiques sont fortement exaltées pour les NPs.

Pour finir, une étude préliminaire sur la signature supraconductrice de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ a été menée (T_c \simeq 10 K). Dans la configuration (c,c), *i.e.* avec les lumières incidente et diffusée polarisées selon la direction c du cristal, un gap semble s'ouvrir autour de 30 cm⁻¹ et une légère déplétion apparaît en-dessous du gap. Les deux continuums électroniques à T = 3 K (T < T_c) et T = 13 K (T > T_c) se superposent au-dessus de 2Δ.

Dans une seconde partie, les propriétés magnétiques et de résistivité de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ont été sondées. Les mesures magnétiques ont mis en évidence que les NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sont supraconductrices avec une T_c = 9 K, du même ordre de grandeur que celle du monocristal. Les mesures de l'aimantation isotherme à T = 1,9 K ont permis de dériver la densité de courant critique pour une poudre bulk.

Les mesures de résistivité en fonction du champ magnétique appliqué, ont confirmé la transition supraconductrice des NPs autour de 10 K et permis d'extraire la dépendance en température du champ critique H_{C2}.

Chapitre 5

TTF[Ni(dmit)₂]₂

Dans le chapitre 2, plusieurs pistes pour synthétiser TTF[Ni(dmit)₂]₂ sous forme de poudre nanométrique ont été explorées. Un échantillon présentant la meilleure morphologie, distribution en taille et pureté a été sélectionné.

Ce chapitre traite des propriétés vibrationnelles de TTF[Ni(dmit)₂]₂, sous forme bulk et de NPs, mesurées par spectroscopie Raman. De manière similaire au chapitre précédent, un des objectifs est de comparer les NPs au bulk afin d'étudier l'influence de la réduction de taille sur les propriétés du matériau.

Dans ce chapitre, nous étudierons les vibrations moléculaires à haute et basse énergie de TTF[Ni(dmit)₂]₂. Puis, nous nous intéresserons plus en détail à la transition vers un état ODC à pression ambiante pour les NPs et le bulk. La signature de cette transition sera observée, dans un premier temps, à travers l'analyse du comportement de deux excitations de basse fréquence en fonction de la température, présentant des anomalies. Puis, dans un second temps, une autre signature de cette transition vers un état ODC sera suivie grâce à l'étude du continuum électronique à basse énergie.

5.1 Description du composé

TTF[Ni(dmit)₂]₂ est un sel à transfert de charge, appartenant à la catégorie donneur - accepteur. Le donneur est le TTF et l'accepteur Ni(dmit)₂. Il a été synthétisé en 1986 par *Bousseau et al.* [67]. La molécule de TTF est une molécule organique dont la formule est C₆H₄S₄ et Ni(dmit)₂ a pour formule C₆NiS₁₀ (**Fig. 5.1**).

Ces deux molécules sont pratiquement planes. Le monocristal de TTF[Ni(dmit)₂]₂ cristallise sous forme d'aiguille. La direction d'allongement de l'aiguille correspond à la direction (010), *i.e.* l'axe *b* (**Fig. 5.2**). Cette direction correspond aussi à la direction d'empilement des molécules de TTF et de Ni(dmit)₂. Les distances qui séparent les atomes de soufre entre les colonnes voisines de Ni(dmit)₂ sont courtes, tout comme

celles entre les molécules de Ni(dmit)₂ et de TTF ($d_{S...S} < 3,70 \text{ \AA}$, *i.e.* la somme des rayons de Van de Waals des atomes S, voir les lignes bleues en pointillés dans la Fig. 5.2) [121].

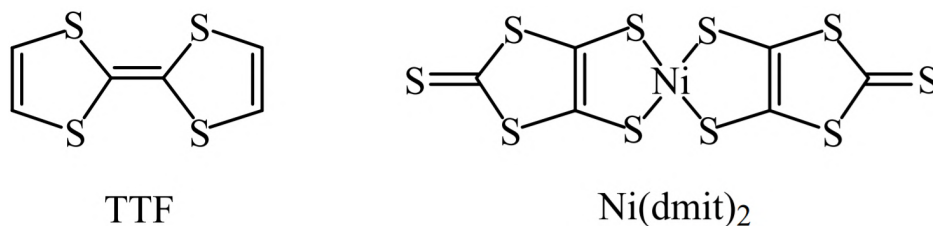


Fig. 5.1 – Les entités formant le supraconducteur moléculaire TTF[Ni(dmit)₂]₂ : molécules de TTF et de Ni(dmit)₂.

Au vu de la structure cristalline du supraconducteur moléculaire TTF[Ni(dmit)₂]₂ et des interactions qui existent, ceci laisserait penser que le composé présente un caractère tridimensionnel (3-D). Cependant, les courtes distances S-S ne sont pas suffisantes pour créer des interactions efficaces en termes de recouvrement d'orbitales. En effet, les calculs effectués par *Kobayashi et al.* montrent l'existence d'une bande fortement 1-D dans la structure de bande [122].

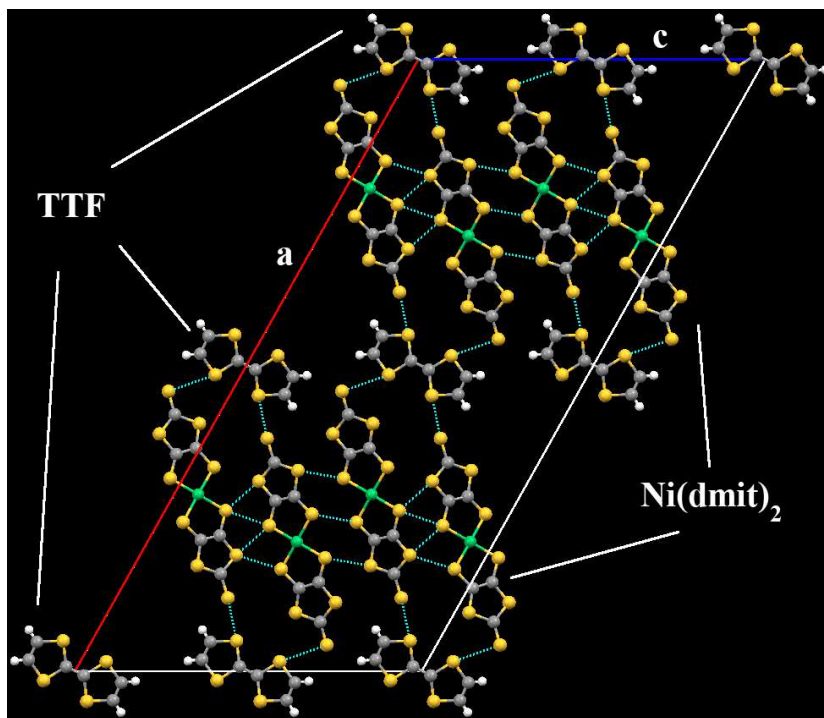


Fig. 5.2 – Structure cristalline de TTF[Ni(dmit)₂]₂ dans le plan (a, c). Atomes de carbone (*en gris*), d'hydrogène (*en blanc*), de soufre (*en jaune*) et de nickel (*en vert*). Les lignes bleues en pointillés représentent les distances soufre-soufre ($d_{S...S} < 3,70 \text{ \AA}$).

TTF[Ni(dmit)₂]₂ est un liquide de Tomonoga-Luttinger : la propagation des électrons est indépendante des excitations magnétiques et des charges, *i.e.* les électrons et

les spins sont séparés. La prise en compte des interactions électrons-électrons dans un modèle de Luttinger permet de décrire l'existence de fluctuations de type ODC qui sont directement reliées à l'emboîtement de la surface de Fermi. Le diagramme de phase de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ est représenté dans la **Fig. 5.3** [123]. Nous nous intéresserons uniquement aux transitions de phase à pression ambiante.

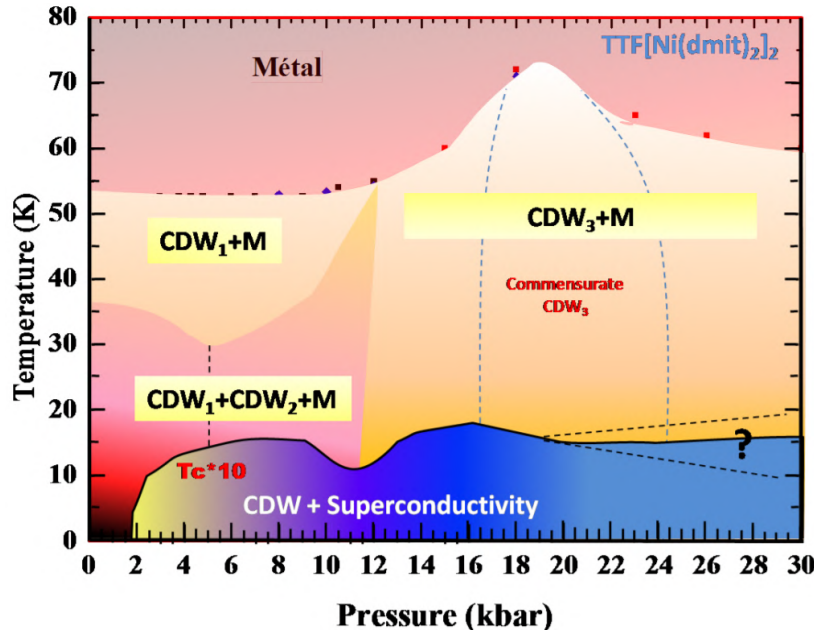


Fig. 5.3 – Diagramme de phase de $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ en fonction de la pression et de la température (d'après [123]).

Entre 12 et 300 K, le cristal garde une symétrie monoclinique et cristallise dans le groupe d'espace ponctuel $C2/m$. Les premières mesures de transport faites sur $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ [67] à température et pression ambiante montrent que sa conductivité le long des empilements des molécules de TTF et de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ est élevée ($\sim 300 \text{ S.cm}^{-1}$). Il reste métallique jusqu'à $T \simeq 55 \text{ K}$. Des mesures de rayons X [124] ont mis en évidence des fluctuations de type ODC dans le système à partir de la température ambiante jusqu'à environ 50 K. En dessous de 50 K a lieu une transition de phase vers un état ODC. Une deuxième ODC apparaît autour de 35 K [123]. *Bourbonnais et al.* [125] ont réalisé des mesures de ^1H RMN sur des chaînes de TTF qui montrent que ces dernières gardent un comportement métallique jusqu'aux basses températures sans qu'il y ait l'ouverture d'un gap. Donc il est impossible que l'ODC apparaisse sur les chaînes de TTF. D'autres mesures de ^{13}C RMN sur les chaînes $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ [126] confirment que l'ODC est attribuée aux chaînes anioniques. Ces chaînes de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ portent aussi une partie métallique [123]. Pour une température de $T_c = 1,6 \text{ K}$ et une pression de 7 kbar, $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ devient supraconducteur [33]. Les monocristaux sont obtenus par une diffusion lente entre des solutions saturées de $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ et de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Ni}(\text{dmit})_2$. Les nanoparticules ont été synthétisées par voie électrochimique (voir la section 2.4.3.h).

5.2 Étude des phonons

Dans cette section, seront présentés les résultats des expériences de spectroscopie Raman sur TTF[Ni(dmit)₂]₂. Dans un premier temps, les modes de phonons entre 200 et 1800 cm⁻¹ à T = 10 K des NPs et du bulk seront comparés. Tous les modes a_g de la molécule de Ni(dmit)₂ et de TTF (excepté ν₁) seront attribués. Puis dans un second temps, nous discuterons de la dépendance en température des excitations de basse fréquence, en-dessous de 200 cm⁻¹. Nous nous pencherons plus en détail sur les anomalies de deux phonons, afin de voir si elles sont liées à une transition de type ODC.

Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées en utilisant un triple spectromètre T-64000 Jobin-Yvon, afin de sonder les modes de basses énergies. Les spectres ont été acquis à l'aide d'un laser solide Oxixus-Slim (λ = 532 nm (vert)), filtré à la fois spatialement et en fréquence. Les spectres ont été enregistrés avec un temps de 2×20 min. Afin d'éviter de chauffer ou de détériorer l'échantillon la puissance du laser a été maintenue en deçà de 2 mW pour un spot d'environ 50 μm de diamètre.

5.2.1 Attribution des modes à haute énergie

Très peu d'expériences Raman ont été faites sur TTF[Ni(dmit)₂]₂, probablement à cause de la difficulté des mesures dues aux faibles dimensions des échantillons. Les dimensions typiques d'une aiguille de TTF[Ni(dmit)₂]₂ sont de l'ordre de 3×0,1×0,01 mm³. L'axe le plus long est l'axe *b*, qui correspond à l'axe de croissance des cristaux et aussi à la direction d'empilement des TTF et Ni(dmit)₂ [121]. L'axe le plus petit est *a*. Ceci implique que dans le plan (*b,c*), qui est le plus grand, le spot doit être plus petit que 100 μm. Si le spot est plus grand que l'échantillon, la mesure se fera sur ce qu'il y a tout autour de ce dernier, comme le support en cuivre ou encore la laque d'argent. Le signal de l'échantillon sera alors « noyé » par ces signaux parasites et non détectable.

