



HAL
open science

Croissance de matériaux moléculaires monocristallins par électrocristallisation

Cécile Mézière, Olivier Jeannin, Marc Fourmigué, Patrick Batail

► **To cite this version:**

Cécile Mézière, Olivier Jeannin, Marc Fourmigué, Patrick Batail. Croissance de matériaux moléculaires monocristallins par électrocristallisation. Journées CRISTECH, 2010, Autrans, France. 2010. hal-03343846

HAL Id: hal-03343846

<https://univ-angers.hal.science/hal-03343846>

Submitted on 14 Sep 2021

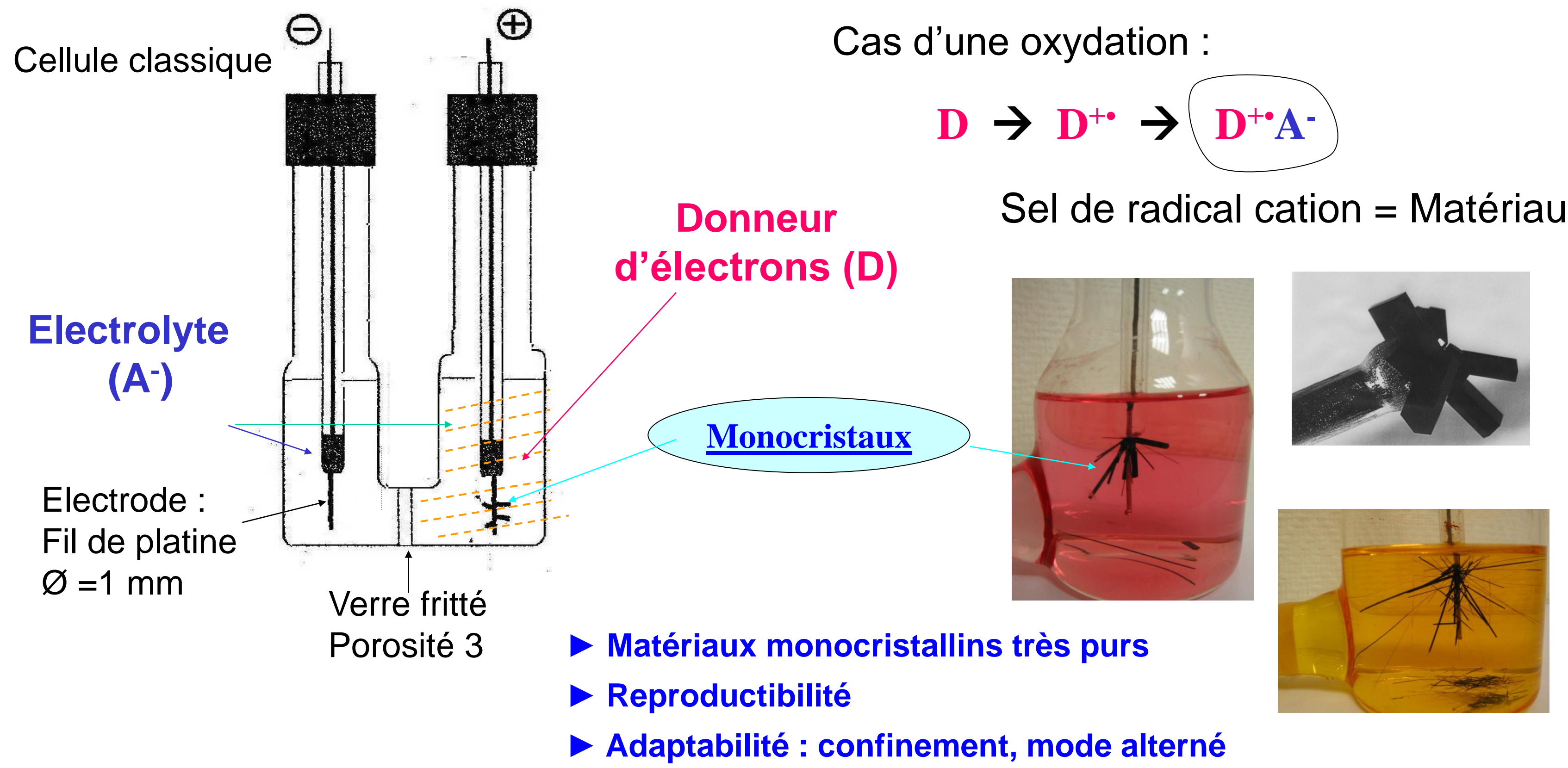
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Cécile Mézière¹, Olivier Jeannin², Marc Fourmigué², Patrick Batail¹

¹ Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers – Moltech Anjou, UMR 6200, Faculté des Sciences, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers
² Equipe Matière Condensée et Systèmes Electroactifs (MaCSE), Sciences Chimiques de Rennes, Univ. Rennes 1 & CNRS UMR 6226, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes
E-mail: cecile.meziere@univ-angers.fr, olivier.jeannin@univ-rennes1.fr

Dispositif expérimental :



