# De la molécule organique aux supraconducteurs

**Jean-Marc Fabre*** *professeur*

***Summary :*** ***From the organic molecule to superconductors***

*This paper deals with the progress made in only a few decades by the chemists and the physicists, to convert the insulating organic matter into superconducting solids. It then describes the current investigations in the field. It consists of two parts : the first one is devoted to the different steps which allowed to make organic solid superconductors. Key examples illustrate the evolution from insulators to metals, then to the quasi-1D, 2D, 3D superconductors, for which it was observed that the transition temperature ($T_c$) increases with dimensionality. From this observation, the second part describes the current paths, proposed today by the chemists, to obtain new families of organic molecules of tetrachalcogenofulvalene type, potentially able to produce superconducting salts at higher $T_c$ than before. The three studied families are displayed and the preliminary results, about the electrical properties of their salts, are depicted and discussed.*

***Mots clés :*** ***Tétrachalcogénofulvalène, sels organiques, dimensionnalité, supraconducteur.***
***Key-words :*** *Tetrachalcogenofulvalene, organic salts, dimensionality, superconductor.*

Afin de mesurer les progrès rapides qui ont été réalisés en quelques décennies seulement dans le domaine de « la conductivité électrique de la matière organique », il convient de rappeler que, avant les années 50, les molécules organiques étaient considérées comme de la matière isolante. Ceci à l'image du ferrocène et de l'anthracène dont la conductivité électrique est respectivement de l'ordre de $10^{-13}$ et $10^{-15}$ S.cm$^{-1}$. Malgré cela, il fut suggéré dès 1911, par Mac Coy et Moore [1], que les composés organiques pouvaient présenter un comportement métallique. En outre, cinquante ans plus tard, Little [2] suggérait à son tour que des solides organiques appropriés pouvaient être des matériaux supraconducteurs, non seulement à température ambiante, mais également à plus hautes températures.

Après les années cinquante, ces premières prédictions furent vérifiées avec la découverte des sels de TCNQ tels que le NMP-TCNQ [3] et, en 1973, le TTF-TCNQ considéré aujourd'hui comme le premier véritable métal synthétique organique [4] (*schéma 1*). Les prédictions de Little furent quant à elles partiellement confirmées en 1980 avec la découverte, par Jérome et collaborateurs [5], du premier supraconducteur organique à basse température à partir d'un sel de TMTSF préparé à Copenhague par K. Bechgaard [6] (*schéma 1*). Depuis ce moment là, beaucoup d'autres supraconducteurs ont été synthétisés dans les différentes familles chimiques (*tableau I*).

Dans les supraconducteurs organiques obtenus jusqu'ici, $T_c$, la température critique à laquelle apparaît la supraconductivité, est encore très basse,

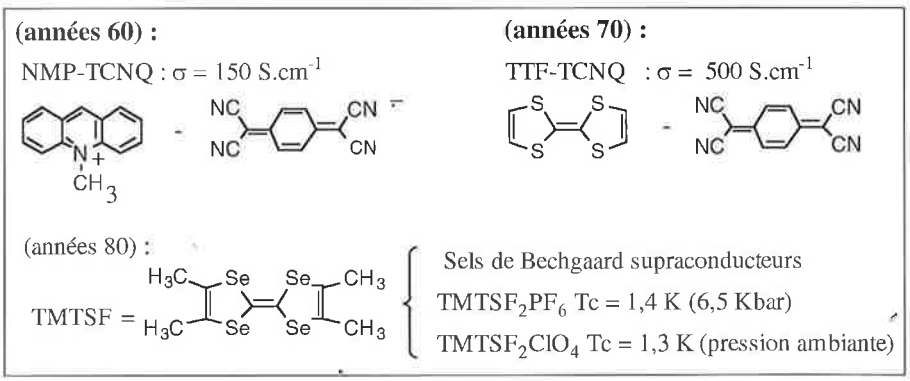



***Schéma 1.***

**Tableau I** - Exemples de supraconducteurs appartenant à différentes familles chimiques.

| Famille organométallique | Famille organique | Famille inorganique |
|---|---|---|
| $Me_4N_{0,5}[Ni(dmit)]_2$ | $(TMTSF)_2X$ ; X=$PF_6$, $ClO_4$... | phases de Chevrel : |
| $[TTF][Ni(dmit)_2]_2$* | $(BEDTTTF)_2X$ ; X=$I_3$, $AuI_2$... | $(PbMoS_8)$... |
| $[TTF][Pd(dmit)_2]_2$* | $(DMET)_2X$ ; X=$AuCN_2$... | Oxydes de cuivre ternaires** |
| *(P. Cassoux *et al.*) [7]. | Fullérures alcalins: $K_3C_{60}$... | $(YBa_2Ca_2Cu_3O_7)$..... |

**Le record de $T_c$ ( = 125 K) est actuellement détenu par les oxydes de cuivre ternaires.

* Laboratoire de chimie organique : hétérochimie et matériaux organiques, ENSCM/ESA 5076, 8, rue de l'Ecole normale, 34296 Montpellier Cedex 5.
Tél. : 04.67.14.43.17. Fax : 04.67.14.43.19.
E-mail : jmfabre@cit.enscm.fr

comprise entre 0,5 et 12,5 K [8]. L'un des principaux défis d'aujourd'hui est donc d'augmenter $T_c$, ce qui a conduit les chimistes impliqués dans le sujet, a essayer de trouver une relation entre les molécules organiques et $T_c$ dans les sels supraconducteurs résultants.

## Relation entre $T_c$ et dimensionnalité dans les sels organiques supraconducteurs

### *Supraconducteurs organiques unidimensionnels : 1D ($T_c$ = 1 K environ)*

De l'analyse des premiers supraconducteurs organiques obtenus dans les années 80, il apparaissait que la molécule sulfurée dérivée du TTF, le TMTTF (tétraméthyltétrathiafulvalène), donnait à l'image de son bromure plusieurs sels faiblement métalliques [9] (*figure 1*) préparés à Montpellier [10]. Alors que l'analogue sélénié, le TMTSF (tétraméthyltétrasélénafulvalène), conduisait aux sels de Bechgaard supraconducteurs aux environs de 1 K à l'exemple de $(TMTSF)_2ClO_4$ ($T_c$ = 1,3 K) [11] (*figure 2*).

Ces deux familles de sels à valence mixte présentaient une structure cristalline similaire faite d'empilements des donneurs (TMTTF ou TMTSF) (*figure 3*) avec de très faibles interactions interempilements donnant ainsi des sels « quasi unidimensionnels » (1D). Ceci, particulièrement dans leur structure électronique et leurs propriétés électriques qui présentaient des instabilités à basse température [12].

Par comparaison avec les sels $(TMTTF)_2X$ de la série sulfurée, les interactions chalcogène-chalcogène (S...S ou Se...Se) intra- et principalement interempilements furent trouvées légèrement plus étroites dans la série supraconductrice $(TMTSF)_2X$ (*tableau II*).

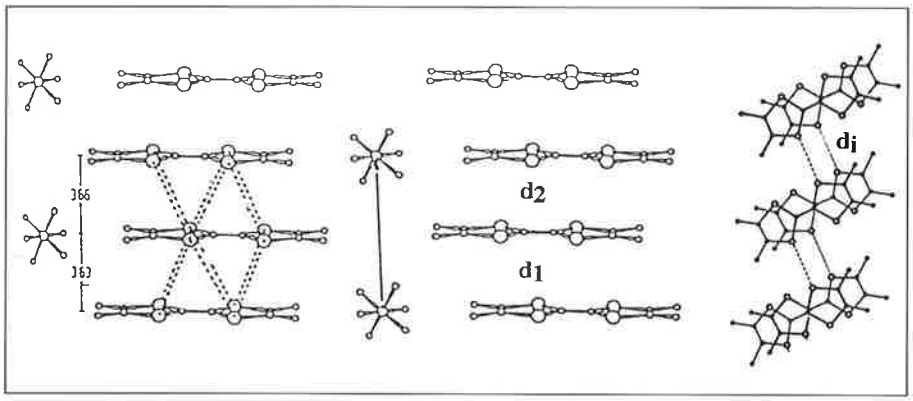



*Figure 3 - Mode d'empilement dans $TMTSF_2PF_6$ ; degré de dimérisation ($\Delta d = d_2 - d_1$) intra-empilement et distances chalcogène-chalcogène inter-empilement ($d_i$).*

**Tableau II** - Degré de dimérisation intra-empilement ($\Delta d = d_2 - d_1$) et distances S-S ou Se-Se interempilements ($d_i$) dans les sels d'ions radicaux $TMTTF_2ClO_4$ et $TMTSF_2ClO_4$.

| Distances (angström) | $TMTTF_2ClO_4$ | $TMTSF_2ClO_4$ |
|---|---|---|
| $\Delta d$ | 0,07 | 0,01 |
| $d_i$ | 3,99 | 3,77 |
| Rayon (van der Waals) | 3,70 | 4,00 |