Dans la **Fig. 5.4**, sont représentés les spectres Raman à 10 K des NPs et du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ entre 200 et 1800 cm⁻¹, avec des lumières incidente et diffusée non polarisées. Afin de mieux observer les modes de vibrations, le continuum électronique a été soustrait. Comme pour κ-(ET)₂Cu(NCS)₂, les modes de vibrations de TTF[Ni(dmit)₂]₂ sont analysés sur la base des modes vibrationnels des molécules qui constituent le matériau, soit TTF et Ni(dmit)₂. Tous les modes (a_g) de Ni(dmit)₂ ainsi que ceux de TTF (excepté ν₁) ont été observés et répertoriés dans la **Table. 5.1**. Ils sont comparés à des mesures expérimentales faites sur un bulk par *Valade et al.* [49] et sur un film mince par *De Caro et al.* [127]. Le type de vibration est également indiqué.

Les positions des excitations sont globalement les mêmes pour les deux échantillons. Les différences d'intensité de certains modes entre les NPs ou le bulk sont dues à

l'orientation dans toutes les directions des NPs (ce qui n'est pas le cas pour le cristal qui est orienté selon une direction particulière).

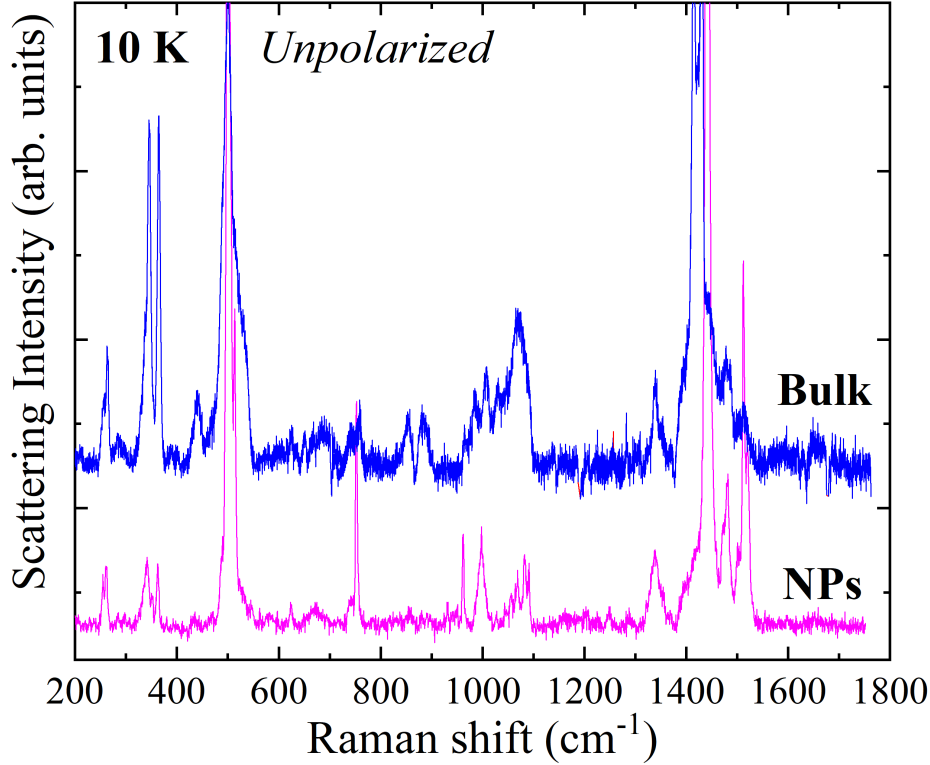


Fig. 5.4 – Spectre Raman non polarisé des NPs et du bulk de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ à 10 K entre 200 et 1800 cm^{-1} , dans le vert ($\lambda = 532$ nm).

Quelques modes de vibrations du bulk à température ambiante sont discutés ci-dessous. La bande à 1439 cm^{-1} représente le mode d'élongation de la double liaison centrale de TTF. Cette bande est très sensible au transfert de charge ρ entre TTF et $Ni(dmit)_2$. Pour le TTF neutre cette bande est à 1518 cm^{-1} et pour TTF^+ à 1420 cm^{-1} [69]. Il existe une relation linéaire entre cette fréquence Raman et ρ [128, 129] :

$$-\left(\omega(TTF^0) - \omega(TTF^+)\right)\rho + \omega(TTF^0) = \omega_{exp} \quad (5.2.1)$$

où $\omega(TTF^0) = 1518$ cm^{-1} , $\omega(TTF^+) = 1420$ cm^{-1} et $\omega_{exp} = 1439$ cm^{-1} est la fréquence Raman mesurée expérimentalement. Dans le bulk et les NPs, cette équation nous permet de déterminer $\rho = 0,8$. Cette valeur est égale à celle obtenue par des calculs de structure de bande [130]. Il n'y a donc pas de modification de la charge dans les NPs, même en surface. Les deux autres bandes (C=C) à 1513 cm^{-1} et 1477 cm^{-1} ont une fréquence plus faible comparées à celle du TTF neutre (1530 et 1555 cm^{-1}) confirmant le caractère cationique de TTF au sein du cristal de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ [69].

Ceci s'explique en considérant que les deux atomes de carbone forment un oscillateur harmonique. D'après la loi de Hooke, $\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$, où k est une constante élastique

proportionnelle à la distance entre les deux atomes ($d_{C=C}$) et μ la masse réduite du système, la fréquence de vibration de l'oscillateur est proportionnelle à $d_{C=C}$. En effet, quand la molécule de TTF s'oxyde ($\text{TTF}^0 \rightarrow \text{TTF}^+$), la densité électronique autour des atomes de carbone augmente, donc la distance entre les deux atomes de carbone augmente et par conséquent la fréquence de vibration de la molécule oxydée diminue.

Attribution	Expérimental				Références	
	295K		10K		295K	
	Bulk	NPs	Bulk	NPs	Bulk [49]	Film [127]
TTF						
(a _g)						
ν_2 C=C (cycle)	1513	1513	1512	1512	1518	1509
ν_3 C=C (central)	1439	1439	1444	1441	1440	
ν_4 C=S	1082	1084	1081	1083	1085	
ν_5 C-S	757	751	758	752	757	742
ν_6	501	508	513	513		
ν_7 $\delta\text{S-C-S}/\delta\text{C-S-C}$	263	261	263	261	256	
(b _{1u})						
ν_{14} C=C	1477	1476	1485	1481	1493	1471
Ni(dmit) ₂						
(a _g)						
ν_1 C=C	1337	1345	1338	1338	1320	1334
ν_2 C=S	1063		1070	1063	1085	1055
ν_3	953	957	966	962		
ν_4	501	508	513	513		
ν_5 C-S (S ₂ C=S)	489	497	500	500	495	492
ν_6 Ni-S	363	361	364	362	355	361
ν_7 $\delta_{\text{hors-du-plan}}$ des cycles	345	339	345	341	332	343
ν_8	n.m.	n.m.	139	139		137

Table 5.1 – Modes de vibrations de TTF[Ni(dmit)₂]₂ entre 200 et 1800 cm⁻¹ pour le bulk et les NPs à 10 K et 290 K. Les modes observés sont comparés aux mesures à T_A faites par *Valade et al.* [49] sur un monocristal et par *De Caro et al.* [127] sur un film mince. Tous les modes de vibrations (a_g) des molécules de Ni(dmit)₂ et de TTF ont été attribués (excepté ν_1 pour TTF).

Le mode à 1337 cm⁻¹ correspond au mode d'élongation de la double liaison centrale C=C dans Ni(dmit)₂. La perte d'électrons dans la LUMO de [Ni(dmit)₂]⁻, qui est le sel de départ, affaiblit la double liaison C=C [129] et augmente son caractère de « liaison simple ». De ce fait, sa fréquence est inférieure à celle de ([Ni(dmit)₂]⁻). Cela confirme le caractère anionique de Ni(dmit)₂, une nouvelle fois d'après la loi de Hooke ($\omega([\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-) > \omega([\text{Ni}(\text{dmit})_2]^0)$).

Les modes ν_3 , ν_4 de Ni(dmit)₂ et le mode ν_6 de TTF, jusque là non observés expérimentalement ont été mis en évidence dans ce travail.

5.2.2 Modes basse énergie

Tout comme pour κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, une des premières motivations dans le choix de l'étude des modes de basse énergie était de voir les modes de respiration des NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ (voir la section 4.3.2). La deuxième motivation était d'observer une signature Raman de l'ODC. Pour cela, nous discuterons de la dépendance en température de deux phonons à basse fréquence, en-dessous de 200 cm⁻¹. Plus précisément, nous nous intéresserons aux anomalies dans le comportement de ces phonons afin de voir si elles sont liées à une transition vers un état ODC.

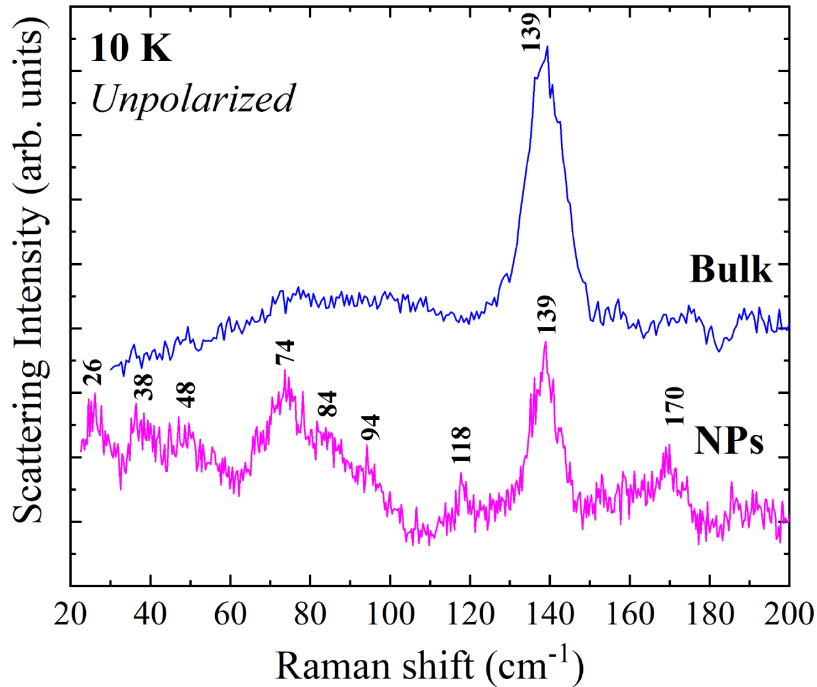


Fig. 5.5 – Spectre Raman non polarisé des NPs et du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ à 10 K entre 20 et 200 cm⁻¹, $\lambda = 532$ nm.

La **Fig. 5.5** représente les spectres Raman non polarisés des NPs et du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ à 10 K entre 20 et 200 cm⁻¹. Le phonon le plus intense correspond au mode de vibration ν_8 de Ni(dmit)₂, répertorié dans la **Table. 5.1**. Il est présent dans le monocristal et les NPs.

Dans le spectre Raman des NPs, huit autres excitations sont présentes entre 20 et 200 cm⁻¹ à 170, 118, 94, 84, 74, 48, 38 et 26 cm⁻¹. Toutes ces excitations, mis à part les trois de plus basses énergies, sont aussi présentes dans le bulk mais sont moins intenses. Les trois excitations en-dessous de 60 cm⁻¹ pourraient ainsi être des signatures de trois modes de respiration des NPs. Cependant, elles pourraient aussi être présentes dans le bulk mais non visibles à cause du plus faible rapport signal sur bruit.

5.2.3 Signature phononique de la transition vers un état ODC

TTF[Ni(dmit)₂]₂ est métallique entre 290 K et 55 K. A partir de la température ambiante jusqu'à environ 55 K, des fluctuations de type ODC sont présentes. En-dessous de $T_{ODC} \simeq 55$ K, a lieu une transition de phase vers un état ODC. Nous suivons la dépendance en température des deux phonons les plus intenses à $\nu_8(\text{Ni(dmit)}_2) = 74$ cm^{-1} et 139 cm^{-1} (uniquement de $\nu_8(\text{Ni(dmit)}_2)$ pour le bulk), afin de voir s'il y a une anomalie dans le comportement des phonons autour de T_{ODC} ou une signature des fluctuations de type ODC à plus haute température. Les phonons à 74 cm^{-1} et 139 cm^{-1} seront respectivement notés **Ph₁** et **Ph₂** par la suite.