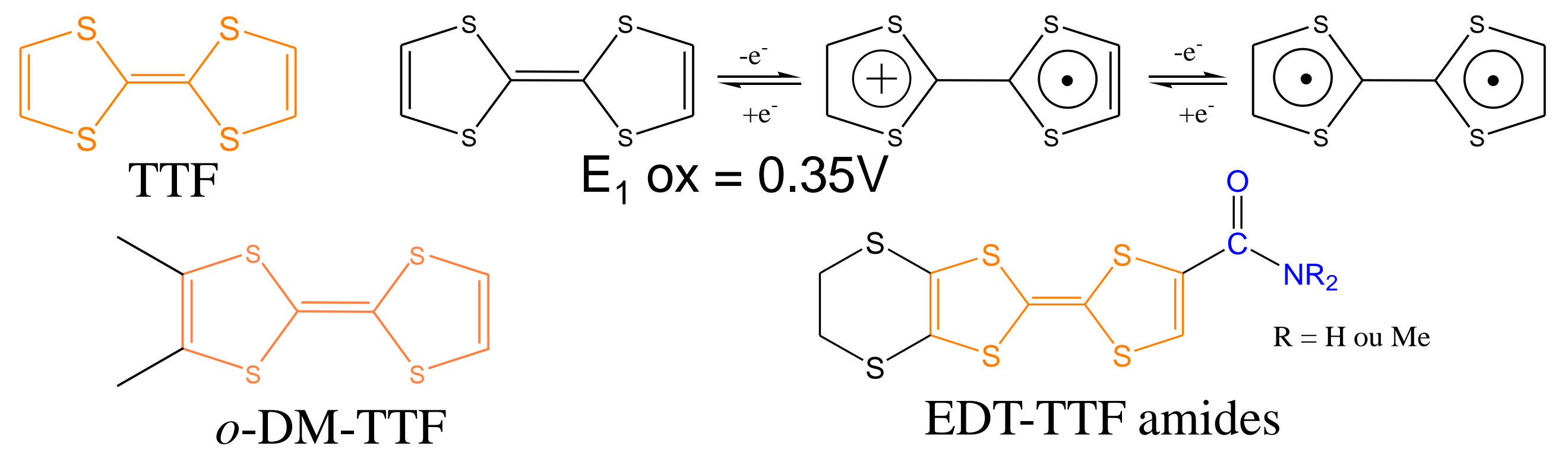
Paramètres :

Le solvant : Le donneur et l'électrolyte doivent idéalement y être solubles alors que le sel de radical cation (matériau) doit précipiter. Des molécules neutres de solvant peuvent s'insérer dans la structure.

La densité de courant : L'expérience est généralement menée à un courant faible et constant, de l'ordre de 1 $\mu\text{Amp cm}^{-2}$ (mode galvanostatique); Travailler en mode alternatif favorise la croissance des germes les plus gros.

La température : Elle contrôle la vitesse de croissance du matériau. Plus elle est élevée et plus la cristallisation est lente. Elle doit être en adéquation avec le point d'ébullition du solvant.

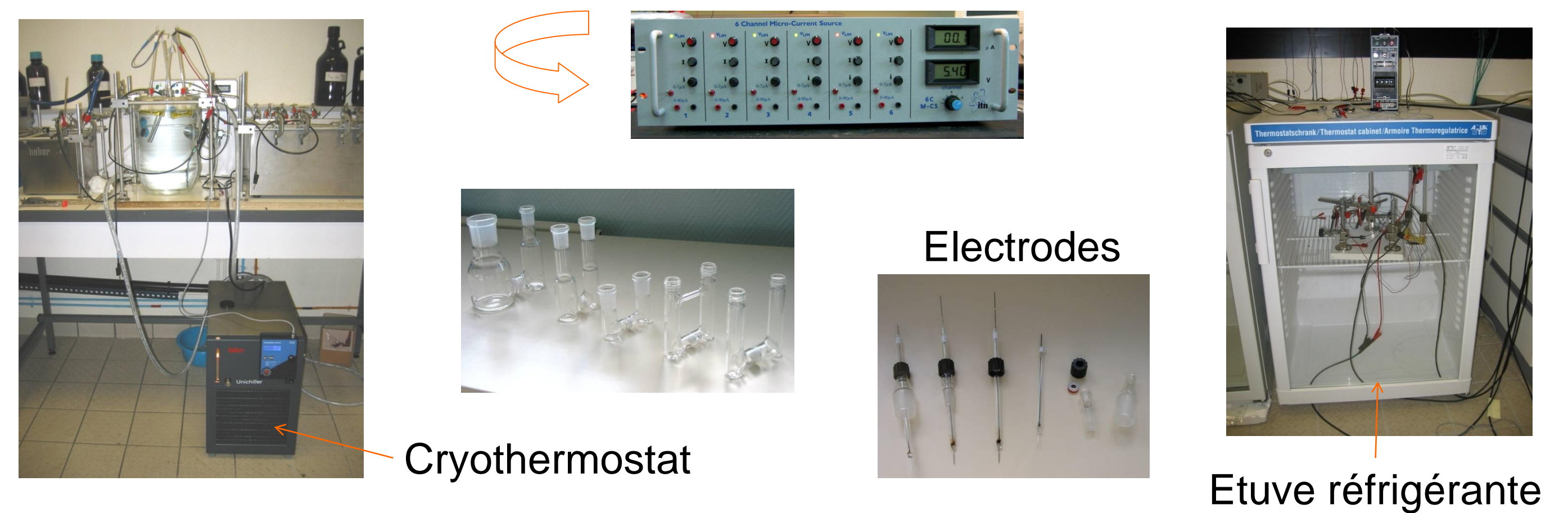
Molécule oxydo-réductible : de 5 à 100 mg (environ 10⁻⁴ mmol)