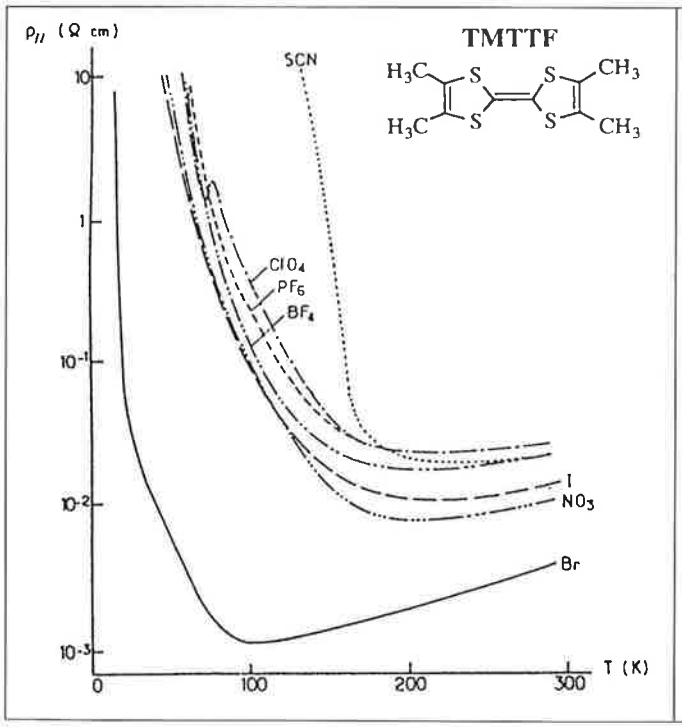



*Figure 1 - Résistivité ($\rho$ = $\Omega$.cm) en fonction de la température ($T_K$) d'une série de sels d'ions radicaux du TMTTF : Montpellier [9-10].*

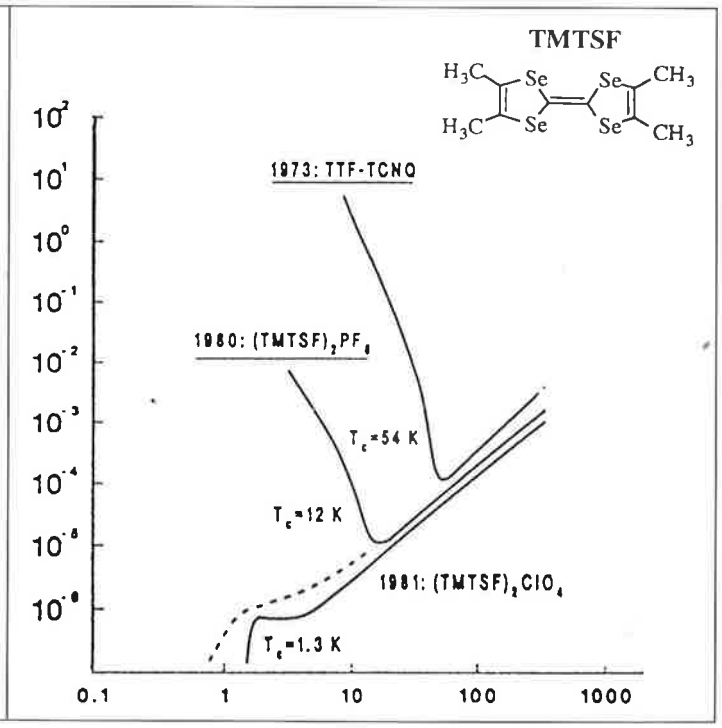



*Figure 2 - Résistivité ($\rho$ = $\Omega$.cm) en fonction de la température ($T_K$) de TTF-TCNQ et des sels d'ions radicaux supraconducteurs : $TMTSF_2PF_6$ et $TMTSF_2ClO_4$.*

A ce moment là, dans la recherche de la supraconductivité, ceci était une indication forte en faveur de la nécessité d'augmenter la dimensionnalité de ces sels. L'une des voies possibles pour y parvenir fut d'abord proposée par la physique et semblait être l'application de la pression. Ceci fut vérifié avec succès notamment sur le $(TMTTF)_2Br$ découvert faiblement métallique et converti plus tard en supraconducteur ($T_c$ = 0,8 K) sous une pression de 26 kbar [13]. Un autre moyen, fut ensuite suggéré et développé par les chimistes et concernait l'usage de nouvelles molécules « donneur d'électron », capables par leur caractère polychalcogéné, de conduire à des sels « bi-dimensionnels » 2D.

### *Supraconducteurs organiques bidimensionnels 2D ($T_c$ = 1 à 12,5 K)*

Comme la synthèse des composés séléniés nécessitait une chimie onéreuse et dangereuse, les premières molécules polychalcogénées préparées contenant plus de quatre chalcogènes, furent celles basées sur des dérivés sulfurés du TTF comme le BEDT-TTF (bis-éthylènedithiotétrathiafulvalène) [12, 14] (*schéma 2*). Beaucoup plus tard, plusieurs dérivés de ce composé notamment oxygéné avec le BEDO-TTF [15] et séléniés avec le BEST et le BETS [16-17], furent également préparés (*schéma 2*).

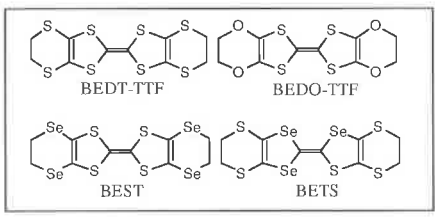



***Schéma 2.***

Ceci dans le but affiché d'augmenter, via les atomes de chalcogène de ces molécules polychalcogénées, les interactions moléculaires interchaînes au sein des sels obtenus. Ce but fut parfaitement atteint comme le montre l'exemple du sel $BEDT\text{-}TTF_2BrO_4$ dont la structure (*figure 4*) révèle clairement, par les contacts soufre-soufre étroits intra- et inter-empilements [18], le caractère quasi-2D attendu.

Ce résultat stimula la recherche d'autres sels bidimensionnels basés sur le BEDT-TTF et ses dérivés, ce qui conduisit à un grand nombre de sels supraconducteurs (*tableau III*) pour la plupart à pression ambiante. C'est en outre parmi ces sels $(BEDT\text{-}TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ que la plus forte valeur de $T_c$ (12,5 K) fut trouvée jusqu'ici dans un supraconducteur organique de type TTF [8, 19].

En fonction de la nature du donneur organique et de l'anion, ces supraconducteurs présentent des arrange-

**Tableau III** - Liste de sels supraconducteurs dérivés du BEDT-TTF et de ses dérivés sélénié BEDT-TSeF et oxygéné BEDO-TTF ; P (kbar) = pression et $T_c$(K) = température critique d'apparition de la supraconductivité.

| Composé | $T_c$, K | P, kbar |
|---|---|---|
| $\beta_L$-$(ET)_2I_3$ | 1,2 ÷ 1,5 | 0 |
| $\beta_H$-$(ET)_2I_3$ | 7 ÷ 8 | 0 ; ≥ 0,3 |
| β-$(ET)_2IBr_2$ | 2,0 ÷ 2,8 | 0 |
| β-$(ET)_2AuI_2$ | 4,5 | 0 |
| α-$(ET)_2NH_4Hg(SCN)_4$ | 1,1 | 0 |
| θ-$(ET)_2I_3$ | 3,6 | 0 |
| κ-$(ET)_2I_3$ | 3,6 | 0 |
| κ-$(ET)_2Cu(SCN)_2$ | **10,4** | 0 |
| κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ | **11,6** | 0 |
| κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ | **12,5** | 0,3 |
| κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br_{0,9}I_{0,1}$ | 3,5 ÷ 5,9 | 0,3 ÷ 3,0 |
| κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]CN$ | **11,2** | 0 |
| κ-$(ET)_2Ag(CN)_2H_2O$ | 5,0 | 0 |
| κ-$(ET)_4Hg_{2,89}Br_8$ | 4,3 | 0 |
| | 6,7 | 3,5 |
| $(ET)_2Hg_{1,41}Br_4$ | 2,0 | 0 |
| κ-$(ET)_4Hg_{3-\delta}Cl_8$ | 1,8 | 12 |
| | 5,3 | 29 |
| κ-$(ET)_2Cu_2(CN)_3$ | 3,8 | 0 |
| | 2,8 | 1,5 |
| κ-$(ET)_4Pt(CN)_4H_2O$ | 2,0 | 6,5 |
| γ-$(ET)_3(I_3)_{2.5}$ | 2,5 | 0 |
| $(ET)_2ReO_4$ | 2,0 | 4,5 |
| $(ET)_3Cl_2$*$2H_2O$ | 2,0 | 16 |
| $\beta_m$-$(BEDO\text{-}TTF)_3Cu_2(NSC)_3$ | 1,0 | 0 |
| $(BEDO\text{-}TTF)_2ReO_4$*$H_2O$ | 2,0 | 0 |
| $(BEDT\text{-}TSeF)_2GaCl_4$ | 8,5 | 0 |
| λ-$(BEDT\text{-}TSeF)_2GaBrCl_3$ | 7,5 | 0 |
| β"-$(ET)_4[(H_2O)FE(C_2O_4)_3]$*$C_6H_5CN$ | 7,0 | 0 |
| $(ET)_2M(CF_3)_4(TCE)$ | 2 ÷ 6 ($\kappa_L$) | |
| (M=Cu, Ag, Au) | 9-11 ($\kappa_H$) | 0 |