Le Bulk

Commençons par étudier la dépendance en température de **Ph₂** dans le bulk. En **Fig. 5.6 (a)** sont représentés cinq spectres Raman non polarisés du bulk à différentes températures entre 20 et 200 cm^{-1} . La dépendance en température de **Ph₂** est tracée en **(b)**. La ligne verte en pointillé est un guide pour les yeux afin de suivre l'évolution de la fréquence de **Ph₂**. **Ph₁** était trop peu intense pour suivre sa dépendance en température.

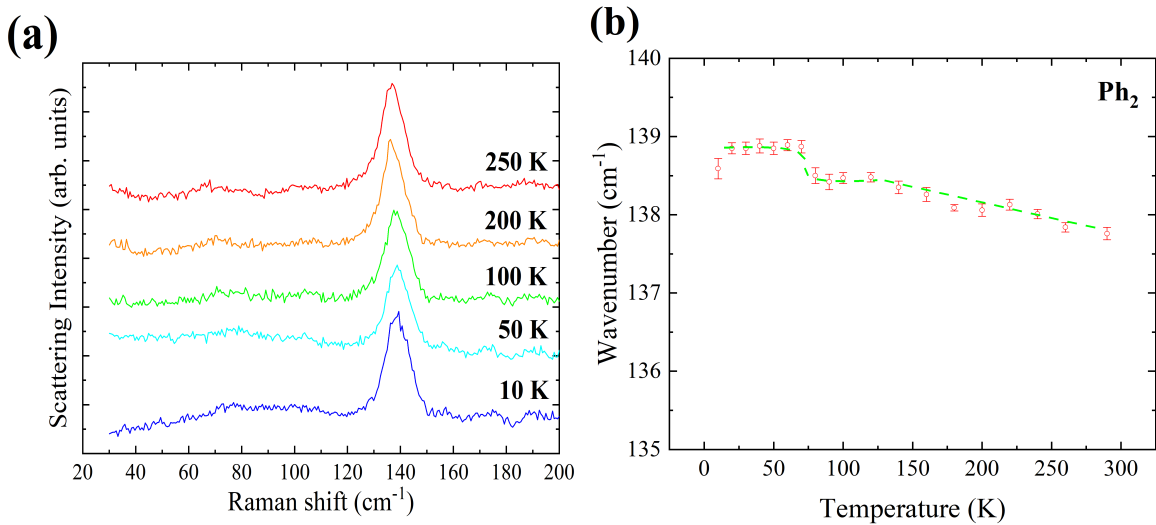


Fig. 5.6 – (a) Spectre Raman non polarisé du bulk à différentes températures entre 20 et 200 cm^{-1} . (b) Dépendance en température de **Ph₂**.

Entre 300 et 100 K, la fréquence de **Ph₂** se durcit légèrement (+ 0,4%). Entre 80 et 70 K, il y a un saut dans la fréquence de **Ph₂** de +0,4%. En-dessous de 70 K, la fréquence ne varie plus pour atteindre un plateau. Il y a donc une légère anomalie de **Ph₂** autour de 70 K, proche de $T_{ODC} \sim 55$ K, qui pourrait indiquer que ce phonon est couplé à la transition vers un état ODC. Il n'y a pas d'anomalie à plus haute température liée aux fluctuations de type ODC.

Les Nanoparticules

Regardons maintenant l'évolution de \mathbf{Ph}_1 et de \mathbf{Ph}_2 dans les NPs.

Dans la **Fig. 5.7 (a)** sont représentés cinq spectres Raman non polarisés des NPs à différentes températures entre 20 et 200 cm^{-1} . La dépendance en température de \mathbf{Ph}_1 et celle de \mathbf{Ph}_2 sont tracées respectivement en **(b)** et **(c)**. Les lignes vertes en pointillé sont un guide pour les yeux afin de suivre l'évolution de la fréquence de \mathbf{Ph}_1 et \mathbf{Ph}_2 .

Les deux phonons ont un comportement similaire. Entre 300 et 100 K, la fréquence varie très peu (augmente légèrement dans le cas de \mathbf{Ph}_1). Puis, entre 100 et 50 K, les deux phonons se durcissent : + 9,5% pour \mathbf{Ph}_1 et + 1,8% pour \mathbf{Ph}_2 . Les deux phonons présentent donc une anomalie contrairement à l'augmentation monotone de la fréquence des phonons due à la contraction thermique de la maille quand la température diminue. Entre 50 et 10 K, \mathbf{Ph}_1 atteint un plateau et \mathbf{Ph}_2 se ramollit de - 0,7 %.

Tout comme pour le bulk, \mathbf{Ph}_2 se durcit entre 100 K et 50 K, ainsi que \mathbf{Ph}_1 , mais la transition avant d'atteindre le plateau à 50 K est plus large et plus prononcée.

Ravy et al. ont mis en évidence par des mesures de rayons X [124] des fluctuations de type ODC, le long des chaînes de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$, à partir de la température ambiante jusqu'à environ 50 K. Les anomalies observées pourraient ainsi être une signature de ces fluctuations ODC entre 100 K et 50 K. De plus, \mathbf{Ph}_2 correspond au mode de vibration ν_8 de la molécule de $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ (voir **Table. 5.1**).

Pour résumer, les deux phonons \mathbf{Ph}_1 et \mathbf{Ph}_2 semblent être liés aux fluctuations de type ODC. En effet, les ODCs sont issues des interactions électrons-phonons. Il n'est donc pas étonnant que l'on observe des anomalies dans le comportement des phonons en fonction de la température. Il est intéressant de noter que les NPs semblent plus sensibles aux fluctuations de type ODC que le bulk dans $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, tout comme c'était le cas pour les fluctuations antiferromagnétiques dans les NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$. C'est potentiellement une caractéristique de la réduction de taille dans les deux composés.

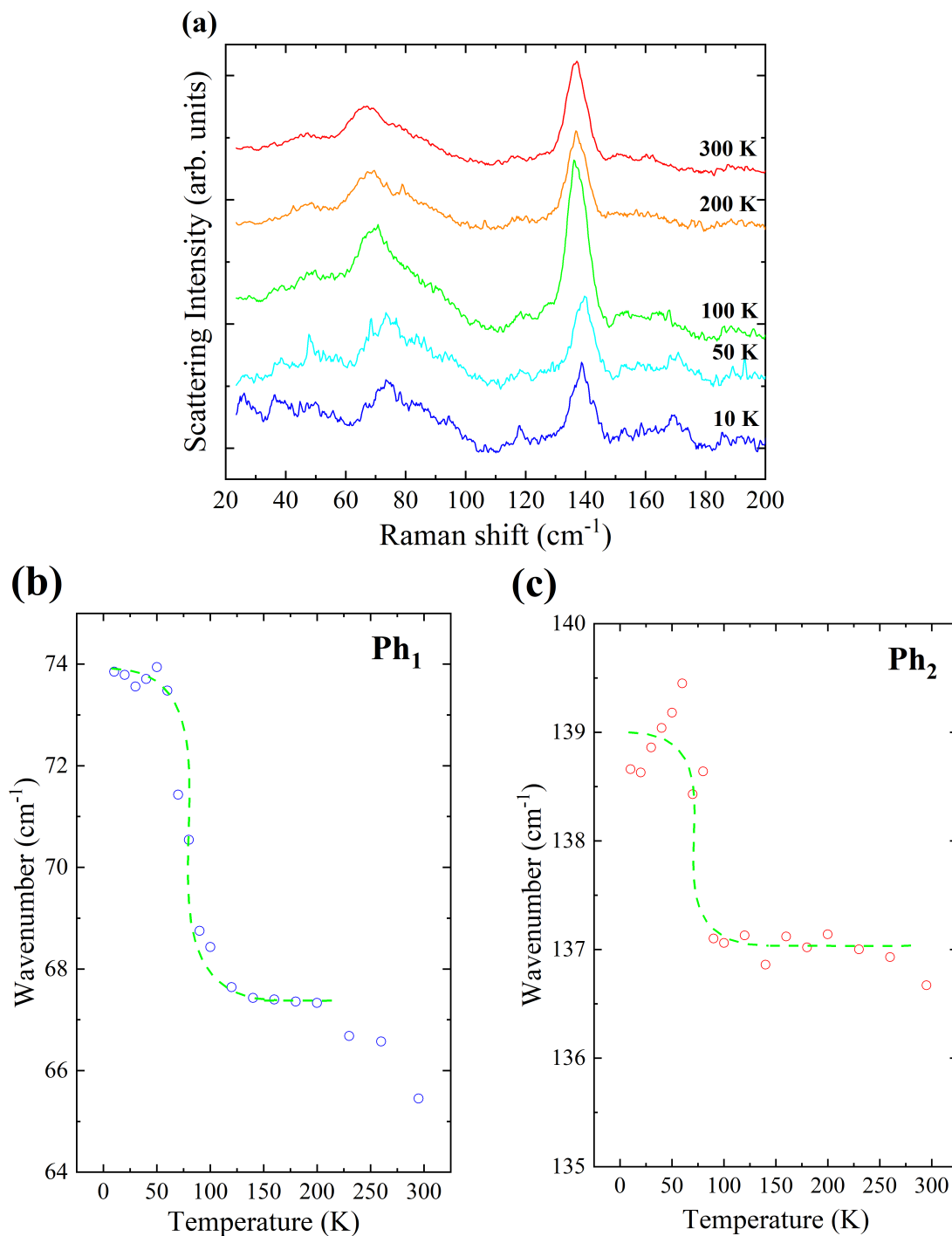


Fig. 5.7 – (a) Spectre Raman non polarisé des NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ à différentes températures entre 20 et 200 K. Dépendance en température de **Ph₁** (b) et de **Ph₂** (c). On observe une anomalie dans le comportement des deux phonons entre 50 K et 100 K. Les lignes vertes en pointillé sont un guide pour les yeux. Les erreurs expérimentales sur la fréquence des phonons sont inférieures à 0,1 cm⁻¹.

5.3 Signature Raman du gap de l'ODC

Comme expliqué dans la section 3.1.7, l'ODC est caractérisée pour les électrons par la formation d'un gap Δ dans la densité d'état, analogue au cas observé dans les supraconducteurs. Dans le cadre de la théorie de champ moyen, le rapport entre le gap Δ et la température de transition pour un état ODC est :

$$\frac{\Delta(0)}{\kappa_B T_{ODC}} = k \quad (k = 1,76) \quad (5.3.1)$$

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - \frac{T}{T_{ODC}}} \quad (5.3.2)$$

Dans cette section, afin de sonder l'ouverture du gap situé à 2Δ , nous nous intéresserons à l'étude du continuum électronique du bulk et des NPs entre 10 et 150 K. La valeur du gap et la température de transition T_{ODC} vers l'état ODC seront déterminées. Tous les spectres ont été corrigés par le facteur de Bose-Einstein.

5.3.1 Le Bulk

Nous commencerons par étudier la dépendance en température du continuum électronique du bulk pour différentes polarisations. Tous les spectres du bulk ont été enregistrés avec un temps de 2×30 min. En **Fig. 5.8** est représentée la dépendance en température du continuum électronique du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ selon (b, b) entre 10 et 240 cm^{-1} . (b, b) correspond à la direction d'empilement des molécules de TTF et de Ni(dmit)₂. Les continums se rejoignent tous en dessous de 20 cm^{-1} et au-dessus de 160 cm^{-1} pour toutes les températures.

Afin de mettre en évidence l'ouverture d'un gap, les spectres de la **Fig. 5.8** ont été soustraits par le continuum électronique du spectre à 100 K (**Fig. 5.9**). Le phonon autour de 140 cm^{-1} (mode de vibration ν_8 de la molécule de Ni(dmit)₂) a aussi été soustrait.

Au fur et à mesure que la température est diminuée, de 100 K à 3K, une « bosse » apparaît entre 20 et 120 cm^{-1} . La courbe noire en pointillé est un ajustement par une gaussienne afin de déterminer le centre de cette « bosse ». Cette dernière est la signature Raman de l'ouverture d'un gap liée à la transition d'un état ODC.

Nous observons que ce gap s'ouvre en dessous de $T_{ODC}^{Bulk} \sim 50 \text{ K}$, autour de $2\Delta(3 \text{ K}) = 68 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta(3 \text{ K}) = 34 \text{ cm}^{-1} = 4 \text{ meV}$). Cette température est égale à la température de transition vers un état ODC observée par les mesures de rayons X faites par *Ravy et al.* [124] dans un monocristal de TTF[Ni(dmit)₂]₂.

En combinant les équations 5.3.1 et 5.3.2, nous obtenons un rapport $k = 0,96$.