Le contre ion : de 1 à 10 équivalents molaire

- Petites entités : Br^- , AsF_6^- , ZrF_6^{2-} , FeCl_4^- , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$
- Polymère : $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_n\text{Br}$
- Cluster : $\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6^{4-}$
- Polyoxométallate : $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$
- Complexe dithiolène :

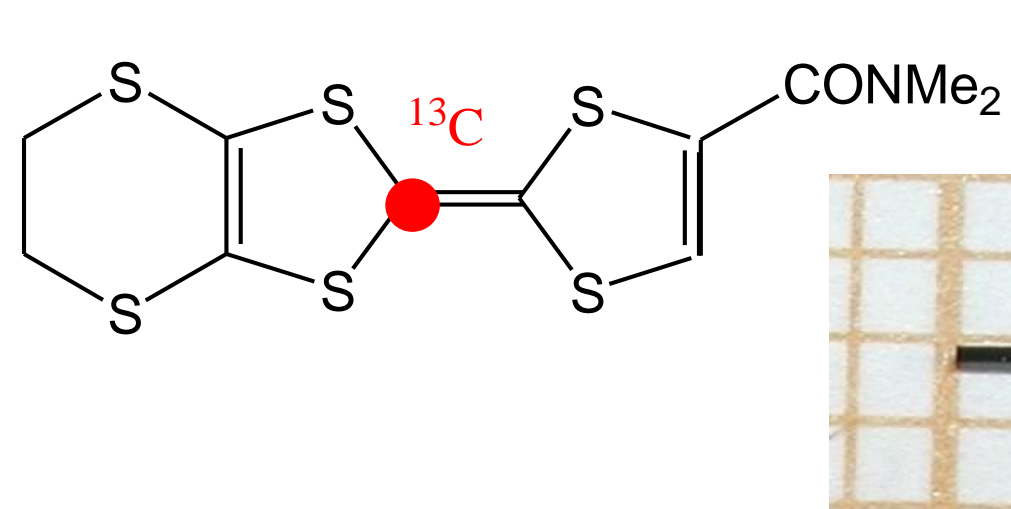
Nouveaux générateurs de micro-courant financés par le réseau CRISTECH



Deux familles de nouveaux matériaux obtenus grâce à cette technique :