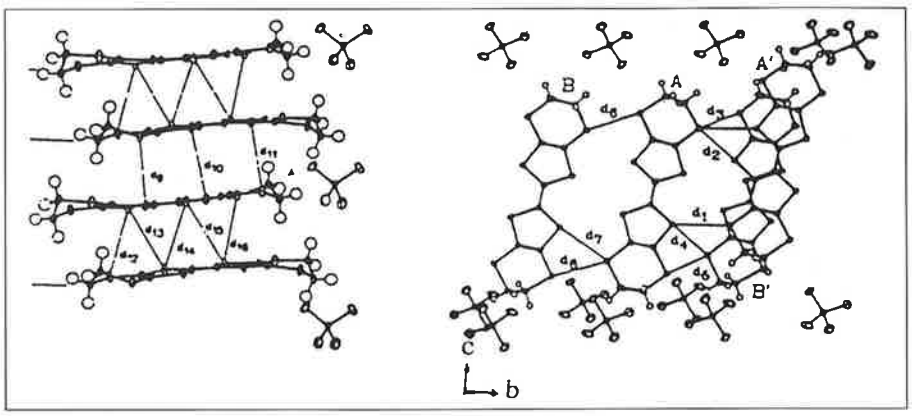



***Figure 4*** *- Interactions chalcogène-chalcogène dans le sel 2D, $BEDO\text{-}TTF_2BrO_4$.*

ments structuraux quasi-2D variés qualifiés de types α, β, κ, etc. (*figure 5*), constitués de feuillets de donneurs organiques alternant avec des feuillets d'anions comme l'illustre le cas du sel β-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (*figure 6*) [20]. Ce sont les phases β et κ qui sont le plus souvent rencontrées dans ces familles de supraconducteurs 2D. L'exemple le plus typique est celui du sel de type κ qui détient le record de $T_c$ (12,5 K) et qui résulte de la combinaison du BEDT-TTF et de l'anion polymérique Cu[N(CN)$_2$]Cl [19].

Ces résultats tendaient à montrer que des interactions bidimensionnelles dans de tels sels, étaient clairement en faveur de l'apparition d'un état supraconducteur pour des valeurs plus élevées de $T_c$.

### *Supraconducteurs organiques tridimensionnels 3D ($T_c$ = 18 à 45 K)*

Cette tendance à l'augmentation de $T_c$ avec l'augmentation de la dimensionnalité du sel fut confirmée dans les années 90 avec la découverte d'une nouvelle famille de supraconducteurs organiques basée sur des fullérures alcalins (*schéma 3*).

La forme sphérique du donneur ($C_{60}$) de ces fullérures alcalins pouvait induire des structures cristalline et électronique quasi tridimensionnelles associées à des valeurs de $T_c$ plus élevées que celles rencontrées dans les sels quasi-1D et quasi-2D évoqués jusqu'ici. C'est ce qui fut observé (*tableau IV*), notamment avec le fullérure $RbTl_2C_{60}$ qui présentait une valeur de $T_c$ élevée = 45 K [21].

L'ensemble des résultats, observés ci-dessus à travers ces séries d'exemples, semblait bien confirmer la nécessité qu'il y avait d'augmenter la dimensionnalité des supraconducteurs organiques si l'on voulait en augmenter la température critique $T_c$. Ce qui signifiait, pour le chimiste, la nécessité de synthétiser des molécules capables d'induire de fortes interactions multidirectionnelles.

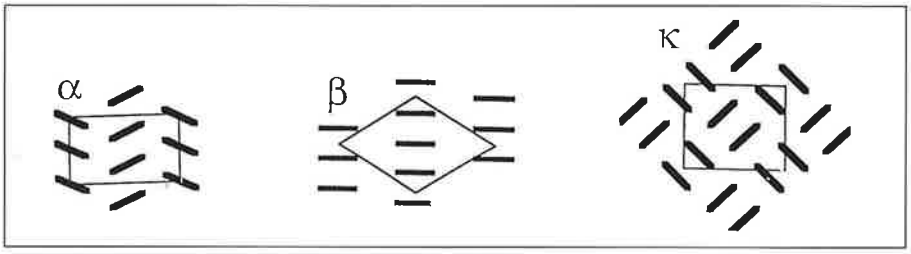



*Figure 5 - Schémas de différents arrangements cristallins (empilements) des cations BEDT-TTF dans les feuillets organiques de sels de BEDT-TTF.*

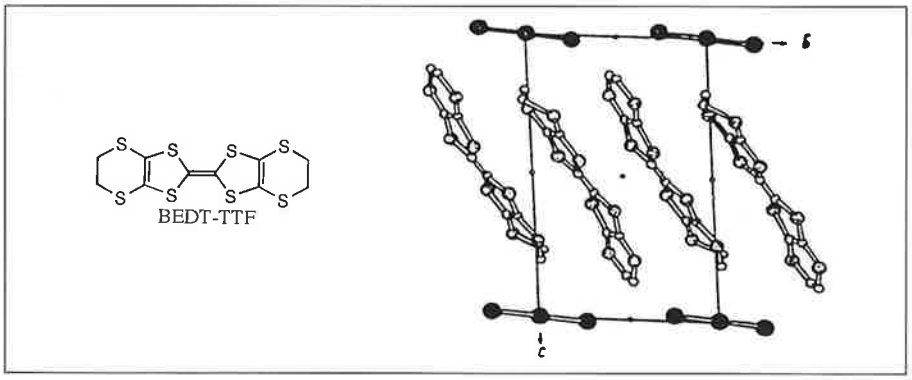



*Figure 6 - Projection de la structure cristalline du sel β-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ [8].*

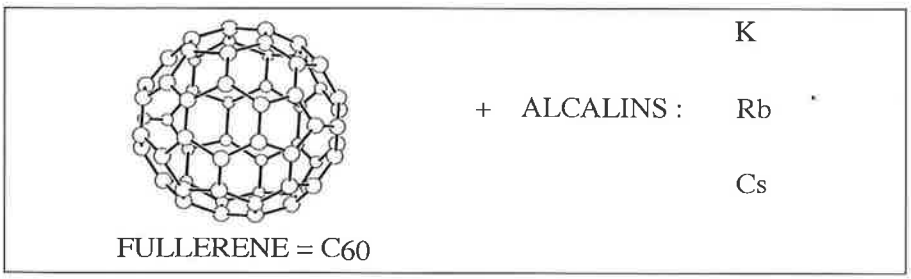



*Schéma 3.*

**Tableau IV** - Valeurs de la température critique ($T_c$, K) de divers fullérures alcalins [8].

| Sels alcalins du $C_{60}$ | $K_3C_{60}$ | $Rb_3C_{60}$ | $Cs_2RbC_{60}$ | $RbTl_2C_{60}$ |
|---|---|---|---|---|
| $T_c$ (K) | 18 | 30 | 33 | 45 |

**Tendances actuelles dans la recherche de molécules organiques potentiellement capables de conduire à des supraconducteurs présentant une $T_c$ élevée**

Dans le but d'obtenir de telles molécules, les chimistes orientèrent leurs travaux dans trois directions principales parfois corrélées :

**A.** La première fut consacrée à la synthèse de « TTF polychacogénés » [12, 14] capables d'induire les interactions chalcogène-chalcogène désirées. Dans cette direction, deux familles de molécules émergent :

1- la famille des « TTF hybrides » [8], représentée par la molécule non centrosymétrique DMET qui est composée pour moitié d'un demi TMTTF et pour l'autre moitié d'un demi BEDT-TTF ;

2- la famille des « TTF à système π-conjugué étendu » [24] dans lesquels deux demi TTF ou deux TTF sont liés par un espaceur conjugué, ce qui donne lieu à un système conjugué étendu capable de diminuer les répulsions coulombiennes dans le sel résultant.

**B.** La seconde direction de recherche s'orientait vers la formation de « TTF fonctionnalisés » [24] capables de générer des liaisons hydrogènes dans le sel résultant, augmentant ainsi sa dimensionnalité.