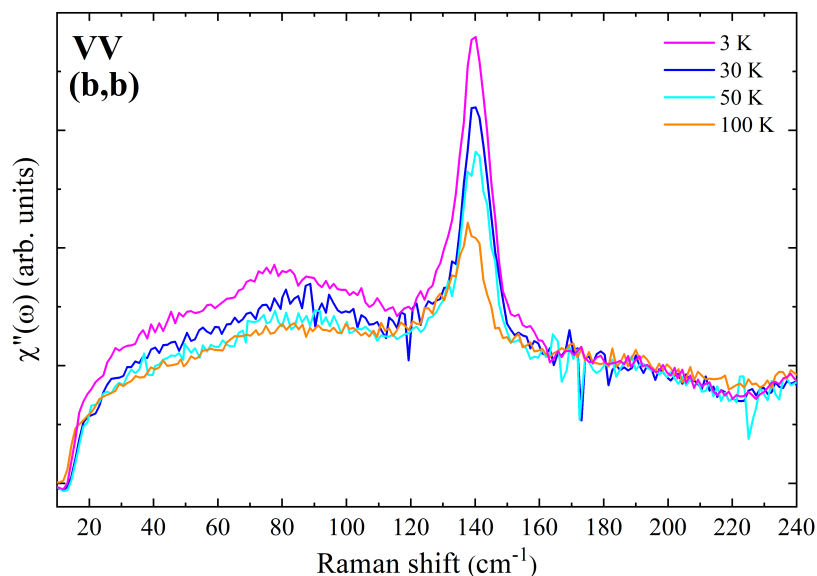


Fig. 5.8 – Dépendance en température du continuum électronique du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ selon (b, b) entre 10 et 240 cm⁻¹, λ = 532 nm.

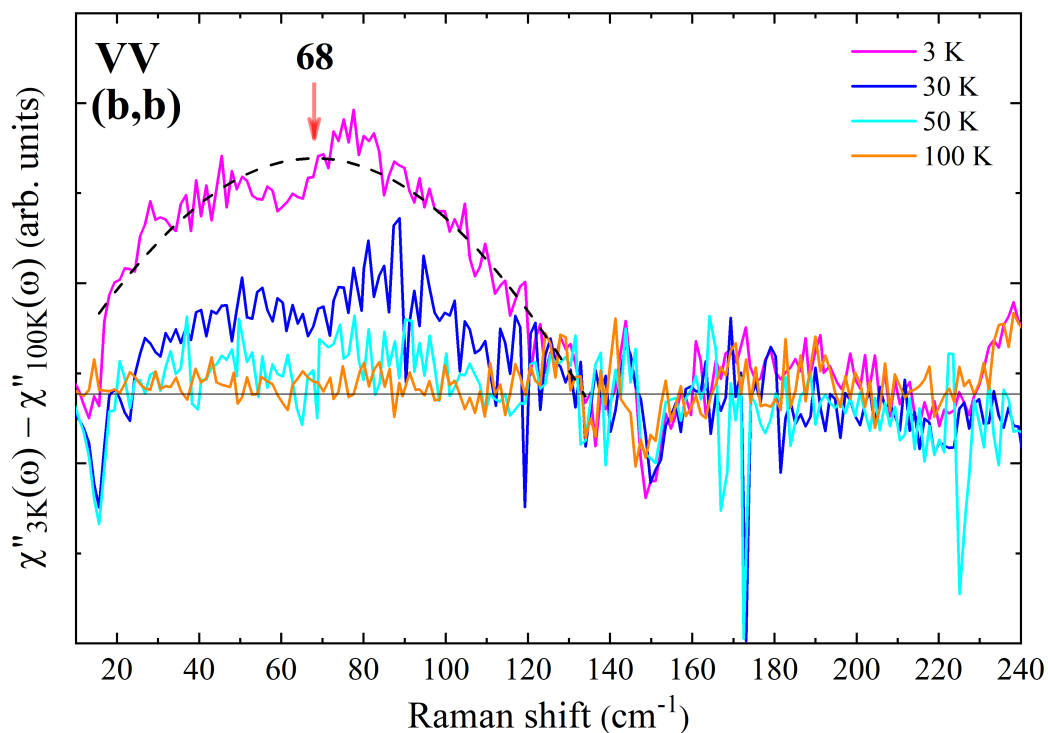


Fig. 5.9 – Dépendance en température du continuum électronique du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ selon (b, b) entre 10 et 240 cm⁻¹ après soustraction du continuum électronique du spectre à 100 K et du phonon ν₈ de la molécule de Ni(dmit)₂ pour mettre en évidence le gap à 2Δ(3 K) = 68 cm⁻¹, λ = 532 nm.

Cette valeur est deux fois plus faible que le rapport prédit dans le cadre de la théorie du champ moyen (k = 1,76).

Dans la thèse de *Kaddour* [123], d'après des mesures de résistivité, la valeur du gap Δ du bulk à $T = 3$ K, est de l'ordre de 20 meV (~ 160 cm $^{-1}$). Il obtient $k \sim 4,5$.

La valeur du gap¹ obtenue dans ces travaux est donc en meilleur accord avec la valeur théorique de l'équation 5.3.1.

Nous allons maintenant étudier la réponse Raman du bulk selon une autre polarisation. La dépendance en température du continuum électronique du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ selon une autre polarisation (c, c) entre 10 et 240 cm $^{-1}$ est représentée dans la Fig. 5.10.

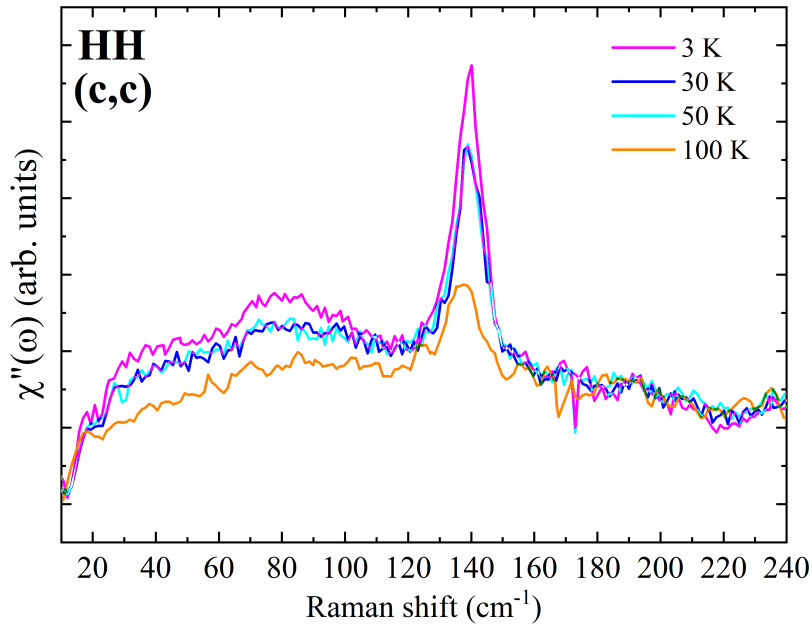


Fig. 5.10 – Dépendance en température du continuum électronique du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ selon (c, c) entre 10 et 240 cm $^{-1}$, $\lambda = 532$ nm.

La dépendance en température du continuum selon (c, c) est semblable à celle selon (b, b). Les continums se rejoignent tous en dessous de 20 cm $^{-1}$ et au-dessus de 160 cm $^{-1}$ et une « bosse » apparaît entre 20 cm $^{-1}$ et 160 cm $^{-1}$ quand la température est

1. Après la rédaction du manuscrit dans sa version présentée au jury lors de la soutenance orale, nous avons fait évoluer notre interprétation de la signature Raman aux basses énergies. En effet, la question est de savoir si la bosse observée aux basses énergies, en dessous de 60K, est associée à un gap ou au mode d'amplitude de l'ODC. Rappelons ici que le mode d'amplitude correspond aux oscillations de l'amplitude du gap.

Un premier argument est donné par la signature attendue d'un gap dans les spectres Raman. Une ouverture de gap est caractérisée par un transfert de poids spectral dans le fond électronique. Les spectres montrent clairement que ce n'est pas le cas.

Comme nous l'avons vu précédemment, en utilisant en première approximation une théorie de champ moyen, on trouve une constante k très inférieure à la valeur attendue. Dans un système 1D, on s'attend à une valeur bien supérieure à la valeur théorique. Le signal de l'ODC observé ne peut donc pas être lié au gap de l'ODC.

Il paraît donc plus probable que nous observions le mode d'amplitude de l'ODC. Comme observé dans d'autres systèmes [131, 132], la spectroscopie Raman est sensible au mode d'amplitude de l'onde de charge et non pas directement à son gap.

diminuée de 100 K à 3 K. Afin de mettre en évidence l'ouverture d'un gap, les spectres de la **Fig. 5.10** ont été soustraits par le du continuum électronique du spectre à 100 K (voir la **Fig. 5.11**). Le phonon autour de 140 cm^{-1} (mode de vibration ν_1 de la molécule de Ni(dmit)₂) a aussi été soustrait.

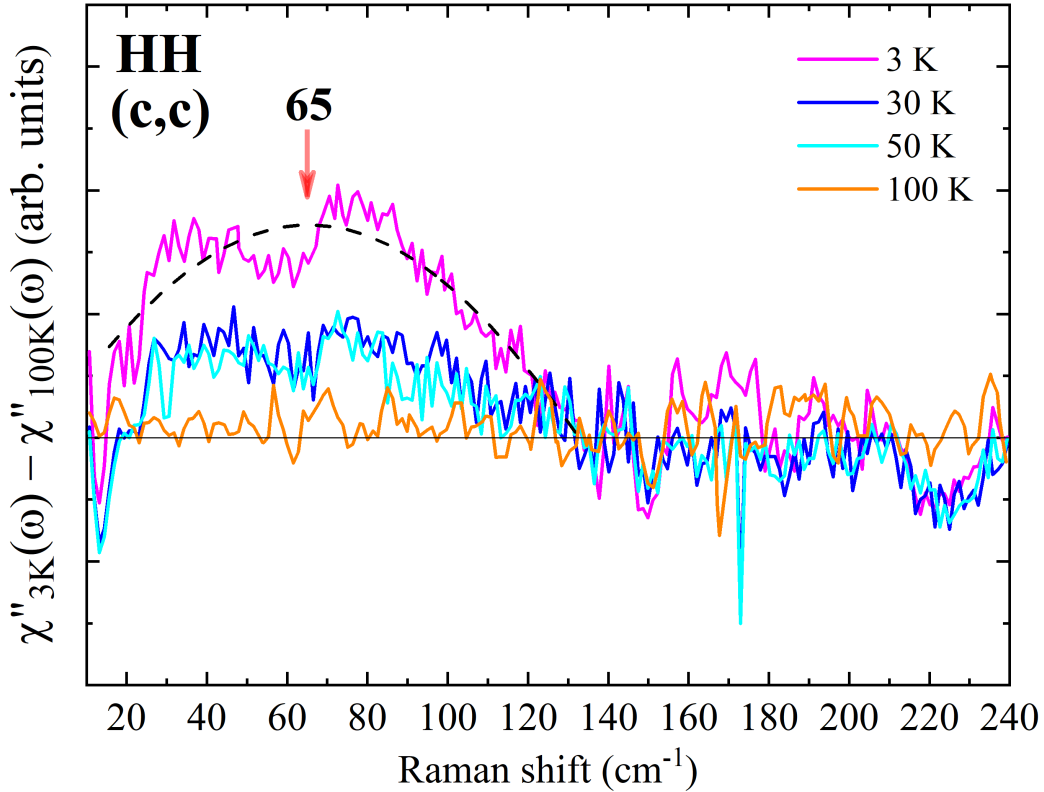


Fig. 5.11 – Dépendance en température du continuum électronique du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ selon (c, c) entre 10 et 240 cm^{-1} après soustraction du continuum électronique du spectre à 100 K et du phonon ν_8 de la molécule de Ni(dmit)₂ pour mettre en évidence le gap à 2Δ (3K) = 65 cm^{-1} , $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Un gap s'ouvre entre 50 et 100 K, autour de 2Δ (3K) = 65 cm^{-1} (Δ (3K) = $33 \text{ cm}^{-1} = 4 \text{ meV}$). Selon cette polarisation (c, c), les deux spectres à 30 et 50 K se superposent. Ceci est étonnant car plus la température est abaissée et plus le gap devrait être visible. Il est donc probable que la mesure faite à 50 K ne soit pas correcte. Le spot sur l'échantillon a dû se déplacer en faisant varier la température. En effet, la contraction thermique du matériau fait qu'il se dilate quand la température augmente et par conséquent le position spatiale du spot laser sur le matériau n'est plus la même.