δ -(EDT-TTF-CONMe₂)₂X, X = Br, AsF₆ : Isolant de Mott à bande quart remplie

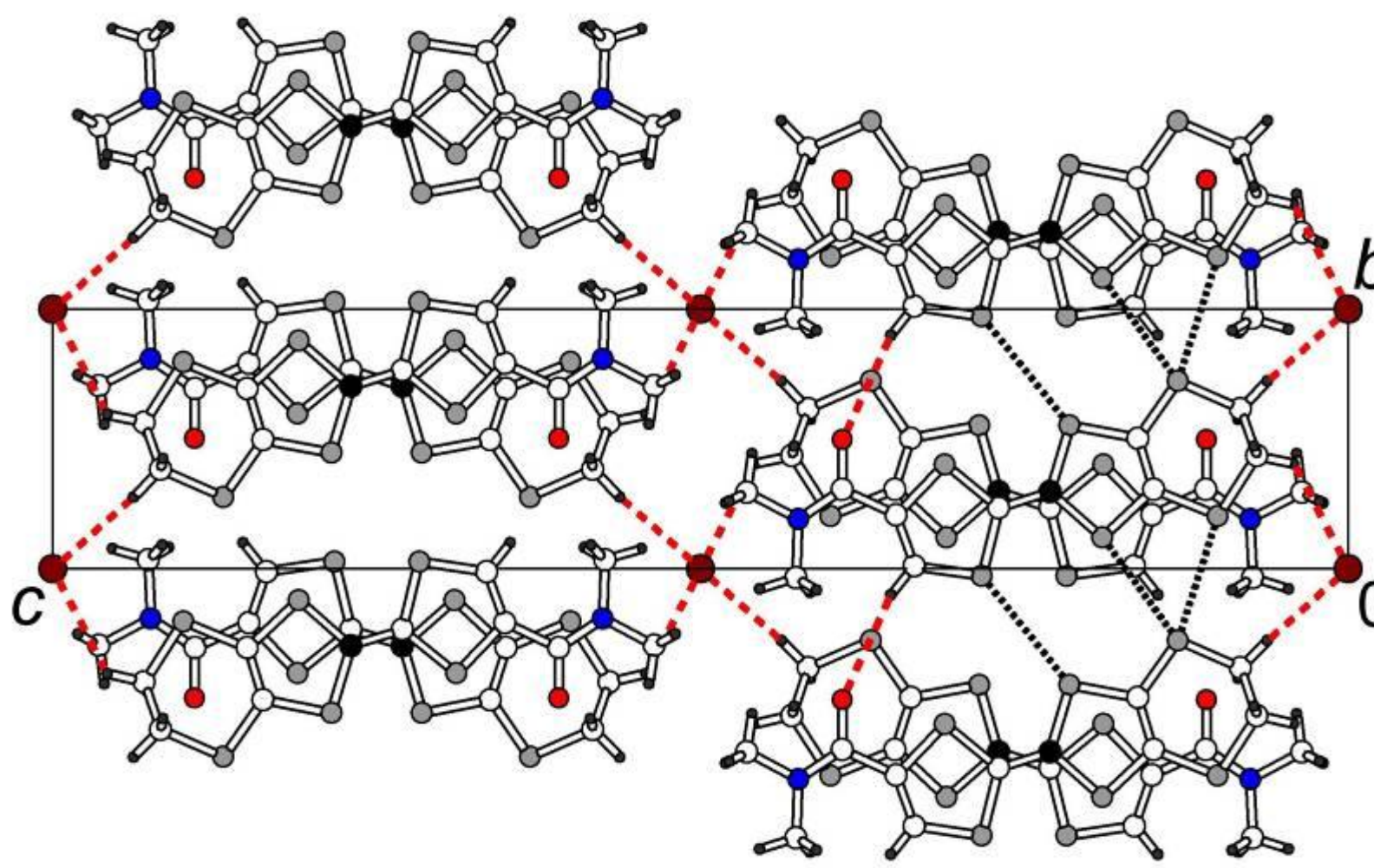
Donneur ¹²C ou marqué au ¹³C



Conditions	AsF ₆	Br
EDT-TTF-CONMe ₂	5 mg	5 mg
Electrolyte	TBAAsF ₆ 50 mg (8 eq)	PPh ₄ Br 35 mg (6 eq)
Solvant	1,1,2-TCE	DCM/ACN 50/50
Température (°C)	30	25
I (μA)	0.5	1,5
Morphologie	Aiguilles	Aiguilles

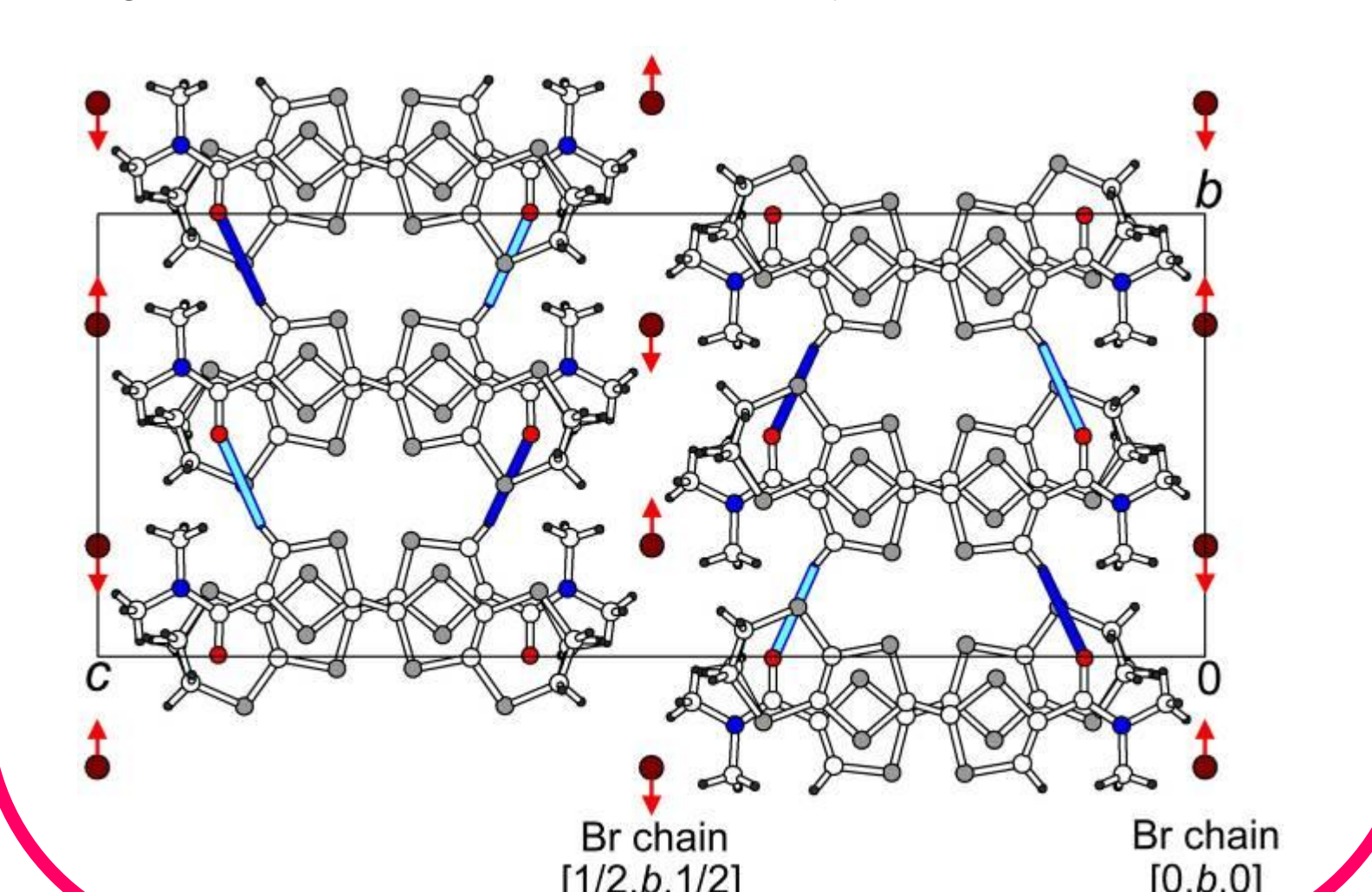
Expériences standard de diffraction des RX :