**C.** La troisième direction était, quant à elle, basée sur la préparation de « TTF dimériques et oligomériques » [25] qui sont des molécules contenant deux ou plusieurs unités TTF reliées

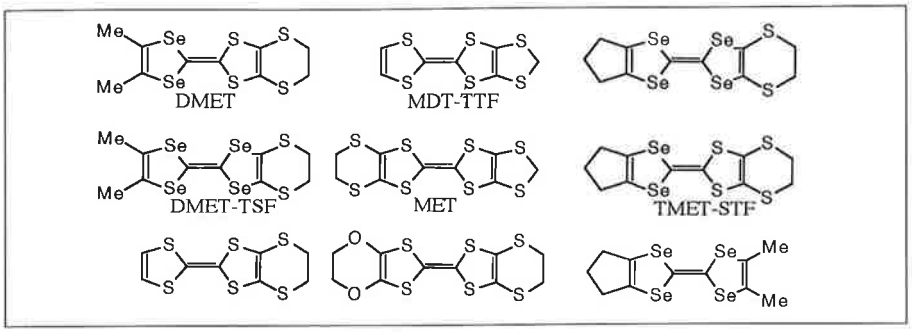
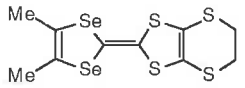



*Figure 7 - Exemples de molécules « TTF-hybrides » synthétisées.*

*Tableau V - Supraconducteurs basés sur la molécule polychalcogénée non centro-symétrique DMET [8].*



DMET
1/2TMTSF + 1/2BEDT-TTF

| Sel | $T_c$, K | P, kbar |
|---|---|---|
| $(DMET)_2I_3$ | 0,47 | 0 |
| $(DMET)_2IBr_2$ | 0,58 | 0 |
| $(DMET)_2AuCl_2$ | 0,83 | 0 |
| $(DMET)_2AuBr_2$ | 1,9 | 0 |
| κ-$(DMET)_2AuBr_2$ | 1,0 | 1,5 |
| $(DMET)_2Au(CN)_2$ | 0,86 | 2,5 |
| $(DMET)_2AuI_2$ | 0,55 | 5,0 |
| κ-$(MDT\text{-}TTF)_2AuI_2$ | 3,5 | 0 |

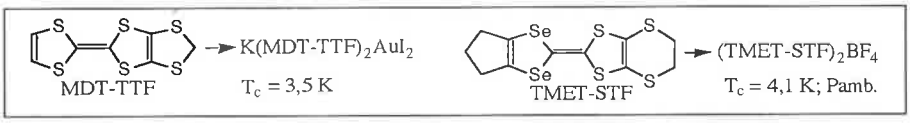



*Figure 8 - Supraconducteurs quasi-2D respectivement basés sur le MDT-TTF [26] et le TMET-STF [27].*

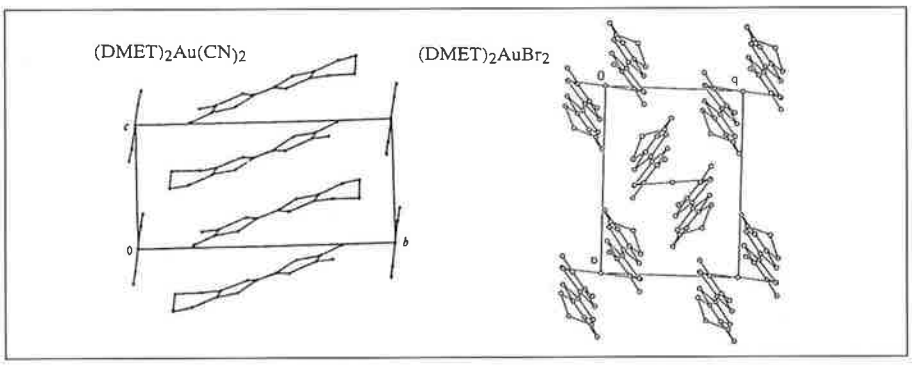



*Figure 9 - Arrangements structuraux de type β et κ dans les supraconducteurs : $(DMET)_2Au(CN)_2$ [23] et $(DMET)_2AuBr_2$ [22] respectivement.*

entre elles par un ou plusieurs liens espaceurs.

## TTF polychalcogénés

### *Famille des TTF hybrides*

Depuis la découverte des supraconducteurs 1D et 2D basés sur les molécules de TMTSF et de BEDT-TTF respectivement, les TTF hybrides non centrosymétriques furent les premiers à être étudiés. A l'heure actuelle, un grand nombre de ces composés ont été préparés. Quelques-uns sont donnés comme exemples (*figure 7*).

Récemment (1990-2000), plusieurs de ces molécules, à l'image du DMET, MDT-TTF [26] et du TMET-STF [27], ont conduit à de nouveaux sels supraconducteurs comme cela est indiqué au *tableau V* et à la *figure 8*.

Il convient de noter, ici, que le sel quasi-2D $DMET_2AuBr_2$, qui cristallise dans une structure de type κ [22], présente une valeur de $T_c$ plus élevée (1,9 K) que celle (0,86 K) observée pour le sel $DMET_2Au(CN)_2$, également quasi-2D, mais qui cristallise dans une structure de type β [23] (*figure 9*) où les interactions bidimensionnelles sont moins intenses.

La synthèse de molécules dissymétriquement substituées, telles que le TMET-STF pris comme exemple (*figure 10*), est délicate par son caractère multi-étape, son faible rendement dans la dernière étape et par la nécessité d'employer $H_2Se$, un réactif très dangereux.

Comme nous l'avons déjà indiqué (*figure 8*), un supraconducteur ($T_c$ = 4,1 K) à pression ambiante inté-

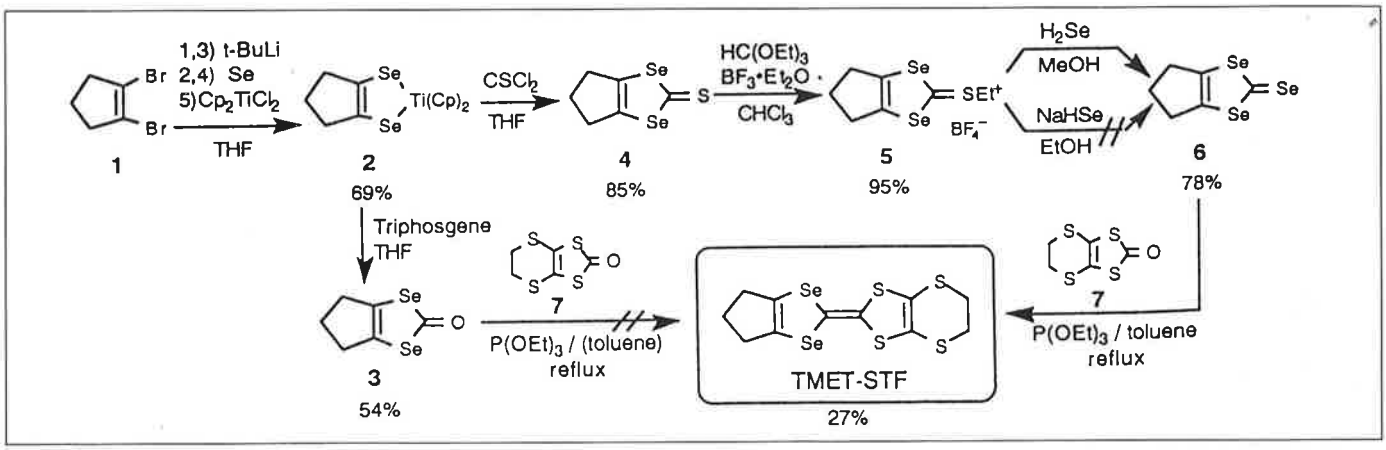



*Figure 10 - Synthèse multiétape d'un donneur hybride : TMET-STF [27].*

ressant : $(TMET\text{-}STF)_2BF_4$, a été obtenu en 1997 par Kato et collaborateurs [27] à partir du TMET-STF, un hybride de BEDT-TTF et de HMTSF (*figure 11*). La maille élémentaire contient deux molécules de donneur cristallographiquement indépendantes (A, B) associées à deux feuillets conducteurs A et B (*figure 12*). Ces deux feuillets présentent des interactions intra- et interempilements d'intensité différentes, ce qui conduit à un système de deux bandes, associé dans le cristal, aux feuillets conducteurs A et B quasi-2D et quasi-1D respectivement. Parmi l'ensemble des supraconducteurs isolés jusque-là, un tel résultat n'avait jamais encore été observé.

A noter que les molécules centrosymétriques polychalcogénées séléniées de type TTF, telles que le BETS et le BEST, sont encore très utilisées. Elles ont donné différents supraconducteurs 2D présentant des températures critiques situées entre 6 et 8 K (*figure 13*).

Très récemment, Rovira et collaborateurs [29] ont obtenu le sel quasi-2D $\theta$-$(BET\text{-}TTF)_3Br.3H_2O$ décrit comme un nouveau supraconducteur à $T_c = 2$ K (*figure 14*).

### Famille des TTF à système π-conjugué étendu

Beaucoup de ces molécules à système π-conjugué étendu ont déjà été synthétisées. Le système π-conjugué peut lier deux demi TTF ou deux TTF mais peut également être ajouté à la périphérie de l'unité TTF (*figure 15*).