La valeur du gap, quand à elle est très proche de celle observée selon (b, b). Pour finir, dans la **Fig. 5.12** est représentée la dépendance en température du continuum électronique du bulk de TTF[Ni(dmit)₂]₂ selon deux autres polarisations (b, c) (en (a)) et (c, b) (en (b)). Les continus se superposent tous quelle que soit la température selon ces deux polarisations. Aucune ouverture de gap n'est observée. Le spectre à 100 K ne figure pas en (b) car le rapport signal sur bruit de la mesure était trop faible.

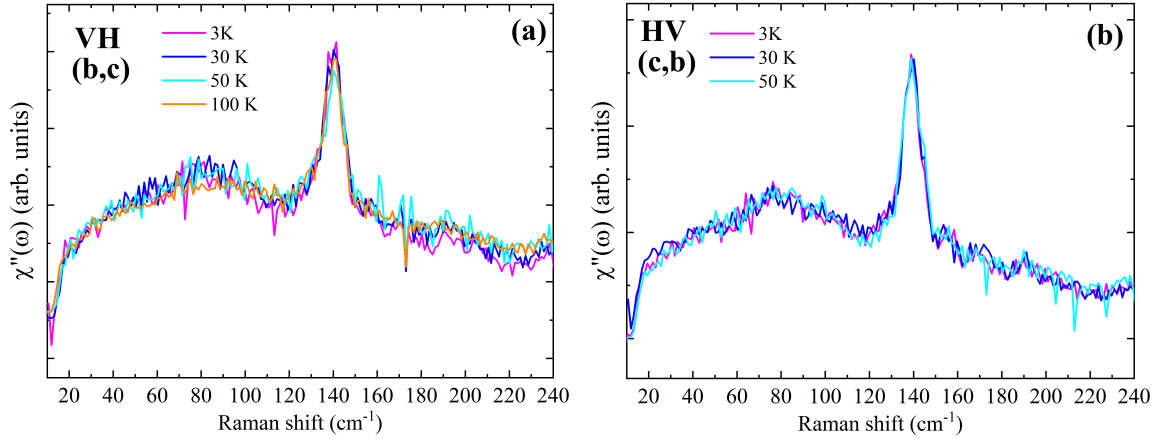


Fig. 5.12 – Dépendance en température du continuum électronique du bulk de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ selon (b, c) ((a)) et (c, b) ((b)), entre 10 et 240 cm^{-1} , $\lambda = 532\text{ nm}$.

5.3.2 Les Nanoparticules

Dans cette section, nous nous pencherons sur la dépendance en température du continuum électronique des NPs. Ces dernières n'ayant pas d'orientation particulière, les spectres ne sont pas polarisés.

Dans la **Fig. 5.13 (a)** sont présentés les spectres Raman non polarisés des NPs de $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ à 10, 60 et 70 K. Le continuum électronique se superpose parfaitement au-dessus de 100 cm^{-1} et un gap semble s'ouvrir autour de 60 cm^{-1} à 10 K. Les spectres en (a) ont été enregistrés avec un temps de $2 \times 30\text{ min}$.

En (b), est présentée une deuxième mesure plus précise entre 10 et 130 cm^{-1} , avec un temps d'acquisition de $2 \times 1\text{ heure}$, de 15 à 150 K. Les continus se rejoignent tous en dessous de 10 cm^{-1} et au-dessus de 110 cm^{-1} . Un gap s'ouvre autour de $2\Delta = 60\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta = 30\text{ cm}^{-1}$) entre 70 et 100 K ($T_{ODC}^{NPs} \in [70\text{ K}; 100\text{ K}]$). La courbe noire en pointillé est un ajustement par une gaussienne afin de déterminer la valeur du gap. Les spectres à 100 et 150 K se superposent, indiquant que l'on sort de l'état ODC. La valeur du gap $\Delta = 30\text{ cm}^{-1}$ est proche de celle du bulk $\Delta = 34\text{ cm}^{-1}$.

La gamme de température T_{ODC}^{NPs} est la même que celle où les phonons \mathbf{Ph}_1 et \mathbf{Ph}_2 commencent à présenter une anomalie. Cependant, elle est plus élevée que $T_{ODC}^{Bulk} \sim 50\text{ K}$. Comme déjà discuté, lors de l'étude du comportement des phonons \mathbf{Ph}_1 et \mathbf{Ph}_2 , cette modification de la température de transition vers un état ODC pourrait indiquer que les NPs sont plus sensibles aux fluctuations de type ODC. En prenant la valeur maximale de cette gamme de température T_{ODC}^{NPs} est égale à 100 K. Cette valeur est proche de celle observée par RMN [126] sur les chaînes de $Ni(dmit)_2$ où une déviation forte du déplacement de Knight a lieu autour de $T = 130\text{ K}$, signature de l'apparition de fluctuations.

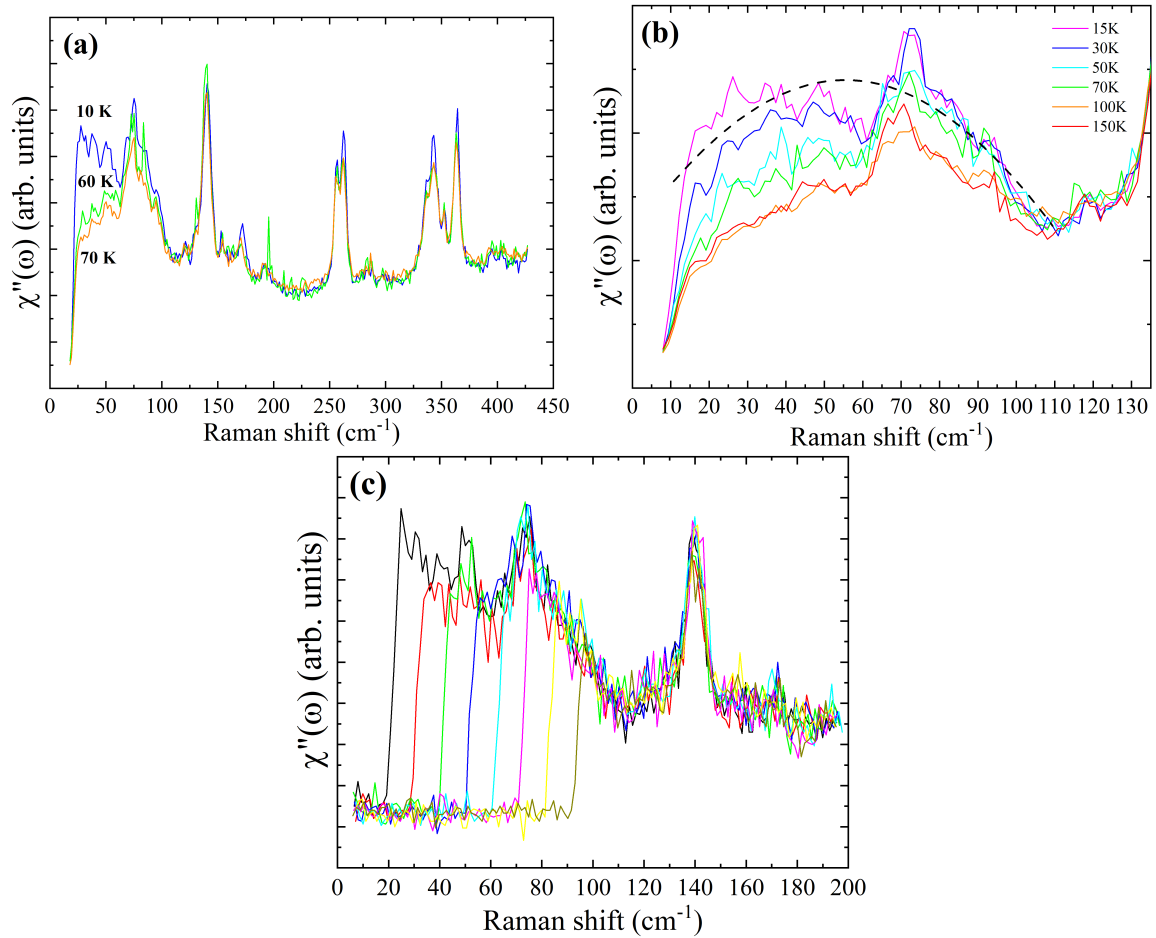


Fig. 5.13 – (a) Spectre Raman non polarisé entre 25 et 425 cm⁻¹ des NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ à 10, 60 et 70 K. (b) Ouverture du gap ($2\Delta \simeq 60$ cm⁻¹) de l'état ODC entre 70 K et 100 K pour les NPs. (c) Evolution du continuum pour différentes fréquences de coupure à 15 K. Tous les spectres ont été corrigés par le facteur de Bose-Einstein.

Enfin, en (c), est présentée l'évolution du continuum pour différentes fréquences de coupure à 10 K, afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de signal de la diffusion Rayleigh à basse fréquence. Cela est le cas car les continus se superposent quelle que soit la fréquence de coupure.

Pour résumer, dans le bulk un gap Δ (3 K) s'ouvre à 34 cm⁻¹ \simeq 4 meV à $T_{ODC}^{Bulk} \sim 50$ K selon (b, b) et (c, c). La température de transition vers un état ODC est la même que celle déterminée par les mesures par diffraction des rayons X faites par *Ravy et al.* [124] sur un monocristal de TTF[Ni(dmit)₂]₂.

Dans les NPs, un gap Δ s'ouvre autour 30 cm⁻¹ \simeq 4 meV, tout comme observé dans le bulk. Cependant, la température de transition vers un état ODC est plus élevée : $T_{ODC}^{NPs} \in [70 \text{ K} ; 100 \text{ K}]$. Cette hausse de la température est vraisemblablement une signature des NPs, qui seraient plus sensibles aux fluctuations de type ODC, qui commencent à apparaître sur les chaînes de Ni(dmit)₂ autour de 130 K [126].

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés vibrationnelles de TTF[Ni(dmit)₂]₂ sous forme de bulk et de NPs, ont été analysées par spectroscopie Raman.

Dans un premier temps, les vibrations moléculaires à haute énergie, entre 200 et 1800 cm⁻¹, ont été discutées. Tous les modes a_g de la molécule de Ni(dmit)₂ et de TTF (excepté ν₁) ont été attribués. Le mode ν₆ de TTF et les modes ν₃, ν₄ de Ni(dmit)₂ n'avaient jamais été observés jusqu'alors et l'ont été dans ces travaux. La valeur du transfert de charge entre TTF et Ni(dmit)₂ a été calculée dans le bulk et les NPs. Elle est égale à ρ = 0,8 dans les deux cas. Il n'y a donc pas de modification de la charge dans les NPs, même en surface.

Dans un deuxième temps, les excitations à basse énergie, entre 20 et 200 cm⁻¹, ont été étudiées. En particulier, la dépendance en température de deux phonons **Ph**₁ et **Ph**₂ a été suivie. Dans le bulk, **Ph**₂ présente une faible anomalie autour de 70 K, proche de T_{ODC} ~ 55 K. Dans les NPs, **Ph**₁ et **Ph**₂ présentent des anomalies très prononcées sur une gamme de température plus large, entre 50 et 100 K. Les ODCs sont issues des interactions électrons-phonons. Il n'est donc pas étonnant que l'on observe des anomalies dans le comportement des phonons au voisinage de T_{ODC} ou en présence de fluctuations de type ODC.

Dans un troisième temps, la dépendance en température du continuum électronique a été mesurée pour le bulk et les NPs afin d'étudier la transition vers un état ODC. Dans le bulk, un gap Δ s'ouvre à 34 cm⁻¹ ≃ 4 meV à T_{ODC}^{Bulk} ~ 50 K avec des lumières incidente et polarisée selon (b, b) et (c, c). Dans les NPs, un gap Δ s'ouvre autour de 30 cm⁻¹ ≃ 4 meV, tout comme dans le bulk. Cependant, la température de transition vers un état ODC est plus élevée : T_{ODC}^{NPs} ∈ [70 K ; 100 K]. Cette hausse de la température est vraisemblablement une caractéristique des NPs, qui seraient plus sensibles aux fluctuations de type ODC, qui commencent à apparaître sur les chaînes de Ni(dmit)₂ autour de 130 K.

Conclusions et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons exploré plusieurs synthèses par voie chimique et électrochimique de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et de TTF[Ni(dmit)₂]₂ afin de les obtenir sous forme de NPs. Le rôle et le choix des structurants ont été discutés ainsi que l'influence des divers paramètres des synthèses.

Des NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ de 30 nm de diamètre ont ainsi été synthétisées par voie chimique en présence de DA grâce à un nouveau protocole **two-pots**. Une autre taille de NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ (2-8 nm de diamètre) a été obtenue par voie électrochimique en présence de PEG 400 et de [EMIM][SCN]. Seules les propriétés vibrationnelles et de transport des NPs de 30 nm ont été étudiées pour l'heure.

