Méthodes de préparation de films minces et de nano-objets de matériaux moléculaires

Dominique de Caro et Lydie Valade

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS 205, route de Narbonne 31077 Toulouse cedex 04 - France

#### Réunion du GDR MICO 1-4 décembre 2008, Autrans









### Introduction : justification d'une mise en forme

– Matériaux moléculaires (conducteurs, aimants, composés à transition de spin, photochromes...): généralement synthétisés sous forme de monocristaux ou de poudres microcristallines – Inconvénients : fragilité mécanique des cristaux, mise en forme difficile à partir d'une poudre – Depuis 1999 : films minces et nano-fils sur surfaces → Dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) → Adsorption en solution sur surface nano-structurée Electrocristallisation sur électrode de Si(001)

## Introduction : systèmes mis en forme

- Ferro- ou ferriaimants moléculaires du type  $[ML_n][TCNE]$  ou  $M(TCNE)_2$  NG CN

- Conducteurs Moléculaires
- → à transfert de charge (ex. [TTF<sup>0,59+</sup>][TCNQ<sup>0,59-</sup>])

$$\begin{bmatrix} S \\ S \\ S \\ S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} NC \\ NC \\ NC \\ CN \end{bmatrix}$$

 $\implies$  à valence mixte (ex. [TMTSF<sup>0,5+</sup>]<sub>2</sub>[ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>])



→ à molécule unique (ex. Ni(tmdt)<sub>2</sub>)



# 1<sup>ère</sup> PARTIE :

## DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE

GAZEUSE

### Ferriaimants M(TCNE)<sub>2</sub>

#### M: métal de transition 3d (V, Mn, Fe, Co, Ni)



**Poudres synthétisées en solution organique Température critique : 100 < T<sub>C</sub> < 400 K** 

*V<sup>II</sup>(TCNE<sup>--</sup>)<sub>2</sub>, 1/2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ferriaimant à 300 K Très sensible à l'air à cause du solvant inséré dans le réseau* 

### Aimants moléculaires par CVD



## Films minces de V(TCNE)<sub>2</sub> par CVD



## Films minces de V(TCNE)<sub>2</sub> par CVD



 $N \mu_{\rm B} \text{ g } \text{S}_{\text{total}} \sim 18 \text{ uem.g}^{-1}$ 

## Films minces de V(TCNE)<sub>2</sub> par CVD



Après recuit et exposition à l'air 24 h

Film mince de V(TCNE)<sub>2</sub> aimant à température ambiante et stable à l'air

## Films minces de [TTF][TCNQ] par CVD







Acier austénitique à couche de conversion

**Si(001)** 

Conditions :  $m \sim 100 \text{ mg}$   $p \sim 0.7 \text{ mbar}$   $d_{He} = 10 \text{ mL.min}^{-1}$   $T_{zone \ mélange} = 170 \ ^{\circ}\text{C}$   $T_{substrat} = 75 \ ^{\circ}\text{C}$ t = 60 min.



D. de Caro et al., *C. R. Acad. Sci.*, 2000, *3*, 675 S. Cailleux et al., *J. Mater. Chem.*, 2003, *13*, 2931

## Films minces de [TTF][TCNQ] par CVD



# 2<sup>ème</sup> PARTIE :

## **ADSORPTION EN SOLUTION**

## SUR SURFACE NANO-STRUCTURÉE

#### Substrats nano-structurés



Couche d'oxyde nano-rugueuse



Wafer de silicium orienté (001) traité dans la masse ou en surface





#### Adsorption en solution : mise en oeuvre



## Nano-fils de [TTF][TCNQ]

#### Précurseur 1 : TTF Précurseur 2 : TCNQ Substrat : acier inoxydable austénitique à couche de conversion



Nanofils - répartis uniformément sur la surface





Diamètre : 20-50 nm Longueur > 10 µm

en accord avec la caractéristique I = f(V) de films minces orientés de [TTF][TCNQ]