Structure moyenne monoclinique P2₁/a à 150 K
X = Br



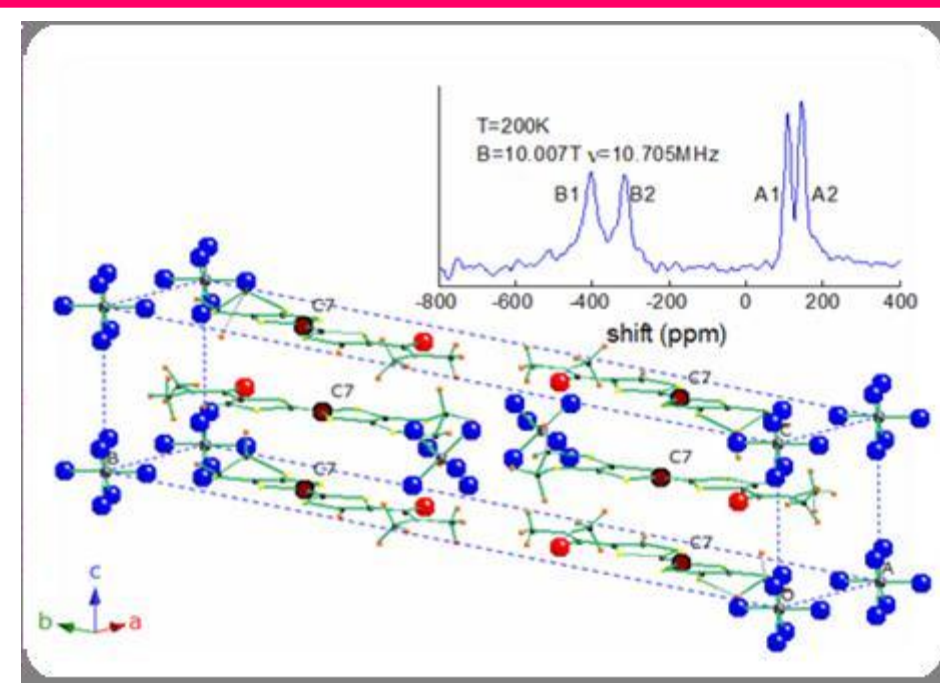
Expériences de RX au synchrotron :

Mise en évidence du doublement de la maille élémentaire suivant la direction b dès l'ambiante; → groupe d'espace non centrosymétrique P2₁nn