Afin de comprendre comment la réduction de taille peut influencer les propriétés physiques du matériau, les NPs de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ont été comparées au bulk de ce même composé.

Dans une première partie, les propriétés vibrationnelles de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ont été explorées par spectroscopie Raman. Les modes de phonons entre 200 et 2000 cm⁻¹ à T = 15 K des NPs et du bulk ont été suivis. Mis à part des variations d'intensité et de la FWHM des pics de certains phonons, il n'y a pas de différences majeures entre les NPs et le bulk. Nous avons proposé une nouvelle méthode d'attribution des modes intramoléculaires de la molécule de ET : les modes de vibration de ET, au sein de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, sont attribués par une moyenne des fréquences de ET⁰ et de ET⁺, soit ET^{0,5+}.

La dépendance en température des phonons intermoléculaires à basse énergie ($\omega < 200$ cm⁻¹) a été étudiée. Des anomalies dans le comportement de ces phonons ont été observées autour de T_{coh} \simeq 50 K, ainsi que l'apparition d'une excitation dans le rouge à T_{coh}. Nous proposons d'attribuer ces anomalies aux fluctuations antiferromagnétiques présentes à T_{coh}. Ces fluctuations magnétiques sont fortement exaltées pour les NPs par rapport au massif.

Pour finir, une étude préliminaire sur la signature supraconductrice de ET₂Cu(NCS)₂ a été menée (T_c \simeq 10 K). Dans la configuration (c,c), *i.e.* avec les lumières incidente et diffusée polarisées selon la direction c du cristal, un gap semble s'ouvrir

autour de 30 cm^{-1} et une légère déplétion apparaît en-dessous du gap. Les deux continus électroniques à $T = 3 \text{ K}$ ($T < T_c$) et $T = 13 \text{ K}$ ($T > T_c$) se superposent en-dessus de 2Δ . Des mesures complémentaires seraient nécessaires afin de confirmer la signature Raman de l'état supraconducteur du bulk, ainsi que de nouvelles mesures sur les NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$.

Dans une seconde partie, les propriétés magnétiques et électriques de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ ont été sondées. Les mesures magnétiques ont mis en évidence que les NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ sont supraconductrices avec une température critique de 9 K , du même ordre de grandeur que celle du monocristal. Les mesures de l'aimantation isotherme à $T = 1,9 \text{ K}$ ont permis de dériver la densité de courant critique pour une poudre bulk.

Des mesures de magnétorésistance, ont confirmé la transition supraconductrice des NPs autour de 10 K et permis d'extraire la dépendance en température du champ critique H_{C2} .

Il serait intéressant de mener ces expériences avec la poudre de NPs de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ de plus petite taille afin de mieux comprendre l'influence de la réduction de taille.

Une poudre de NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ ($10\text{-}20 \text{ nm}$ de diamètre) a été synthétisée par voie électrochimique en présence de [BMIM][BF₄]. De façon analogue à $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$, les propriétés vibrationnelles de TTF[Ni(dmit)₂]₂ sous forme de bulk et de NPs, ont été analysées et comparées par spectroscopie Raman. Il serait intéressant de trouver un protocole de synthèse par voie chimique permettant d'obtenir des NPs de TTF[Ni(dmit)₂]₂ de taille définie.

Dans un premier temps, les vibrations moléculaires à haute énergie, entre 200 et 1800 cm^{-1} , ont été discutées. Tous les modes a_g de la molécule de Ni(dmit)₂ et de TTF (excepté ν_1) ont été attribués. Le mode ν_6 de TTF et les modes ν_3 , ν_4 de Ni(dmit)₂ n'avaient jamais été observés jusqu'alors et l'ont été dans ces travaux. La valeur du transfert de charge entre TTF et Ni(dmit)₂ a été calculée dans le bulk et les NPs. Elle est égale à $\rho = 0,8$ dans les deux cas. Il n'y a donc pas de modification de la charge dans les NPs, même en surface.

Dans un deuxième temps, les excitations à basse énergie, entre 20 et 200 cm^{-1} , ont été étudiées. En particulier, la dépendance en température de deux phonons $\mathbf{Ph}_1 = 74 \text{ cm}^{-1}$ et $\mathbf{Ph}_2 = 139 \text{ cm}^{-1}$ a été suivie. Dans le bulk, (\mathbf{Ph}_2) présente une faible anomalie autour de 70 K , proche de $T_{ODC} \sim 55 \text{ K}$. Dans les NPs, \mathbf{Ph}_1 et \mathbf{Ph}_2 présentent des anomalies très prononcées sur une gamme de température plus large, entre 50 et 100 K . Les ODCs sont issues des interactions électrons-phonons. Il n'est donc pas étonnant que l'on observe des anomalies dans le comportement des phonons au voisinage de T_{ODC} ou en présence de fluctuations de type ODC.

Dans un troisième temps, la dépendance en température du continuum électronique

a été mesurée pour le bulk et les NPs afin d'étudier la transition vers un état ODC. Dans le bulk, un gap Δ s'ouvre à $34 \text{ cm}^{-1} \simeq 4 \text{ meV}$ à $T_{ODC}^{Bulk} \sim 50 \text{ K}$ avec des lumières incidente et polarisée selon (b, b) et (c, c) . Dans les NPs, un gap Δ s'ouvre autour $30 \text{ cm}^{-1} \simeq 4 \text{ meV}$, tout comme dans le bulk. Cependant, la température de transition vers un état ODC est plus élevée : $T_{ODC}^{NPs} \in [70 \text{ K} ; 100 \text{ K}]$. Cette hausse de la température est vraisemblablement une caractéristique des NPs, qui seraient plus sensibles aux fluctuations de type ODC, qui commencent à apparaître sur les chaînes de Ni(dmit)_2 autour de 130 K .

Ici encore, répéter ces mesures avec une autre taille de NPs de $\text{TTF}[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ nous permettrait de mieux comprendre l'effet de la réduction de taille. Des essais préliminaires de synthèse par microfluidique ont été réalisés à l'Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), dans le groupe Molécules et Matériaux Commutables avec Mathieu Gonidec. De plus, l'étude de la phase supraconductrice par spectroscopie Raman de $\text{TTF}[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ serait intéressante, cela implique des mesures sous pression.

Cependant, même si ces études ont été effectuées avec une seule taille de NPs, nous remarquons un effet commun de la réduction de taille pour les deux composés organiques. Les NPs sont plus sensibles aux fluctuations antiferromagnétiques dans $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ et aux fluctuations de type ODC dans $\text{TTF}[\text{Ni(dmit)}_2]_2$. Cela pourrait être un des effets majeurs de la réduction de taille.

Bibliographie

- [1] J. BARDEEN, L. N. COOPER, J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1175-1204, DOI [10.1103/PhysRev.108.1175](https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175).
- [2] T. MORI, T. KAWAMOTO, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2007**, *103*, 134-172, DOI [10.1039/B605647B](https://doi.org/10.1039/B605647B).
- [3] H. N. MCCOY, W. C. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, *33*, 273-292, DOI [10.1021/ja02216a003](https://doi.org/10.1021/ja02216a003).
- [4] A. POCCHETINO, *Accad. Lincei rend.* **1906**, *15*, 355.
- [5] A. BYCK, H. BORK, *Ber. deut. physik. Ges.* **1910**, *8*, 621.
- [6] H. STEUBING, *Ber. deut. physik. Ges.* **1910**, *8*, 867.
- [7] A. SZENT-GYORGYI, *Nature* **1941**, *148*, 157-159, DOI [10.1038/148157a0](https://doi.org/10.1038/148157a0).
- [8] D. D. ELEY, *Nature* **1948**, *162*, 819-819, DOI [10.1038/162819a0](https://doi.org/10.1038/162819a0).
- [9] H. INOKUCHI, H. AKAMATU *Solid State Physics*, t. 12, Elsevier, **1961**, p. 93-148, DOI [10.1016/S0081-1947\(08\)60653-0](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60653-0).
- [10] I. BIDERMANE, « Structure and Electronic Properties of Phthalocyanine Films on Metal and Semiconductor Substrates », thèse de doct., Uppsala University, **2014**.
- [11] M. G. WALTER, A. B. RUDINE, C. C. WAMSER, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759-792, DOI [10.1142/S1088424610002689](https://doi.org/10.1142/S1088424610002689).
- [12] D. HOHNHOLZ, S. STEINBRECHER, M. HANACK, *Journal of Molecular Structure* **2000**, *521*, 231-237, DOI [10.1016/S0022-2860\(99\)00438-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00438-X).
- [13] A. R. HARUTYUNYAN, A. A. KUZNETSOV, O. A. KUZNETSOV, O. KALIYA, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, *194*, 16-21, DOI [10.1016/S0304-8853\(98\)00576-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00576-9).
- [14] N. C. GREENHAM, R. H. FRIEND *Solid State Physics*, t. 49, Elsevier, **1996**, p. 1-149, DOI [10.1016/S0081-1947\(08\)60297-0](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60297-0).

- [15] S. YOSHIMURA, Y. ITOH, M. YASUDA, M. MURAKAMI, S. TAKAHASHI, K. HASEGAWA, *IEEE Trans. Parts Hybrids Packag.* **1975**, *11*, 315-321, DOI [10.1109/TPHP.1975.1135082](https://doi.org/10.1109/TPHP.1975.1135082).
- [16] A. P. KULKARNI, C. J. TONZOLA, A. BABEL, S. A. JENEKHE, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573, DOI [10.1021/cm0494731](https://doi.org/10.1021/cm0494731).
- [17] C. D. DIMITRAKOPOULOS, P. R. L. MALENFANT, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117, DOI [10.1002/1521-4095\(20020116\)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020116)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9).
- [18] Z. BAO, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 227-230, DOI [10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200002\)12:3<227::AID-ADMA227>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3<227::AID-ADMA227>3.0.CO;2-U).
- [19] H. KOEZUKA, A. TSUMURA, T. ANDO, *Synthetic Metals* **1987**, *18*, 699-704, DOI [10.1016/0379-6779\(87\)90964-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90964-7).
- [20] S. T. LEE, Y. M. WANG, X. Y. HOU, C. W. TANG, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 670-672, DOI [10.1063/1.122982](https://doi.org/10.1063/1.122982).
- [21] H. AKAMATU, H. INOKUCHI, Y. MATSUNAGA, *Nature* **1954**, *173*, 168-169, DOI [10.1038/173169a0](https://doi.org/10.1038/173169a0).
- [22] D. S. ACKER, R. J. HARDER, W. R. HERTLER, W. MAHLER, L. R. MELBY, R. E. BENSON, W. E. MOCHEL, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6408-6409, DOI [10.1021/ja01509a052](https://doi.org/10.1021/ja01509a052).
- [23] F. WUDL, G. M. SMITH, E. J. HUFNAGEL, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453, DOI [10.1039/c29700001453](https://doi.org/10.1039/c29700001453).
- [24] D. L. COFFEN, J. Q. CHAMBERS, D. R. WILLIAMS, P. E. GARRETT, N. D. CANFIELD, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2258-2268, DOI [10.1021/ja00738a028](https://doi.org/10.1021/ja00738a028).
- [25] L. B. COLEMAN, M. COHEN, D. J. SANDMAN, F. G. YAMAGISHI, A. F. GARITO, A. J. HEEGER, *Solid State Communications* **1973**, *12*, 1125-1232, DOI [10.1016/0038-1098\(73\)90127-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90127-0).
- [26] G. MONTAMBAUX *Physique à basse dimension*, École polytechnique, **2000**, p. 95.
- [27] K. BECHGAARD, D. O. COWAN, A. N. BLOCH, *J.C.C. Chem. Comm.* **1974**, *22*, 937-938, DOI [10.1039/C39740000937](https://doi.org/10.1039/C39740000937).
- [28] D. JÉROME, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5565-5592, DOI [10.1021/cr030652g](https://doi.org/10.1021/cr030652g).
- [29] W. A. LITTLE, *Scientific American* **1965**, *212*, 21-27.
- [30] D. JÉROME, A. MAZAUD, M. RIBAUT, K. BECHGAARD, *J. Physique Lett.* **1980**, *41*, 95-98, DOI [10.1051/jphyslet:0198000410409500](https://doi.org/10.1051/jphyslet:0198000410409500).
- [31] K. BECHGAARD, C. JACOBSEN, K. MORTENSEN, H. PEDERSEN, T. N., *Solid State Communications* **1980**, *33*, 1119-1125.