Même si ce type de donneur d'électron n'a pas encore conduit à de nouveaux sels supraconducteurs, un grand nombre de sels ont été isolés jusqu'ici. Les bis-TTF condensés tels que le BDT-TTP et son dérivé vinylogue le DTEDT [30] (*schéma 4*), qui a mené à de nombreux sels 2D métalliques jusqu'en-dessous de la température de

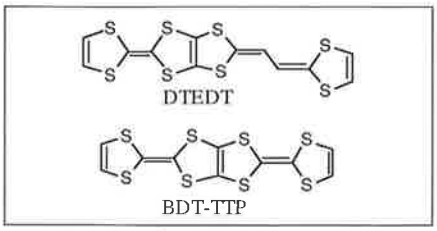



*Schéma 4.*

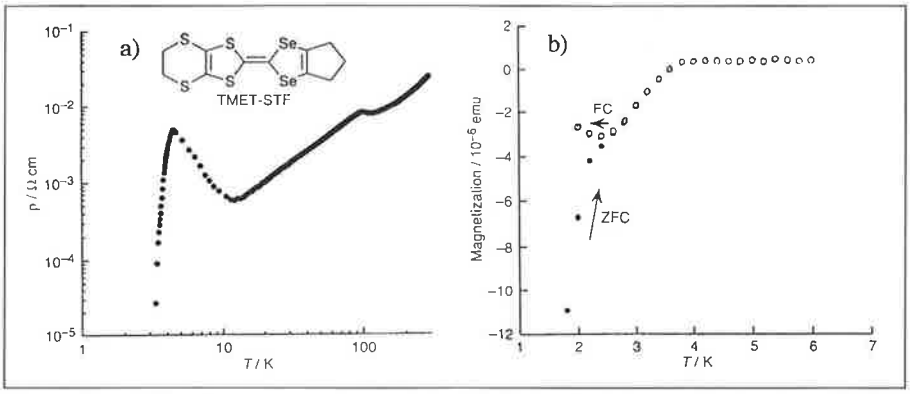



*Figure 11 - a) Dépendance en température de la résistivité et b) de la magnétisation du sel $(TMET\text{-}STF)_2BF_4$ [27].*

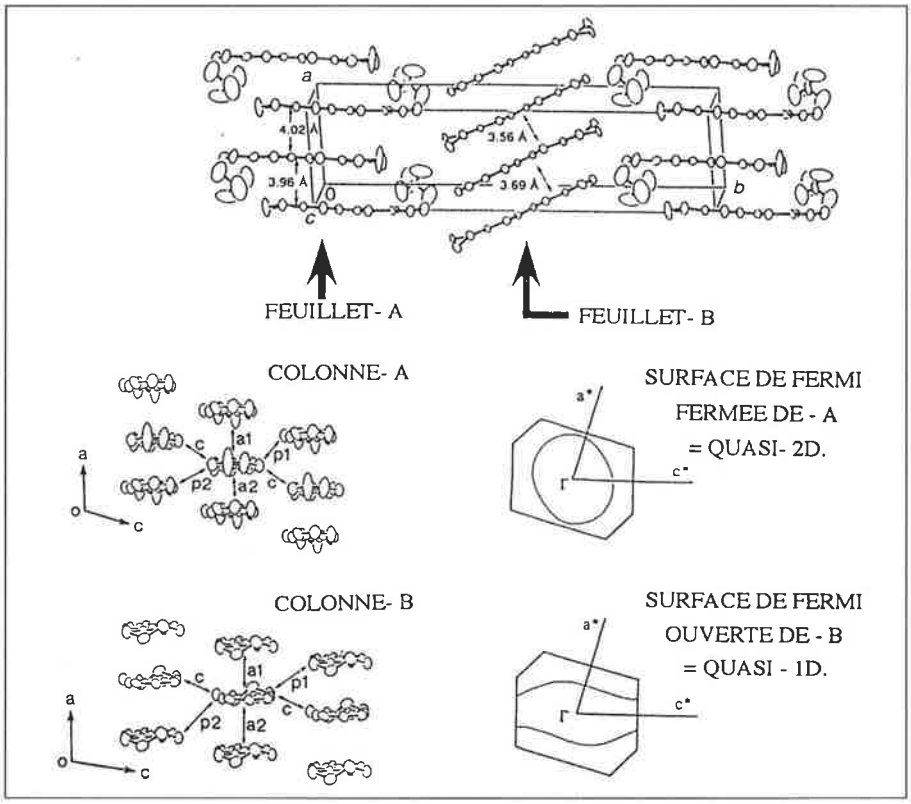



*Figure 12 - Structure du sel $(TMET\text{-}STF)_2BF_4$ : feuillets conducteurs respectivement quasi-1D (feuillets B) et quasi-2D (feuillets A) et surfaces de Fermi* calculées correspondantes.*

* La surface de Fermi d'un métal est une surface d'isoénergie qui délimite, dans l'espace réciproque, les niveaux d'énergie occupés et vacants de la bande de conduction. Elle est déterminée soit expérimentalement soit par des calculs théoriques à T = 0 K.

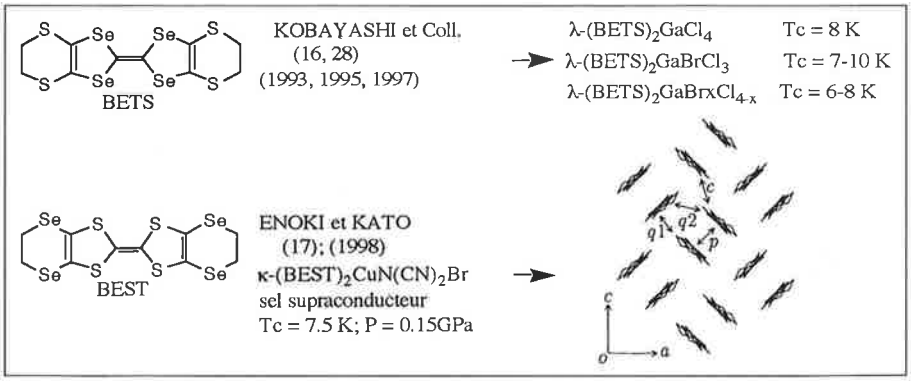



*Figure 13 - Exemples de supraconducteurs quasi-2D ($T_c$ = 2-8 K) basés sur les molécules polychalcogénées symétriques : BETS [16, 28] et BEST [17].*

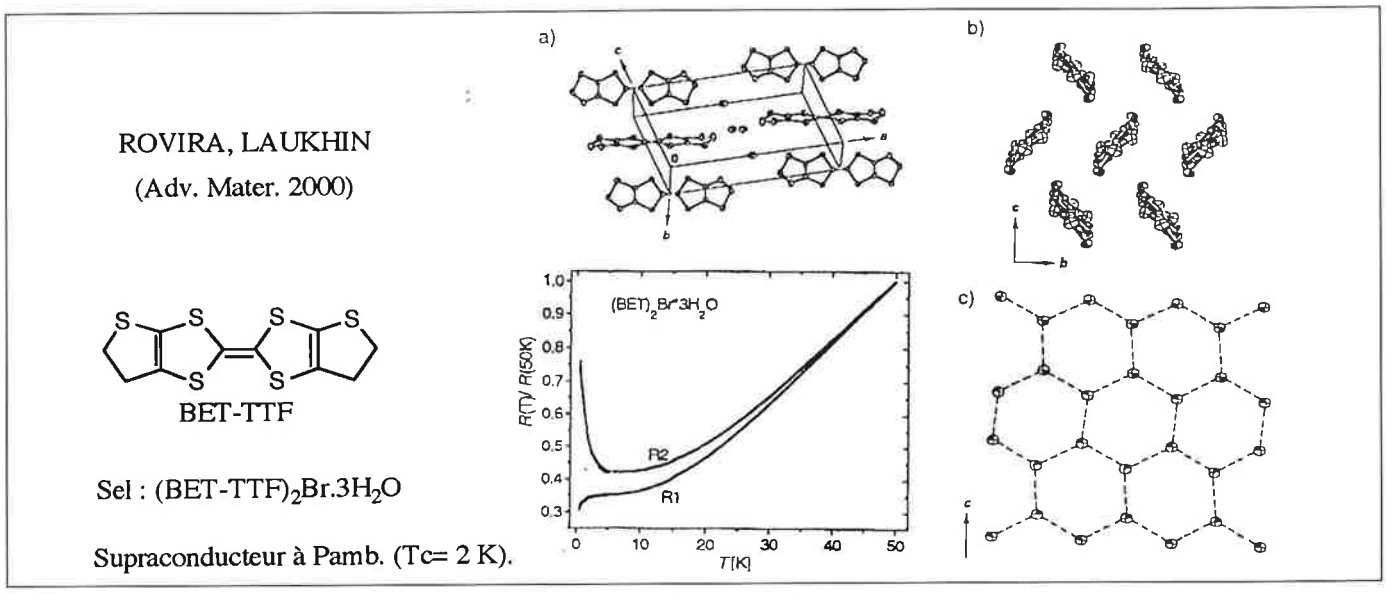



*Figure 14 - Dépendance en température de la résistivité et structure cristalline du sel θ-(BET-TTF)$_2$Br.3H$_2$O : a, b) : agencement des cations organiques à l'intérieur des feuillets des donneurs ; c) : arrangement à l'intérieur d'un feuillet d'anions [29].*

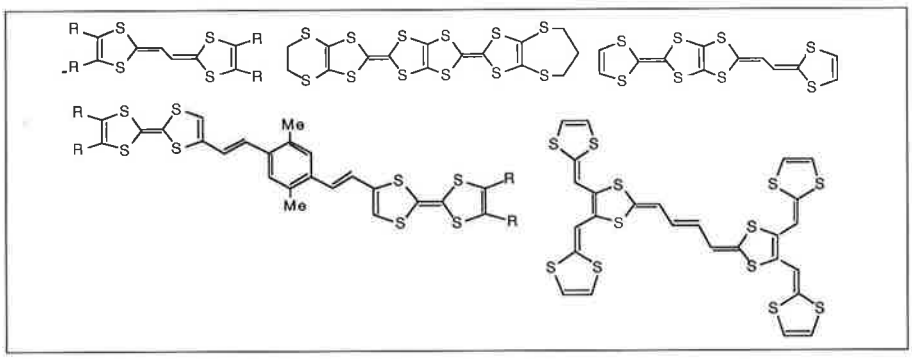


*Figure 15 - Exemples de molécules de « TTF polychalcogénés à système π-conjugué étendu ».*