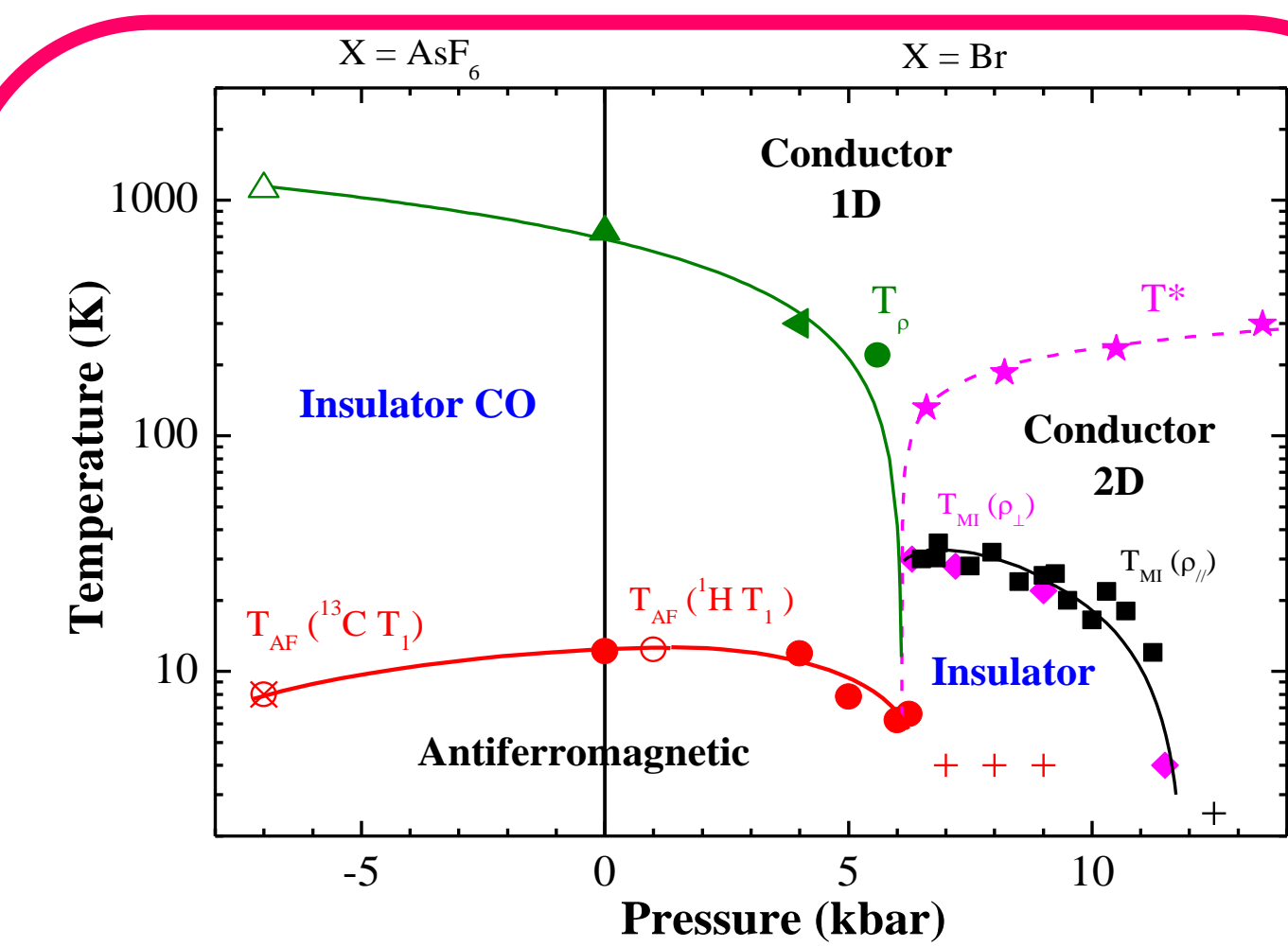
¹³C RMN

X = AsF₆

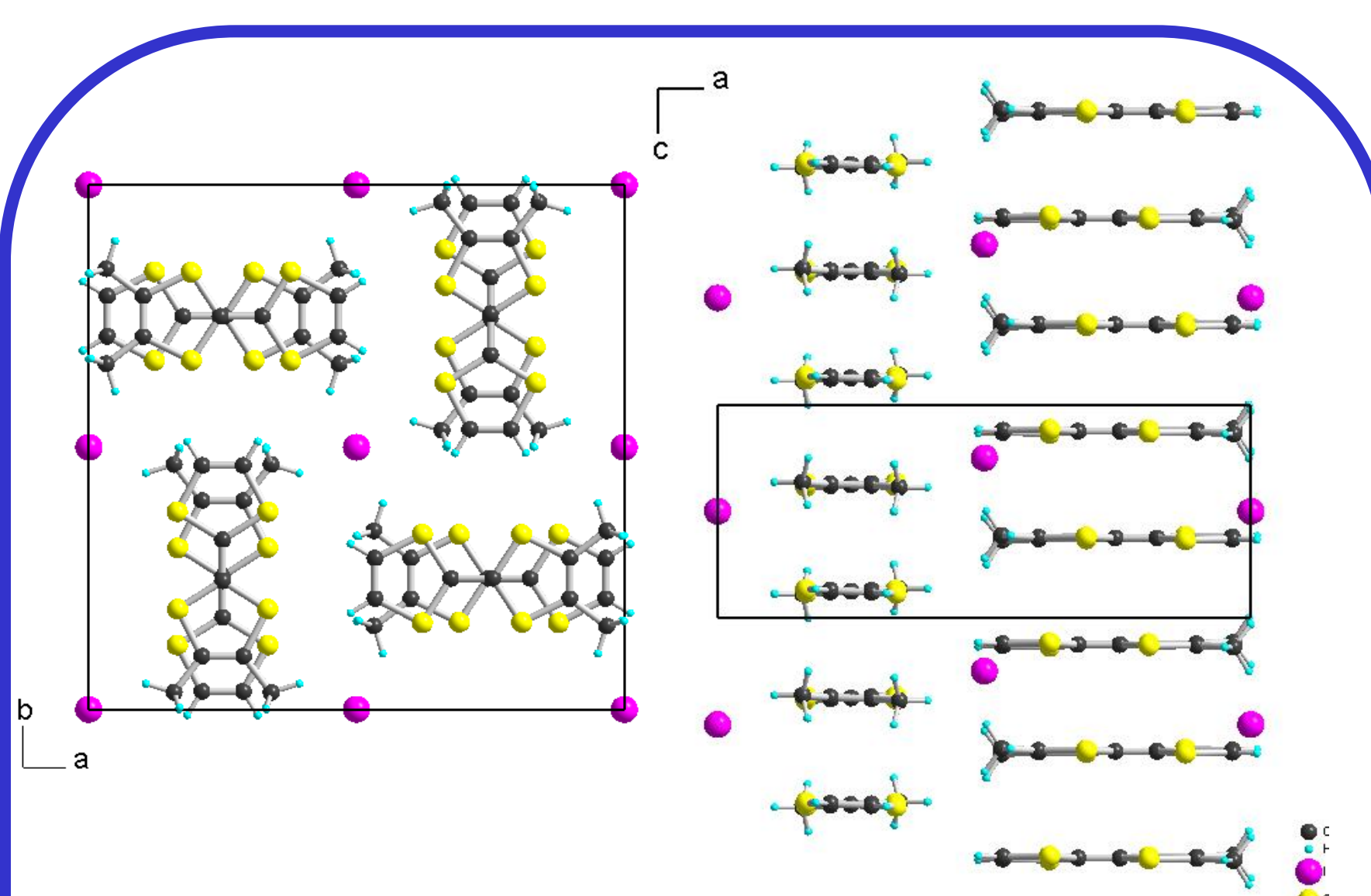


Pour chacune des deux orientations moléculaires il existe deux environnements magnétiques différents.