- [32] G. STEIMECKE, H.-J. SIELER, R. KIRMSE, E. HOYER, *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* **1979**, *7*, 49-55, DOI [10.1080/03086647808069922](https://doi.org/10.1080/03086647808069922).
- [33] L. BROSSARD, M. RIBAUT, L. VALADE, P. CASSOUX, *Physica B* **1986**, *143*, 378-380.
- [34] K. BECHGAARD, K. CARNEIRO, M. OLSEN, F. B. RASMUSSEN, C. S. JACOBSEN, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 852-855, DOI [10.1103/PhysRevLett.46.852](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.46.852).
- [35] G. SAITO, T. ENOKI, K. TORIUMI, H. INOKUCHI, *Solid State Communications* **1982**, *42*, 557-560, DOI [10.1016/0038-1098\(82\)90607-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90607-X).
- [36] K. MURATA, M. TOKUMOTO, H. ANZAI, H. BANDO, G. SAITO, K. KAJIMURA, T. ISHIGURO, *Journal of the Physical Society of Japan* **1985**, *54*, 2084-2087.
- [37] V. LAUKHIN, E. KOSTYUCHENKO, Y. V. SUSHKO, I. F. SHCHEGOLEV, E. B. YAGUBSKII, *JETP Lett.* **1985**, *41*, 81-83, DOI [0021-3640/85/020081-04](https://doi.org/0021-3640/85/020081-04).
- [38] H. URUYAMA, H. YAMOCHI, G. SAITO, K. NOZAWA, T. SUGANO, M. KINOSHITA, S. SATO, K. OSHIMA, A. KAWAMOTO, J. TANAKA, *Chemistry Letters* **1988**, 55-58.
- [39] H. TANIGUCHI, M. MIYASHITA, K. UCHIYAMA, K. SATOH, N. MÔRI, H. OKAMOTO, K. MIYAGAWA, K. KANODA, M. HEDO, Y. UWATOKO, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2003**, *72*, 468-471, DOI [10.1143/JPSJ.72.468](https://doi.org/10.1143/JPSJ.72.468).
- [40] T. MORI, *Electronic Properties of Organic Conductors*, Springer Japan, Tokyo, **2016**, DOI [10.1007/978-4-431-55264-2](https://doi.org/10.1007/978-4-431-55264-2).
- [41] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, *Advances in Physics* **2002**, *51*, 1-186, DOI [10.1080/00018730110113644](https://doi.org/10.1080/00018730110113644).
- [42] J. B. TORRANCE, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, *126*, 55-67, DOI [10.1080/15421408508084154](https://doi.org/10.1080/15421408508084154).
- [43] H. MENG, J. ZHENG, A. J. LOVINGER, B.-C. WANG, P. G. VAN PATTEN, Z. BAO, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778-1787, DOI [10.1021/cm020866z](https://doi.org/10.1021/cm020866z).
- [44] D. DE LEEUW, M. SIMENON, A. BROWN, R. EINERHAND, *Synthetic Metals* **1997**, *87*, 53-59, DOI [10.1016/S0379-6779\(97\)80097-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80097-5).
- [45] T. MORI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2509-2526, DOI [10.1246/bcsj.71.2509](https://doi.org/10.1246/bcsj.71.2509).
- [46] T. MORI, H. MORI, S. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 179-197, DOI [10.1246/bcsj.72.179](https://doi.org/10.1246/bcsj.72.179).
- [47] T. MORI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2011-2027, DOI [10.1246/bcsj.72.2011](https://doi.org/10.1246/bcsj.72.2011).
- [48] J. H. SCHOTT, M. D. WARD, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6806-6811, DOI [10.1021/ja00094a039](https://doi.org/10.1021/ja00094a039).

- [49] L. VALADE, H. CASELLAS, S. ROQUES, C. FAULMANN, D. DE CARO, A. ZWICK, L. ARIÈS, *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *168*, 438-443, DOI [10.1006/jssc.2002.9695](https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9695).
- [50] J.-P. SAVY, D. de CARO, L. VALADE, J.-P. LEGROS, P. AUBAN-SENZIER, C. R. PASQUIER, J. FRAXEDAS, F. SENOCQ, *Europhys. Lett.* **2007**, *78*, 37005, DOI [10.1209/0295-5075/78/37005](https://doi.org/10.1209/0295-5075/78/37005).
- [51] D. DE CARO, K. JACOB, C. FAULMANN, J.-P. LEGROS, F. SENOCQ, J. FRAXEDAS, L. VALADE, *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 1223-1227, DOI [10.1016/j.synthmet.2010.03.013](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.03.013).
- [52] E. V. KEUREN, M. NISHIDA, **2010**, *409*, 1-17, DOI [10.3970/cmc.2009.014.061](https://doi.org/10.3970/cmc.2009.014.061).
- [53] G. CUI, W. XU, C. GUO, X. XIAO, H. XU, D. ZHANG, L. JIANG, D. ZHU, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13638-13642, DOI [10.1021/jp048195a](https://doi.org/10.1021/jp048195a).
- [54] J. JESZKA, A. TRACZ, D. WOSTEK, G. BOITEUX, M. KRYSZEWSKI, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2001**, *4*, 149-153.
- [55] B. CORMARY, C. FAULMANN, D. DE CARO, L. VALADE, P. DE CARO, B. BALLESTEROS, J. FRAXEDAS, *Comptes Rendus Chimie* **2018**, *21*, 809-813, DOI [10.1016/j.crci.2018.07.006](https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.07.006).
- [56] D. DE CARO, C. FAULMANN, L. VALADE, K. JACOB, B. CORMARY, *Fr. Ukr. J. Chem.* **2016**, *4*, 65-75, DOI [10.17721/fujcV4I1P65-75](https://doi.org/10.17721/fujcV4I1P65-75).
- [57] 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*, 4010-4016, DOI [10.1002/ejic.201402007](https://doi.org/10.1002/ejic.201402007).
- [58] Y.-Z. ZHENG, N.-N. WANG, J.-J. LUO, Y. ZHOU, Z.-W. YU, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18055-18064, DOI [10.1039/c3cp53356e](https://doi.org/10.1039/c3cp53356e).
- [59] L. MA, M. YANG, K. ZHAO, *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *220*, 295-303, DOI [10.1016/j.molliq.2016.04.026](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.026).
- [60] J. WANG, H. WANG *Structures and Interactions of Ionic Liquids, t. 151*, (éd. : S. ZHANG, J. WANG, X. LU, Q. ZHOU), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**, p. 39-77, DOI [10.1007/978-3-642-38619-0_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-38619-0_2).
- [61] H. MÜLLER, Y. UEBA, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1993**, *66*, 32-39.
- [62] R. ZAMBONI, D. SCHWEITZER, *Z. Naturforsch* **1989**, *44*, 298-299.
- [63] J. HUNTER, W. MASSIE, J. MEIKLEJOHN, J. REID, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1969**, *5*, 1-4, DOI [10.1016/0020-1650\(69\)80226-6](https://doi.org/10.1016/0020-1650(69)80226-6).

- [64] G. A. BOWMAKER, J. V. HANNA, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2009**, *64*, 1478-1486, DOI [10.1515/znb-2009-11-1231](https://doi.org/10.1515/znb-2009-11-1231).
- [65] R. EGERTON, P. LI, M. MALAC, *Micron* **2004**, *35*, 399-409, DOI [10.1016/j.micron.2004.02.003](https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.02.003).
- [66] S. T. KEAVENEY, T. L. GREAVES, D. F. KENNEDY, J. B. HARPER, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 12687-12699, DOI [10.1021/acs.jpccb.6b11090](https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.6b11090).
- [67] M. BOUSSEAU, L. VALADE, J. P. LEGROS, P. CASSOUX, M. GARBAUSKAS, L. V. INTERRANTE, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1908-1916, DOI [10.1021/ja00268a032](https://doi.org/10.1021/ja00268a032).
- [68] V. M. YARTSEV, A. GRAJA, *Int. J. Mod. Phys. B* **1998**, *12*, 1643-1672, DOI [10.1142/S0217979298000909](https://doi.org/10.1142/S0217979298000909).
- [69] R. BOZIO, I. ZANON, A. GIRLANDO, C. PECILE, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2282-2293, DOI [10.1063/1.438564](https://doi.org/10.1063/1.438564).
- [70] J. HULL, *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, *76*, 93-97, DOI [10.1002/jlac.18500760105](https://doi.org/10.1002/jlac.18500760105).
- [71] M. J. CLIFFE, J. LEE, J. A. M. PADDISON, S. SCHOTT, P. MUKHERJEE, M. W. GAULTOIS, P. MANUEL, H. SIRRINGHAUS, S. E. DUTTON, C. P. GREY, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 144421, DOI [10.1103/PhysRevB.97.144421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.144421).
- [72] C. V. RAMAN, K. S. KRISHNAN, *Nature* **1928**, *121*, 501-502, DOI [10.1038/121501c0](https://doi.org/10.1038/121501c0).
- [73] Y. GALLAIS, « Diffusion Raman électronique dans les cuprates supraconducteurs », thèse de doct., Université Paris 6, **2006**.
- [74] S. BENHABIB, « Vie et mort du Pseudogap dans l'état normal du cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ », thèse de doct., Université Paris Diderot-Paris 7, **2016**.
- [75] B. LORET, N. AUVRAY, Y. GALLAIS, M. CAZAYOUS, A. FORGET, D. COLSON, M.-H. JULIEN, I. PAUL, M. CIVELLI, A. SACUTO, *Nat. Phys.* **2019**, *15*, 771-775, DOI [10.1038/s41567-019-0509-5](https://doi.org/10.1038/s41567-019-0509-5).
- [76] D. C. LOPES, « Développement d'un tube à gaz pulsé très haute fréquences », thèse de doct., Grenoble, **2011**.
- [77] C. TOULOUSE, « Matériaux multiferroïques : structure, ordres et couplages. Une étude par spectroscopie Raman », thèse de doct., Paris-Saclay, **2016**.
- [78] M. LANG, J. MULLER *The Physics of Superconductors*, (éd. : K. H. BENNEMANN, J. B. KETTERSON), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, p. 453-538, DOI [10.1007/978-3-642-18914-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-18914-2).
- [79] B. J. POWELL, R. H. MCKENZIE, *J. Phys. : Condens. Matter* **2006**, *18*, R827-R866, DOI [10.1088/0953-8984/18/45/R03](https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/45/R03).
- [80] S. UJI, Y. FUJII, S. SUGIURA, T. TERASHIMA, T. ISONO, J. YAMADA, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 024505, DOI [10.1103/PhysRevB.97.024505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.024505).

- [81] H. URAYAMA, H. YAMOCHI, G. SAITO, K. NOZAWA, T. SUGANO, M. KINOSHITA, S. SATO, K. OSHIMA, A. KAWAMOTO, J. TANAKA, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 55-58, DOI [10.1246/cl.1988.55](https://doi.org/10.1246/cl.1988.55).
- [82] H. URAYAMA, H. YAMOCHI, G. SAITO, S. SATO, A. KAWAMOTO, J. TANAKA, T. MORI, Y. MARUYAMA, H. INOKUCHI, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 463-466, DOI [10.1246/cl.1988.463](https://doi.org/10.1246/cl.1988.463).
- [83] D. ACHKIR, M. POIRIER, C. BOURBONNAIS, G. QUIRION, C. LENOIR, P. BATAIL, D. JÉROME, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 11595-11598, DOI [10.1103/PhysRevB.47.11595](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.11595).
- [84] K. KANODA, K. AKIBA, K. SUZUKI, T. TAKAHASHI, G. SAITO, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 1271-1274, DOI [10.1103/PhysRevLett.65.1271](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.1271).
- [85] L. P. LE, G. M. LUKE, B. J. STERNLIEB, W. D. WU, Y. J. UEMURA, J. H. BREWER, T. M. RISEMAN, C. E. STRONACH, G. SAITO, H. YAMOCHI, H. H. WANG, A. M. KINI, K. D. CARLSON, J. M. WILLIAMS, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1923-1926, DOI [10.1103/PhysRevLett.68.1923](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1923).
- [86] T. SUGANO, K. TERUI, S. MINO, K. NOZAWA, H. URAYAMA, H. YAMOCHI, G. SAITO, M. KINOSHITA, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1171-1174, DOI [10.1246/cl.1988.1171](https://doi.org/10.1246/cl.1988.1171).
- [87] J. MÜLLER, M. LANG, R. HELFRICH, F. STEGLICH, T. SASAKI, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 140509, DOI [10.1103/PhysRevB.65.140509](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.140509).
- [88] *Collected Papers of L.D. Landau*, Elsevier, **1965**, p. 731-741, DOI [10.1016/B978-0-08-010586-4.50096-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-010586-4.50096-1).
- [89] A. A. BARDIN, P. L. BURN, S.-C. LO, B. J. POWELL, *Phys. Status Solidi B* **2012**, *249*, 979-984, DOI [10.1002/pssb.201100711](https://doi.org/10.1002/pssb.201100711).
- [90] E. YUSUF, B. J. POWELL, R. H. MCKENZIE, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 214515, DOI [10.1103/PhysRevB.75.214515](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214515).
- [91] T. TIMUSK, B. W. STATT, *Rep. Prog. Phys.* **1999**, *62*, 61-122, DOI [10.1088/0034-4885/62/1/002](https://doi.org/10.1088/0034-4885/62/1/002).
- [92] M. R. NORMAN, D. PINES, C. KALLIN, *Advances in Physics* **2005**, *54*, 715-733, DOI [10.1080/00018730500459906](https://doi.org/10.1080/00018730500459906).
- [93] K. FRIKACH, M. POIRIER, M. CASTONGUAY, K. D. TRUONG, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, R6491-R6494, DOI [10.1103/PhysRevB.61.R6491](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.R6491).
- [94] J. MÜLLER, M. LANG, F. STEGLICH, J. A. SCHLUETER, A. M. KINI, T. SASAKI, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 144521, DOI [10.1103/PhysRevB.65.144521](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144521).
- [95] D. PEDRON, *Physica C* **1997**, *276*, 1-8, DOI [10.1016/S0921-4534\(97\)00046-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)00046-4).