**Tableau VI** - Composition et conductivité électrique d'une série de sels métalliques issus du DTEDT.

| Nature de l'anion | Composition x du sel DTEDT-A$_x$ | Conductivité électrique (S/cm) | Comportement en température |
|---|---|---|---|
| $ClO_4$ | x= 0,67(Cl) | 830 | métallique |
| $BF_4$ | ------ | 540 | métallique |
| $ReO_4$ | 0,39(Re) | 900 | métallique ≥ 1,4 K |
| $GaCl_4$ | 0,48(Ga) | 50 | métallique ≥ 1,4 K |
| $PF_6$ | 0,39(P) | 170 | métallique ≥ 4,2 K |
| $AsF_6$ | 0,54(As) | 90 | métallique ≥ 1,4 K |
| $SbF_6$ | 0,57(Sb). 0,33 | 80 | métallique ≥ 1,4 K |
| $I_3$ | 0,34(I) | 670 | métallique ≥ 1,4 K |
| $Au(CN)_2$ | 0,39(Au). 0,4 | 15 | $T_c$ = 4 K |

l'hélium liquide (*tableau VI*), sont particulièrement intéressants.

En outre, le sel DTEDT[Au(CN)$_2$]$_{0,4}$, qui présente une forte tendance à former des empilements 2D (*figure 16*) confirmés par une grande largeur de raie et une surface de Fermi calculée fermée (*figure 17*), a été trouvé supraconducteur à $T_c$ = 4 K [30].

## TTF fonctionnalisés

De nombreuses molécules fonctionnalisées contenant des substituants tels que des groupes hydroxy, amino, amido, thioamido, capables d'induire des liaisons hydrogènes intermoléculaires et par conséquent augmenter la dimensionnalité des sels résultants, ont déjà été préparées (*figure 18*).

Malheureusement, aucune de ces molécules n'a pu être encore convertie en sel supraconducteur. Cependant, plusieurs d'entre elles ont été trouvées quasi-2D grâce à un réseau de liaisons

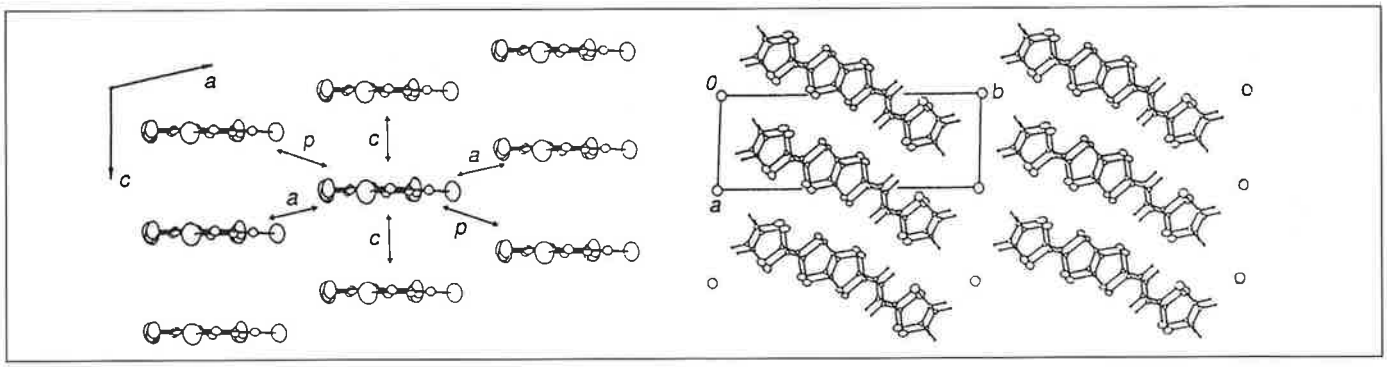



*Figure 16 - Structure quasi-2D du sel de type β-(DTEDT)[Au(CN)$_2$]$_{0,4}$.*

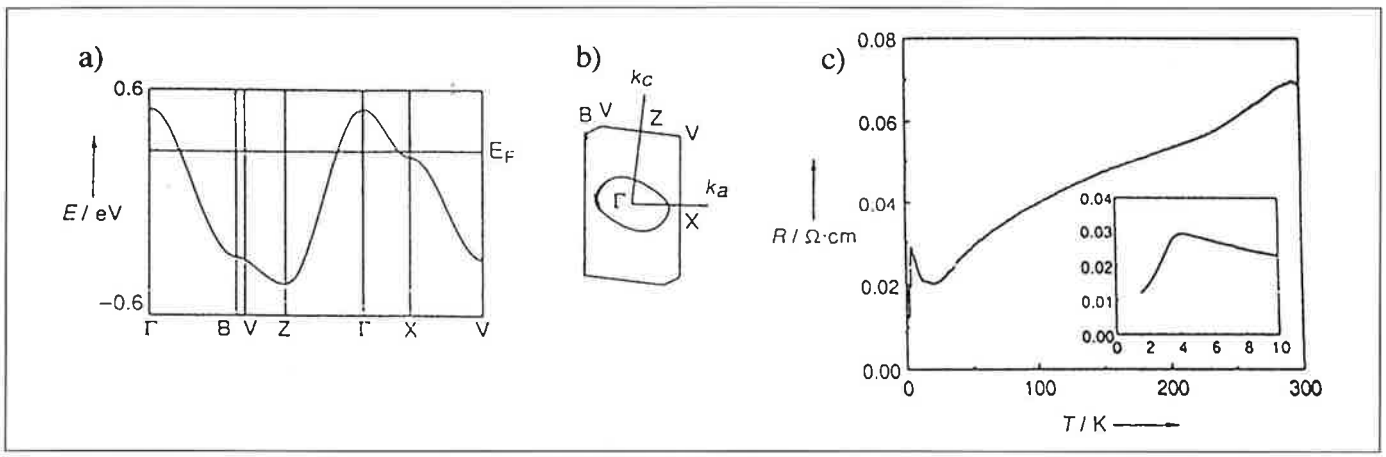



*Figure 17 - a) Énergie de la structure de bande ; b) Surface de Fermi calculée fermée ; c) Dépendance en température de la résistivité de DTEDT[Au(CN)$_2$]$_{0,4}$ [30].*

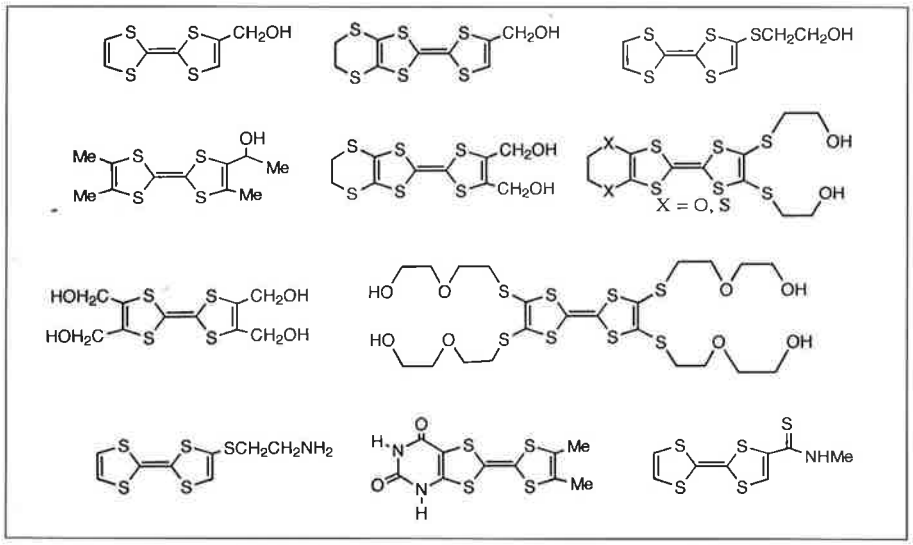



*Figure 18 - Exemples de TTF fonctionnalisés synthétisés potentiellement capables d'induire un réseau de liaisons hydrogène.*

hydrogène effectif (-O-H...Br...H-O-). Ceci est illustré (*figure 19*) par le sel de stœchiométrie 1:1, DMDTEHTTF-Br [31], semi-conducteur ($\sigma = 5.10^{-4}$ S.cm$^{-1}$) pour des raisons électroniques.

En dépit de l'absence de supraconducteurs dans cette famille de molécules, leur capacité à générer des liens hydrogène leur conserve un intérêt. Ceci en partie parce que plusieurs exemples de sels de BEDT-TTF contenant des molécules d'eau, à l'origine de liens hydrogène assez forts, ont été trouvés supraconducteurs. Ceci est clairement illustré par les sels suivants étudiés par Mori et Inokuchi : (BEDT-TTF)$_3$Cl$_2$.2H$_2$O [32] et Day et collaborateurs : (BEDT-TTF)$_4$H$_2$O.Fe(C$_2$O$_4$)$_3$.C$_6$H$_5$N [33] supraconducteurs à $T_c$ = 2 et 7 K respectivement.