Conclusion: Un ordre de charge est déjà présent à température et pression ambiantes; Il est stabilisé par une participation coopérative entre les sous réseaux anioniques et cationiques.

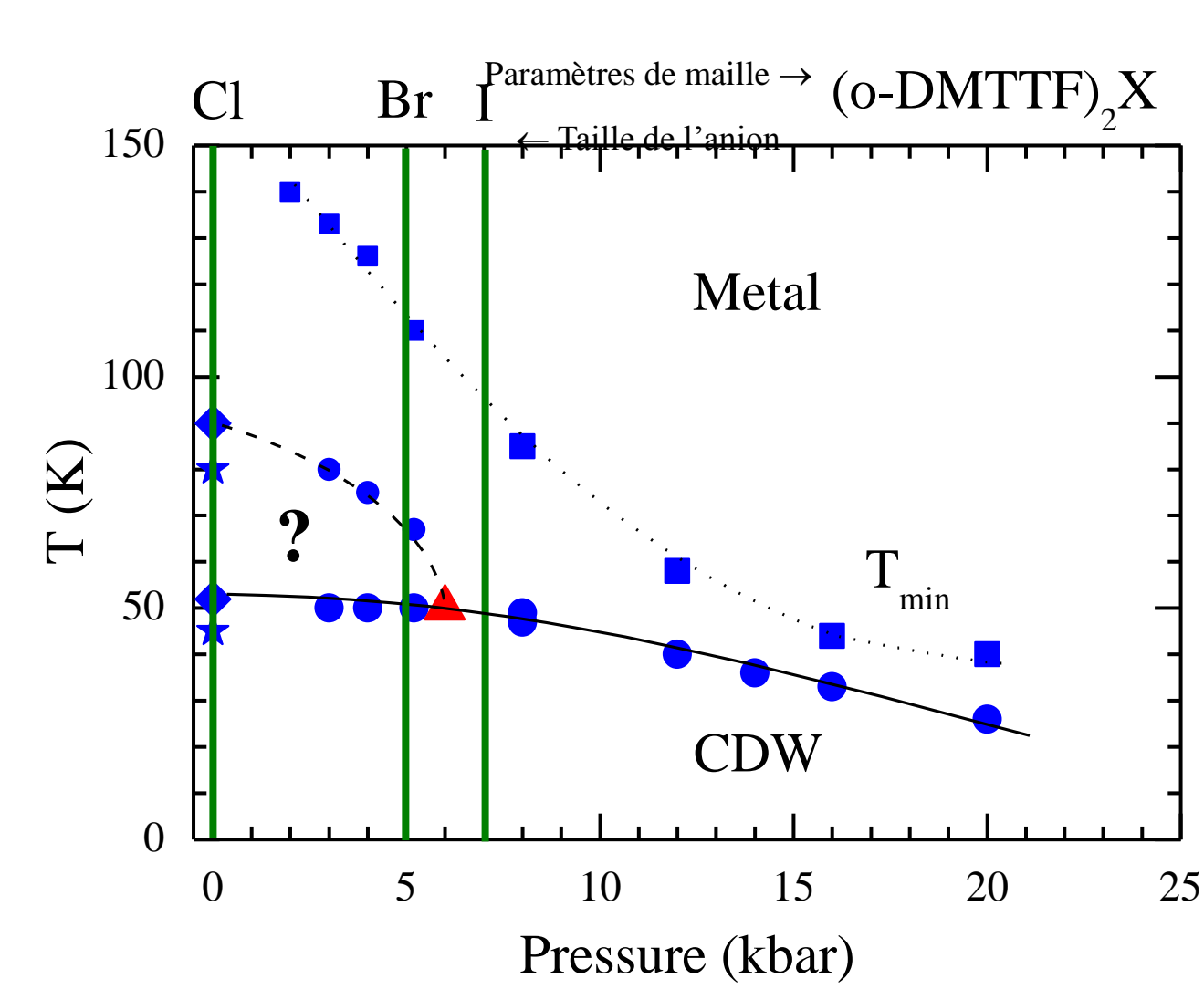


o-(DMTTF)₂X, X = Cl, Br, I: Métal à bande quart remplie, très unidimensionnel



- Série de sels isostructuraux, structure tétragonale, groupe d'espace I-42d
- Distance intermoléculaire unique le long des chaînes ⇒ **Un vrai système 3/4 plein à structure tétragonale**
- Chaînes isolées, perpendiculaires les unes aux autres ⇒ **Un système 1D**

Diagramme de phase (P/T)



Effets de la pression sur ρ_{ij}(T, P)

- comportement métallique pour T > T_{min}
- localisation 1D à T_{min}
- T < T_{M1} état fondamental CDW (spin-Peierls?)

Cl: deux transitions à faible p, une transition à haute p (→ 1^{er} ordre)
Br: transition large à faible P, une transition fine à haute p (→ 1^{er} ordre)
I: T < T_{min} variation douce de ρ_{ij}(T) même à haute P ⇒ T_{M1} ?