- [96] Y. LIN, J. E. ELDRIDGE, J. SCHLUETER, H. H. WANG, A. M. KINI, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 024506, DOI [10.1103/PhysRevB.64.024506](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.024506).
- [97] R. ZEYHER, G. ZWICKNAGL, *Z. Physik B - Condensed Matter* **1990**, *78*, 175-190, DOI [10.1007/BF01307833](https://doi.org/10.1007/BF01307833).
- [98] M. KOZLOV, K. POKHODNIA, A. YURCHENKO, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy* **1987**, *43*, 323-329, DOI [10.1016/0584-8539\(87\)80112-5](https://doi.org/10.1016/0584-8539(87)80112-5).
- [99] E. DEMIRALP, W. A. GODDARD, *Synthetic Metals* **1995**, *72*, 297-299, DOI [10.1016/0379-6779\(95\)03302-5](https://doi.org/10.1016/0379-6779(95)03302-5).
- [100] E. DEMIRALP, S. DASGUPTA, W. A. GODDARD, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8154-8158, DOI [10.1021/ja00136a012](https://doi.org/10.1021/ja00136a012).
- [101] E. DEMIRALP, W. A. GODDARD, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2466-2471, DOI [10.1021/jp9728161](https://doi.org/10.1021/jp9728161).
- [102] S. SUGAI, H. MORI, H. YAMOCHI, G. SAITO, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 14374-14379, DOI [10.1103/PhysRevB.47.14374](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.14374).
- [103] K. KORNELSEN, J. E. ELDRIDGE, H. H. WANG, J. M. WILLIAMS, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 5235-5245, DOI [10.1103/PhysRevB.44.5235](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.5235).
- [104] M. KOZLOV, K. POKHODNIA, A. YURCHENKO, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy* **1989**, *45*, 437-444, DOI [10.1016/0584-8539\(89\)80039-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80039-X).
- [105] M. REVELLI BEAUMONT, C. FAULMANN, D. DE CARO, M. CAZAYOUS, Y. GALLAIS, A. SACUTO, C. PASQUIER, P. AUBAN SENZIER, M. MONTEVERDE, K. JACOB, L. VALADE, *Synthetic Metals* **2020**, *261*, 116310, DOI [10.1016/j.synthmet.2020.116310](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116310).
- [106] M. MAKSIMUK, K. YAKUSHI, H. TANIGUCHI, K. KANODA, A. KAWAMOTO, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2001**, *70*, 3728-3738, DOI [10.1143/JPSJ.70.3728](https://doi.org/10.1143/JPSJ.70.3728).
- [107] R. SWIETLIK, P. DELHAES, *J. MATER. CHEM.* **1992**, *2*, 857-864, DOI [10.1039/JM9920200857](https://doi.org/10.1039/JM9920200857).
- [108] D. PEDRON, R. BOZIO, J. SCHLUETER, M. KELLY, A. KINI, J. WILLIAMS, *Synth. Met* **1999**, *103*, 2220-2223, DOI [10.1016/S0379-6779\(98\)00303-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00303-8).
- [109] J. MERINO, R. H. MCKENZIE, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 16442-16445, DOI [10.1103/PhysRevB.62.16442](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16442).
- [110] D. FALTERMEIER, J. BARZ, M. DUMM, M. DRESSEL, N. DRICHKO, B. PETROV, V. SEMKIN, R. VLASOVA, C. MEZIÈRE, P. BATAIL, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 165113, DOI [10.1103/PhysRevB.76.165113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165113).

- [111] Y. LIN, J. E. ELDRIDGE, H. H. WANG, A. M. KINI, M. E. KELLY, J. M. WILLIAMS, J. SCHLUETER, *Physical Review B* **1998**, *58*, R599-5602, DOI [10.1103/PhysRevB.58.R599](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R599).
- [112] M. BAKR, A. P. SCHNYDER, L. KLAM, D. MANSKE, C. T. LIN, B. KEIMER, M. CARDONA, C. ULRICH, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 064505, DOI [10.1103/PhysRevB.80.064505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.064505).
- [113] C. PASQUIER, « Etat mixte de supraconducteurs moléculaires », HDR, Paris-Sud 11, **2003**.
- [114] M. TOKUMOTO, H. ANZAI, K. TAKAHASFU, K. MURATA, N. KINOSHITA, T. ISHIGURO, *Synthetic Metals* **1988**, *27*, A305-A310, DOI [10.1016/0379-6779\(88\)90416-X](https://doi.org/10.1016/0379-6779(88)90416-X).
- [115] H. VEITH, C.-P. HEIDMANN, H. MÜLLER, H. FRITZ, K. ANDRES, H. FUCHS, *Synthetic Metals* **1988**, *27*, A361-A365, DOI [10.1016/0379-6779\(88\)90424-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(88)90424-9).
- [116] S. FRIEMEL, C. PASQUIER, Y. LOIRAT, *Physica C* **1996**, *259*, 181-186, DOI [10.1016/0921-4534\(95\)00809-8](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00809-8).
- [117] C. BEAN, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*.
- [118] A. J. UHLIR, *The Bell System Technical Journal* **1955**, *34*, 105-128.
- [119] F. M. SMITS, *The Bell System Technical Journal* **1958**, *37*, 711-718.
- [120] H. ITO, *Physica B* **1994**, *201*, 470-473, DOI [10.1016/0921-4526\(94\)91139-8](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)91139-8).
- [121] L. VALADE, D. DE CARO, C. FAULMANN, K. JACOB, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *308*, 433-444, DOI [10.1016/j.ccr.2015.05.014](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.014).
- [122] A. KOBAYASHI, H. KIM, Y. SASAKI, R. KATO, H. KOBAYASHI, *Solid State Communications* **1987**, *62*, 57-64, DOI [10.1016/0038-1098\(87\)91112-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)91112-4).
- [123] W. KADDOUR, « Coexistence onde de densité de charge / Supraconductivité dans TTF[Ni(dmit)₂]₂ », thèse de doct., Université Paris-Sud, **2013**.
- [124] S. RAVY, J. P. POUGET, L. VALADE, J. P. LEGROS, *Europhys. Lett.* **1989**, *9*, 391-396, DOI [10.1209/0295-5075/9/4/016](https://doi.org/10.1209/0295-5075/9/4/016).
- [125] C. BOURBONNAIS, P. WZIETEK, D. JEROME, F. CREUZET, L. VALADE, P. CASSOUX, *Europhys. Lett.* **1988**, *6*, 177-182, DOI [10.1209/0295-5075/6/2/014](https://doi.org/10.1209/0295-5075/6/2/014).
- [126] A. VAINRUB, D. JÉROME, M. BRUNIQUEL, P. CASSOUX, *Europhys. Lett.* **1990**, *12*, 267-272, DOI [10.1209/0295-5075/12/3/013](https://doi.org/10.1209/0295-5075/12/3/013).
- [127] D. DE CARO, J. FRAXEDAS, C. FAULMANN, I. MALFANT, J. MILON, J.-F. LAMÈRE, V. COLLIÈRE, L. VALADE, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 835-838, DOI [10.1002/adma.200306427](https://doi.org/10.1002/adma.200306427).

-
- [128] J. MILLER, *Extended Linear Chain Compounds : Volume 2*, Springer US, **2012**.
- [129] E. CANADELL, S. RAVY, J. POUGET, L. BROSSARD, *Solid State Communications* **1990**, *75*, 633-638, DOI [10.1016/0038-1098\(90\)90214-V](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90214-V).
- [130] P. CASSOUX, *Inorganic Materials* **1996**, 1-64.
- [131] J. C. TSANG, J. E. SMITH, M. W. SHAFER, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *37*, 1407-1410, DOI [10.1103/PhysRevLett.37.1407](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.37.1407).
- [132] M.-A. MÉASSON, Y. GALLAIS, M. CAZAYOUS, B. CLAIR, P. RODIÈRE, L. CARRIO, A. SACUTO, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 060503, DOI [10.1103/PhysRevB.89.060503](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.060503).

Abstract

Organic superconductors are characterized by a rich phase diagram : superconductivity, charge density wave, spin density wave, Mott transition, antiferromagnetic fluctuations ... Although these materials have been studied as macroscopic crystals since the early 1980s, the study of their properties as nanoparticles has been little studied.

During this thesis, different paths are explored in order to synthesize NPs from two organic superconductors : κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ and TTF[Ni(dmit)₂]₂. The samples with the narrowest size distribution, greatest homogeneity (absence of microcrystals) and purity were selected in order to compare their physical properties with those of the corresponding bulk materials.

The study by Raman spectroscopy of κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ revealed anomalies in the temperature dependence of intermolecular phonons : these anomalies appear around $T_{coh} = 50$ K in the metallic phase of the bulk and the NPs. They probably highlight the coupling of intermolecular phonons with antiferromagnetic fluctuations around T_{coh} . Preliminary measurements in the superconducting phase indicate a Raman signature of the superconducting state of the bulk.

Magnetic and resistivity measurements have shown that the NPs retain their superconducting character.

The TTF[Ni(dmit)₂]₂ compound is characterized by the occurrence of Charge Density Waves (CDWs) fluctuations from room temperature to about 50 K, temperature at which the CDW gap opens along the Ni(dmit)₂ chains. We explored the coupling of two low energy phonons with this CDW state and demonstrated the opening of a gap in the Raman electronic continuum at 4 meV in the bulk and the NPs.

NPs are more sensitive to antiferromagnetic fluctuations in κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ and to CDW-type fluctuations in TTF[Ni(dmit)₂]₂. This could be one of the major effects of size reduction.

Résumé

Les supraconducteurs organiques sont caractérisés par un riche diagramme de phase : supraconductivité, onde de densité de charge, onde de densité de spin, transition de Mott, fluctuations antiferromagnétiques . . . Bien que ces matériaux aient été étudiés sous forme de monocristal depuis le début des années 1980, l'étude de leurs propriétés sous forme de nanoparticules n'a été que peu abordée.

Au cours de cette thèse, différentes pistes sont explorées afin de synthétiser des NPs de deux supraconducteurs organiques : κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ et TTF[Ni(dmit)₂]₂. Les échantillons présentant la distribution en taille la plus étroite, la plus grande homogénéité (absence de microcristaux) et pureté ont été sélectionnés afin de comparer leurs propriétés physiques à celles des matériaux massifs correspondants.

L'étude par spectroscopie Raman de κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ a mis en évidence des anomalies dans la dépendance en température de phonons intermoléculaires : ces anomalies apparaissent autour de $T_{coh} = 50$ K dans la phase métallique du massif et des NPs. Elles mettent vraisemblablement en évidence le couplage de phonons intermoléculaires avec des fluctuations antiferromagnétiques autour de T_{coh} . Les mesures préliminaires dans la phase supraconductrice indiquent une signature Raman de l'état supraconducteur du massif.

Des mesures magnétiques et de résistivité ont montré que les NPs conservent leur caractère supraconducteur.

Le composé TTF[Ni(dmit)₂]₂ est caractérisé par l'apparition de fluctuations d'Ondes de Densité de Charges (ODC) de la température ambiante jusqu'à environ 50 K, température à laquelle le gap d'ODC s'ouvre le long des chaînes de Ni(dmit)₂. Nous avons exploré le couplage de deux phonons à basse énergie avec cet état d'ODC et mis en évidence l'ouverture d'un gap dans le continuum électronique Raman à une énergie de 4 meV dans le massif et les NPs.

Les NPs sont plus sensibles aux fluctuations antiferromagnétiques dans ET₂Cu(NCS)₂ et aux fluctuations de type ODC dans TTF[Ni(dmit)₂]₂. Cela pourrait être un des effets majeurs de la réduction de taille.