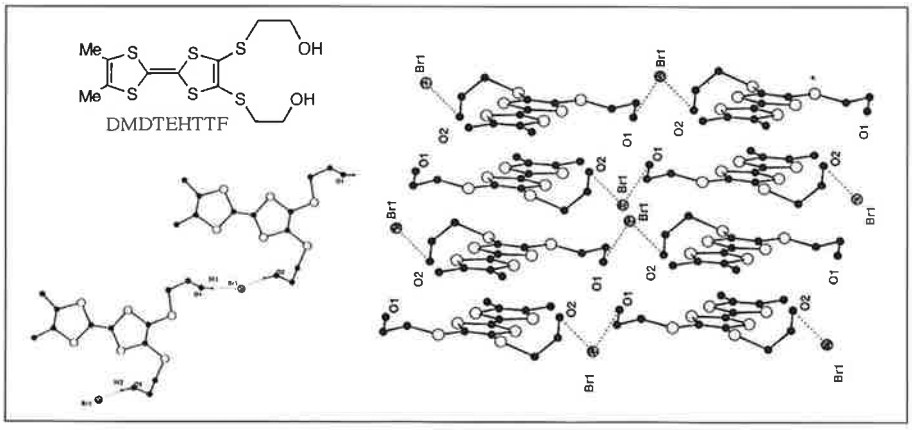



*Figure 19 - Structure quasi-2D du sel semiconducteur 1:1 (DMDTEHTTF-Br) : vue du réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires via les anions bromures [31].*

## TTF dimériques et oligomériques

Les TTF dimériques et oligomériques sont des composés dans lesquels deux ou plusieurs unités TTF sont liées entre elles par un ou plusieurs groupes espaceurs (*figure 20*) [25] ce qui, en particulier, pourrait être à l'origine d'une dimensionnalité accrue des sels correspondants.

Malheureusement, jusqu'à présent, aucun sel supraconducteur n'a été découvert dans cette série de composés. Néanmoins, des résultats encourageants ont été obtenus avec des TTF condensés contenant l'unité tétrathiapentalène (TTP). Deux sels bidimensionnels, respectivement basés sur le BDT-TTP et le EDDH-TTP, ont été effectivement trouvés métalliques sur une très large gamme de températures (*figure 21*). Le premier exemple est donné par le sel quasi-2D (BDT-TTP)$_2$SbF$_6$ trouvé métallique jusqu'à 0,6 K par Misaki et collaborateurs en 1994 [34]. Le second concerne le composé (EDDH-TTP)$_2$AuI$_2$ qui présente une phase $\chi$-2D et a été trouvé métallique de 300 K à 4,2 K par Yamada et collaborateurs en 1996 [35]. Ces résultats prometteurs sont une bonne raison pour continuer l'étude d'autres sels basés sur ce type de molécules pour espérer y découvrir de nouveaux supraconducteurs intéressants.

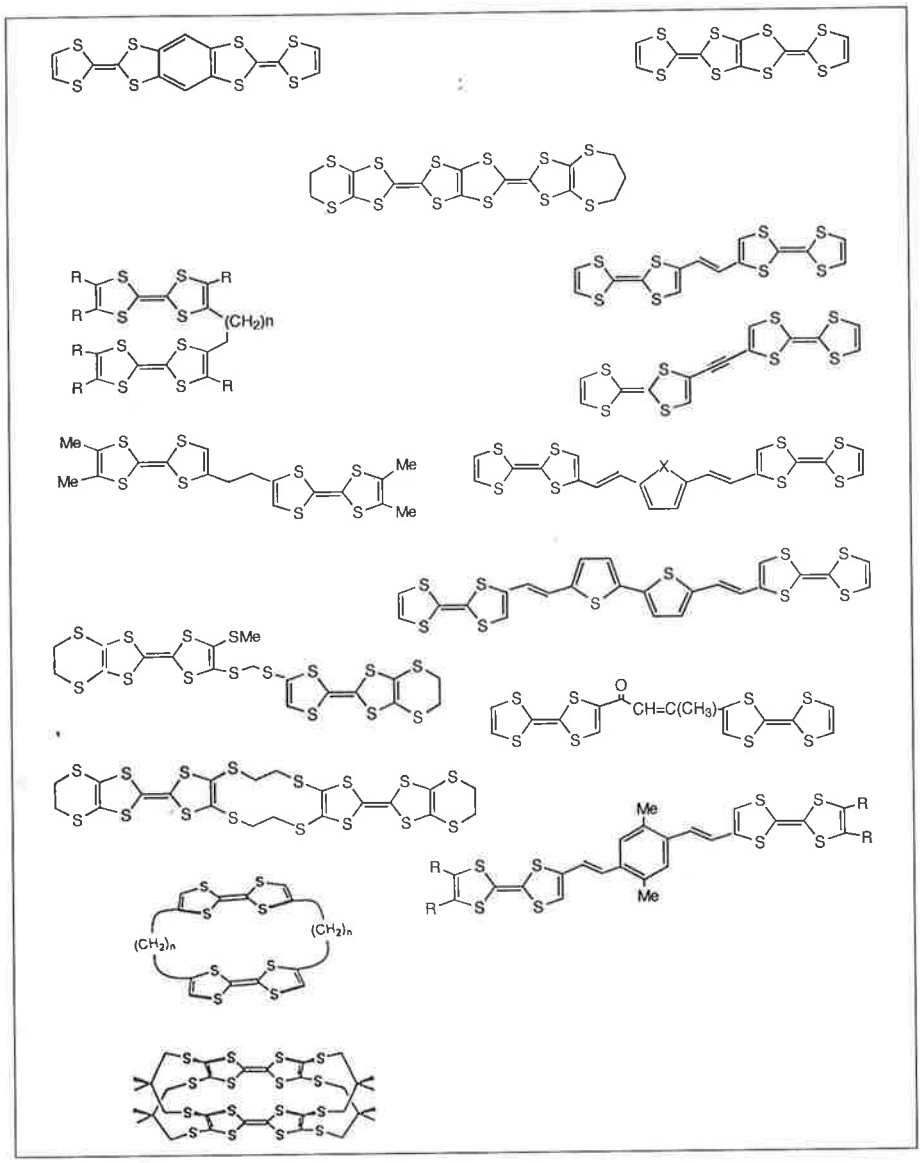


*Figure 20 - Exemples de TTF dimériques, oligomériques et à noyaux condensés synthétisés [25].*

## Conclusion

Aujourd'hui, parmi les trois directions de recherche développées par les chimistes dans le but d'obtenir des molécules capables d'induire des interactions multidirectionnelles dans les sels résultants pour les rendre supraconducteurs à $T_c$ aussi élevée que possible, des résultats inégaux ont été observés.

Jusqu'à maintenant, les meilleurs résultats ont indubitablement été obtenus avec des molécules polychalcogénées de type **A** (familles **1** et **2**) qui ont effectivement donné plusieurs sels quasi-2D supraconducteurs pour des $T_c$ situées entre 1 et 8 K, ce qui reste encore inférieur au record de $T_c$ (12,5 K sous 0,3 kbar) observé avec le sel : $(BEDT\text{-}TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ [14].

Quant aux deux autres directions qui impliquent des molécules de type **B** et **C** respectivement, aucun sel supraconducteur n'a jusqu'ici été découvert. Bien que des résultats prometteurs aient été obtenus, ceci permet d'espérer une meilleure issue dans le futur.

Finalement, si nous gardons comme principe directeur la relation qui tend à indiquer que dans les supraconducteurs organiques « *$T_c$ augmente avec la dimensionnalité du sel* », et si nous prenons en compte les résultats positifs obtenus jusqu'à présent avec les molécules **A**, il pourrait être intéressant, à l'avenir, de concevoir des molécules de types **I, II** et **III**, etc. (*figure* 22).

De tels composés polychalcogénés devraient en effet pouvoir permettre, grâce à leur structure « plan-carré », des empilements des donneurs organiques (**I, I, II**) et, de surcroît, des interactions intermoléculaires soufre-soufre assez fortes dans les deux autres directions de l'espace. Ce qui, pour la première fois dans un sel de type TTF, donnerait une structure quasitridimensionnelle (3D). Les anions du sel pourraient, quant à eux, prendre place dans les canaux formés par le réseau des cations organiques. Naturellement, pour atteindre des molécules telles que **I** à **III** et leurs dérivés possibles, il faudra d'abord résoudre le problème de leur synthèse et celui de leur solubilité.

## Remerciements

L'auteur tient à remercier, pour leur contribution aux progrès considérables qui ont été réalisés dans le domaine fascinant de la supraconductivité organique, l'ensemble des chimistes et des physiciens impliqués dans le sujet en France et à l'étranger. Ceci avec une mention particulière à K. Bechgaard (Copenhague) et D. Jérome (Orsay) qui furent indiscutablement les pionniers de cette recherche.