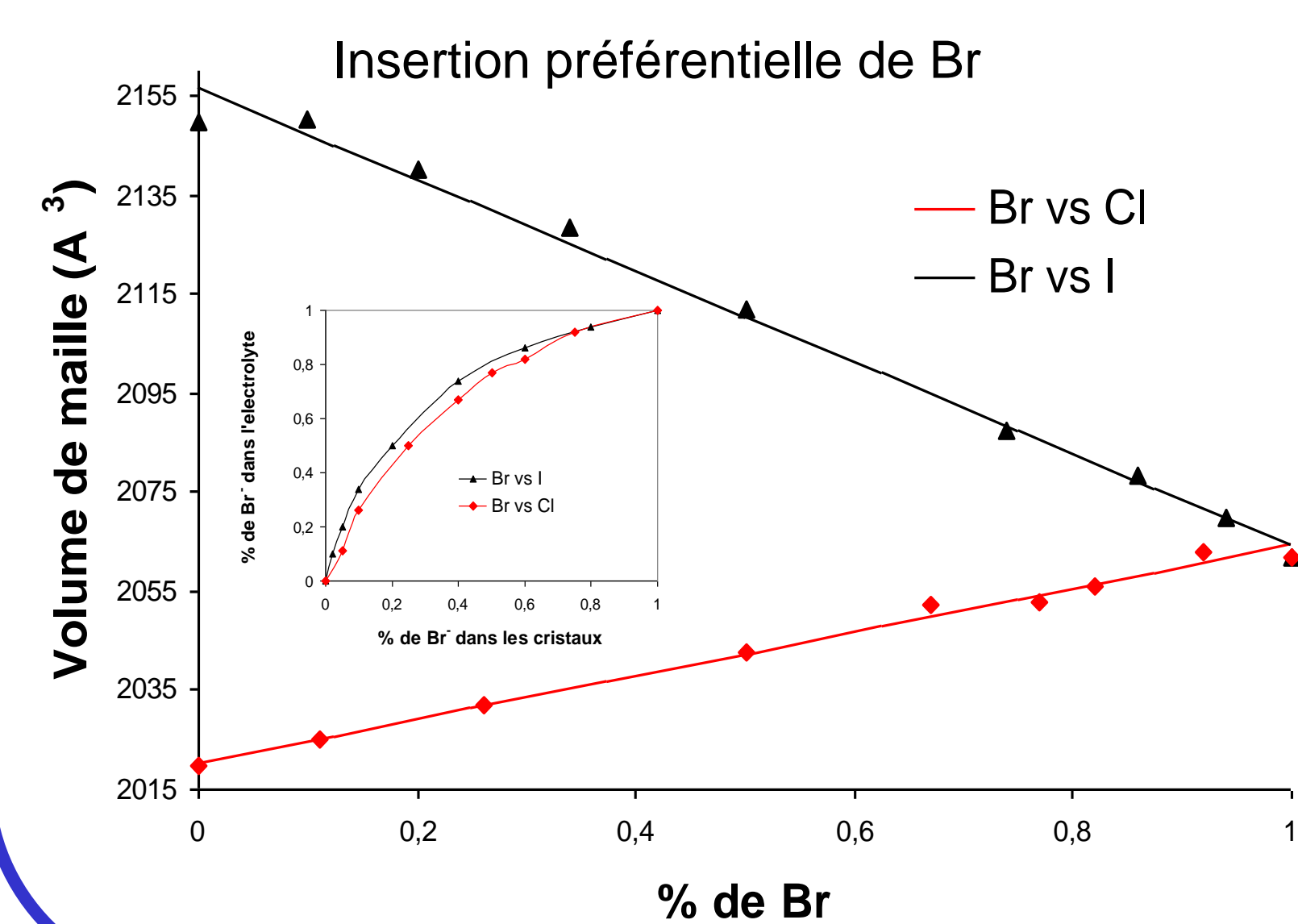
Effets de la pression chimique (taille de l'anion)

Cl Br I: même ρ_{ij}(300K, 1bar), ρ_⊥(300K, 1bar) plus faible pour Cl

Cl → Br → I: passage de deux à une transition diminution du caractère 1^{er} ordre de T_{M1}

Cl → Br → I équivalent à une augmentation de pression

Les alliages o-(DMTTF)₂(Br_x, Y_(1-x))



Références :

[1] K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, P. Auban-Senzier, S. Ravy, D. Jérôme, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1251.
[2] L. Zorina, S. Simonov, C. Mézière, E. Canadell, S. Suh, S. E. Brown, P. Foury-Leykian, P. Fertey, J.-P. Pouget, P. Batail, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 6980.
[3] P. Auban-Senzier, C. R. Pasquier, D. Jérôme, S. Suh, S. E. Brown, C. Mézière, P. Batail, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 257001.
[4] B. Náfrádi, A. Olariu, L. Forró, C. Mézière, P. Batail, A. Jánossy, *Phys. Rev. B*, **2010**, 81, 224438.
[5] M. Fourmigué, E. W. Reinheimer, K. R. Dunbar, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, C. Coulon, *Dalton Trans* **2008**, 4652

Financements :

ANR blanc CHIRASYM 2005-08
ANR blanc 3/4 FILLED 2008-11
(Orsay, Angers, Rennes, Bordeaux, Grenoble)
Réseau CRISTECH