

**Titre du sujet :** « Nouveaux composés chalcogénures lamellaires synthétisés par intercalation topochimique d'éléments de transition »

**Mots clefs :** chalcogénures de métaux de transition; chimie douce; cristalochimie; microscopie électronique; compétition redox; lien structure-propriétés

**Description du sujet de thèse.**

Le domaine des composés chalcogénures connaît aujourd'hui un très vif regain d'intérêt. Dans ce contexte, l'IMN, historiquement très impliqué dans la synthèse et la caractérisation de tels matériaux, a fait le choix dans son projet d'unité de soutenir de façon très volontariste un axe transversal "chalcogénure" impliquant les équipes MIOPS et PMN. Une activité phare de cet axe est dédiée à la recherche exploratoire de composés à propriétés électroniques non-conventionnelles. Dans ce cadre, une voie de synthèse originale a été récemment découverte [1,2]. Elle consiste à faire réagir des précurseurs contenant des dimères ou trimères d'anions  $(Q_n)^{2-}$  ( $n = 2, 3$ ;  $Q = S, Se, Te$ ) avec des éléments de transition à basse température. Cette réaction d'intercalation topochimique permet de former des composés lamellaires avec réduction de l'oligomère et conservation de la topologie structurale des précurseurs. Les anions  $(Q_n)^{2-}$  jouent ici spécifiquement le rôle de centres redox. La chimie développée se distinguera donc des réactions classiques d'insertion qui s'accompagnent uniquement d'un changement de l'état d'oxydation des cations de la matrice hôte. Cette nouvelle voie de synthèse doit permettre de synthétiser un grand nombre de nouvelles phases lamellaires compte tenu du nombre important de précurseurs à structure variée à notre disposition. L'objectif de cette thèse est d'explorer ce potentiel pour former de nouveaux composés métastables aux propriétés électroniques remarquables.

**Profil.**

Le (la) candidat(e) devra avoir une formation solide en science des matériaux avec un goût prononcé pour la synthèse, la caractérisation structurale, les propriétés physiques et le lien structure-propriétés. Il (elle) devra faire preuve de précision et de soin dans la réalisation et l'interprétation des expériences. Des facilités pour l'expression orale et écrite ainsi qu'un bon relationnel seront des atouts.

**Financement.**

Contrat CNRS-Région

[1] Sasaki, S.; Driss, D.; Grange, E.; Mevellec, J.-Y.; Caldes, M. T.; Guillot-Deudon, C.; Cadars, S.; Corraze, B.; Janod, E.; Jobic, S.; et L. Cario A Topochemical Approach to Synthesize Layered Materials Based on the Redox Reactivity of Anionic Chalcogen Dimers. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57 (41), 13618–13623. <https://doi.org/10.1002/anie.201807927>.

[2] Sasaki, *et al.* Unexplored reactivity of  $(Sn)^{2-}$  oligomers with transition metals in low-temperature solid-state reactions, *Chemical Communication*, accepted **2019**.

**Direction de thèse :** Laurent Cario (IMN-PMN); [laurent.cario@cnrs-imn.fr](mailto:laurent.cario@cnrs-imn.fr); tél : 0240373988

**Co-direction :** Stephane Jobic (IMN-MIOPS); [stephane.jobic@cnrs-imn.fr](mailto:stephane.jobic@cnrs-imn.fr); tél : 0240373922

## THESIS SUBJECT

**Title :** «New layered chalcogenides synthesized by topochemical intercalation of transition metal compounds»

### **Description of the PhD Thesis.**

The field of chalcogenide compounds is now enjoying a great deal of interest. In this context, IMN, historically very involved in the synthesis and characterization of such materials, supports in a very proactive way a transverse axis "chalcogenide" involving researchers from MIOPS and PMN teams. A flagship activity of this axis is dedicated to the exploratory research of compounds with unconventional electronic properties. In this context, an original synthetic route has recently been discovered [1,2]. It consists in reacting layered precursors containing chalcogen dimers or trimers  $(Q_n)^{2-}$  ( $n = 2, 3$ ,  $Q = S, Se, Te$ ) with transition elements. This topochemical intercalation makes it possible to form lamellar compounds at low temperature ( $T < 300^\circ C.$ ) while preserving the precursor topology. The anions  $(Q_n)^{2-}$  here play the role of redox centers which differs from conventional reactions of insertion or removal of chemical element which are usually accompanied by a change of cation oxidation state only. This new synthetic route could enable the synthesis of a large number of new lamellar phases since the number of chalcogenide precursors possessing oligomers  $Q_n$  is extremely large and these compounds have various structures. The aim of this thesis is therefore to explore this large potential to form new metastable compounds with remarkable electronic properties.

[1] Sasaki, S.; Driss, D.; Grange, E.; Mevellec, J.-Y.; Caldes, M. T.; Guillot-Deudon, C.; Cadars, S.; Corraze, B.; Janod, E.; Jobic, S.; et L. Cario A Topochemical Approach to Synthesize Layered Materials Based on the Redox Reactivity of Anionic Chalcogen Dimers. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57 (41), 13618–13623. <https://doi.org/10.1002/anie.201807927>.

[2] Sasaki, *et al.* Unexplored reactivity of  $(Sn)^{2-}$  oligomers with transition metals in low-temperature solid-state reactions, *Chemical Communication* submitted **2019**.

**Director :** Laurent Cario (IMN-PMN)

**Co-director :** Stephane Jobic (IMN-MIOPS)