## Références

[1] Mc Coy H.N., Moore W.C., *J .Amer. Chem. Soc.*, **1911**, *33*, p. 273.
[2] Little W.A., *Sci. Am.*, **1965**, *212*, p. 21 et références citées.
[3] a) Melby L.R., *Can. J. Chem.*, **1965**, *43*, p. 1448 ; b) Epstein F.H., Etemad S., Garito A.F., Heeger A. J., *Phys. Rev.*, **1972**, *B5*, p. 952.
[4] Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V.V., Perlstein J.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1992**, *94*, p. 3372.
[5] Jerome D., Mazaud A., Ribault M.,.Bechgaard K, *J. Phys. Lett.*, **1980**, *L95*, p. 41.
[6] Bechgaard K., Jacobsen C.S., Mortensen V., Thorup J., *Solid State Commun.*, **1980**, *33*, p. 1119.
[7] Brossard L., Ribault M., Valade L., Cassoux P., *J. Phys.* (Paris), **1989**, *50*, p. 1521 et références citées.
[8] Yagubskii E.B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, *230*, p. 139.
[9] Coulon C., Delhaes P., Flandrois S., Lanier R., Bonjour E., Fabre J.M., *J. Phys.*, **1982**, *43*, p. 1059.
[10] a) Brun G., Peytavin S., Liautard B., Maurin M., Torreilles E., Fabre J.M., Giral L., *C. R. Acad. Sc.*, Paris, **1977**, *284C*, p. 211 ; b) Delhaes P., Coulon C., Amiell J., Flandrois S., Torreilles E., Fabre J.M., Giral L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1979**, *50*, p. 43.
[11] Bechgaard K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1982**, *79*, p. 1.
[12] Ishiguro T., Yamaji K., *Organic Superconductors*, Springer Verlag, **1990** (solid state sciences 88).

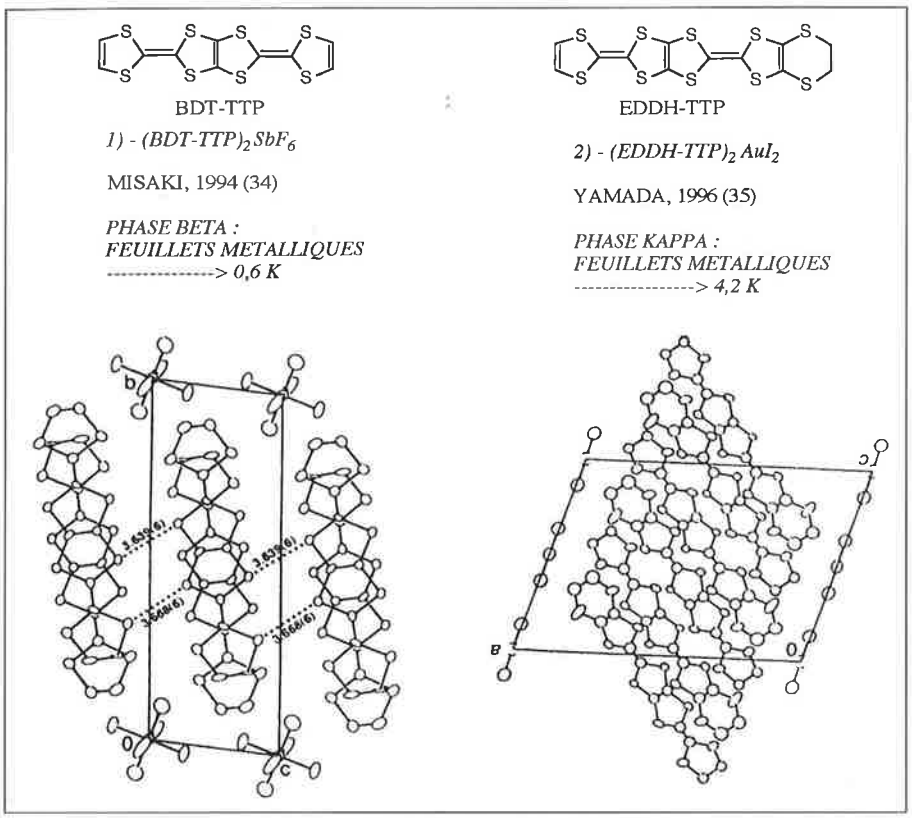



*Figure 21 - Sels métalliques jusqu'à très basse température, basés sur des dérivés TTF à noyaux condensés [34-35].*

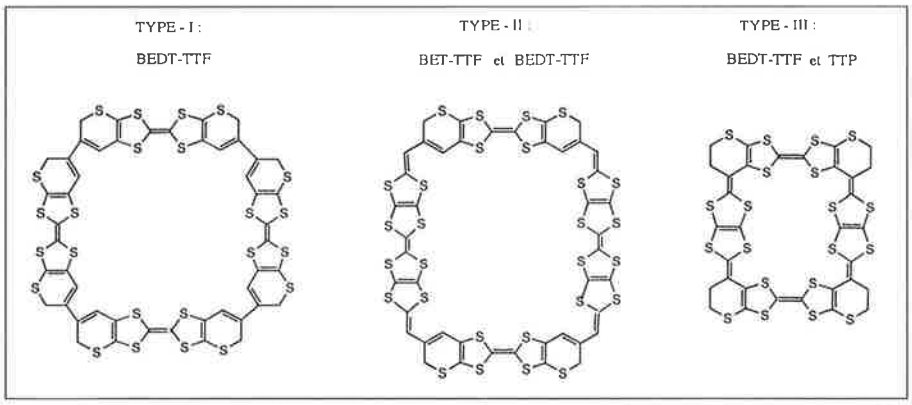



*Figure 22 - Proposition de molécules polychalcogénées présentant une forme « plan carré » susceptibles d'induire des sels de type TTF à réseau cationique quasi-3D.*


[13] Balicas L., Behnia K., Kang W., Auban-Senzier P., Canadell E., Jerome D., Ribault M., Fabre J.M., *Adv. Mter.*, **1994**, *6*, p. 762.

[14] *Organic Superconductors : Synthesis, Structure, Properties and Theory*, eds. J.M. Williams *et al.*, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, **1992**.

[15] Kahlich S., Schweitzer D., Heinen I., Song En Lan, Nuber B., Keller H.J., Winzer K., Hellberg H.W., *Solid. State. Commun.*, **1991**, *80*, p. 191.

[16] Kobayashi H., Udagawa T., Tomita H., Bun K., Naito T., Kobayashi A., *Chem. Lett.*, **1993**, p. 1559.

[17] Sakata J.I., Sato H., Misayaki A., Enoki T., Okano Y., Kato R., *Solid. State. Commun.*, **1998**, *108*, p. 377.

[18] Williams J.M., Carneiro K., *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **1985**, *29*, p. 249.

[19] Hang Wang H., Geiser U., Williams J.M. *et al.*, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, p. 247.

[20] Shibaeva P.P., Kaminski V.F., Belskii V.K., *Kristallographiya*, **1984**, p. 1089.

[21] Iqbal Z., Baughman R.H., Ramakrishna B.L., Khare S., Murthy N.S., Bornemann H.J., Morris D.E., *Science*, **1991**, *254*, p. 826.

[22] Kikuchi K., Murata K., Honda Y., Namiki T., Saito K., Kobayashi K., Ishiguro T., Ikimoto I., *J. Phys. Soc. Jap.*, **1987**, *56*, p. 2627.

[23] Kikuchi K., Kikuchi M., Namiki T., Saito K., Iemoto I., Murata K., Ishiguro T., Kobayashi K., *Chem. Lett.*, **1987**, p. 931.

[24] Bryce MR., *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, p. 1481 et références citées.

[25] Otsubo T., Aso Y., Takimiya K., *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, p. 203.

[26] Pappavassiliou G.C., Mousdis G.A., Zambounis J.S., *Synth. Metals*, **1988**, *27*, p. B379.

[27] Kato R., Yamamoto K., Okano Y., Tajima H., Sawa H., *Chem. Commun.*, **1997**, p. 947.

[28] a) Kobayashi. H, Tomita H., Naito T., Tanaka H., Kobayashi A., Saito T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, p. 1225 ; b) Kobayashi *et al.*, *Synth. Metals*, **1997**.

[29] Rovira C. et coll., *Adv. Mat.*, **2000**, *12*, p. 54.

[30] Misaki Y., Higuchi N., Fujiwara H., Yamabe T., Mori T., Mori H., Tanaka S., *Angew. Chem. Int.*, Ed. Engl., **1995**, *34*, p. 1222.

[31] a) Binet L., thèse, Montpellier (France), **1997** ; b) Legros J.P., Dahan F., Binet L., Fabre J.M., *Synth. Metals*, **1999**, *102*, p. 1632.

[32] Mori T., Inokuchi H., *Solid. State. Commun.*, **1987**, *64*, p. 335.

[33] Kurmoo M., Graham AW., Day P., Coles S.J., Hursthouse M.B., Caufield J.L., Singleton J., Pratt F.L., Hayes W., Ducasse L., Guionneau P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 12209.

[34] Mori T., Misaki Y., Fujiwara H., Yamabe T., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1994**, *67*, p. 2685 et références citées.

[35] Yamada J.I., Mishima S., Anzai H., Tamura M., Nishio Y., Kajita R., Sato T., Nishikawa H., Ikemoto I., Kikuchi K., *Chem. Commun.*, **1996**, p. 2517.