D. de Caro et al., *C. R. Acad. Sci.*, 2000, *3*, 675 J.-P. Savy et al., *New J. Chem.*, 2007, *31*, 519

## Nano-fils de (TTF)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Précurseur 1 : [NBu<sub>4</sub>][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Précurseur 2 : (TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Substrat : silicium nanostructuré





Amas de nanofils sur la surface

Diamètre = 80 nm

Longueur  $\cong 20 \, \mu m$ 

(TTF<sup>0,80+</sup>){[Ni(dmit),]<sup>0,40-</sup>}<sub>2</sub>





Formule moléculaire : (TTF<sup>+0,86</sup>){[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-0,43</sup>}<sub>2</sub>

## Nano-fils de (TTF)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



Comportement électrique de type « pseudo-métallique »

L. Valade et al., J. Solid State Chem., 2002, 168, 438

# 3<sup>ème</sup> PARTIE :

## ÉLECTROCRISTALLISATION SUR

ÉLECTRODE DE SILICIUM

#### Electrocristallisation : mise en oeuvre

Méthode plus « universelle » que les précédentes car
l'oxydation du donneur est généralement induite par un courant

électrique



A permis de réaliser des films minces de plus de 15 systèmes
L. Valade et al., Coord. Chem. Rev., 2005, 249, 1986

### Micro-fibres de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



## Micro-fibres de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



Transition vers un état supraconducteur à 0,8 K sous 7,7 kbar

Premier exemple pour un conducteur dérivé d'un complexe de coordination  $--- \sigma = f(P)$ **à 300 K** 

J.-P. Savy et al., EPL, 2007, 78, 37005



## Films minces du métal monomoléculaire Ni(tmdt)<sub>2</sub>

 $[NMe_4]_2[Ni(tmdt)_2] \longrightarrow Ni(tmdt)_2 + 2 e^- + 2 NMe_4^+$ 





1,5 μA.cm<sup>-2</sup>

2,5 µA.cm<sup>-2</sup>

## Films minces du métal monomoléculaire Ni(tmdt)<sub>2</sub>





I. Malfant et al., J. Amer. Chem. Soc., 2006, 128, 5612

#### Remerciements

#### Membres de l'équipe « Molécules et Matériaux » du LCC

- Pr. L. Ariès (traitements de surfaces)
- Dr. J. Fraxedas (analyses de surface)
- Pr. Manuel Almeida (conducteurs magnétiques)
- Dr. L. Ouahab (conducteurs hybrides organique-inorganique)
- Pr. T. Sugimoto (Osaka), Pr. T. Mori (Tokyo), Dr. H. Tanaka et Dr. A. Hassanien (Tsukuba)
- Dr. T. Ondarçuhu (mesures électriques sur nano-fils isolés)
- Dr. P. Auban-Senzier et Pr. C. Pasquier (mesure de la supraconduction)
- Hélène Casellas (thèse 2002, CVD aimants et conducteurs, nano-fils)
- Aneta Kowalska (thèse 2006, Lodz et Toulouse, électrocristallisation et Raman)
- Jean-Philippe Savy (thèse 2007, électrocristallisation sur Si, nano-fils)
- Hiroshi Wada (thèse en cours, Tokyo, CVD conducteurs)
- Jamal Sakah (stagiaire DEA, 1999)
- Jean-François Lamère (stagiaire DEA, 2003) Klauss Rivasseau (stagiaire DEA, 2004)
- Benoît Cormary (stagiaire M2R, 2004) Barbara Daffos (stagiaire M1, 2000)
- Stéphane Roques (stagiaire M1, 2001)
- Emilie Alric (stagiaire M1, 2002)
- Sylvain Cailleux (stagiaire M1, 2003)
- Mohamed El Gaddari (stagiaire M1, 2004) CNRS
- Communauté Européenne (Bourse Fond Social Européen)







