



Synthèse et propriétés d'hétérostructures moléculaires de type multiferroïque à base d'analogues du Bleu de Prusse

Morgane Presle

► To cite this version:

Morgane Presle. Synthèse et propriétés d'hétérostructures moléculaires de type multiferroïque à base d'analogues du Bleu de Prusse. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2011. Français. NNT : . pastel-00680566

HAL Id: pastel-00680566

<https://pastel.hal.science/pastel-00680566>

Submitted on 19 Mar 2012

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.

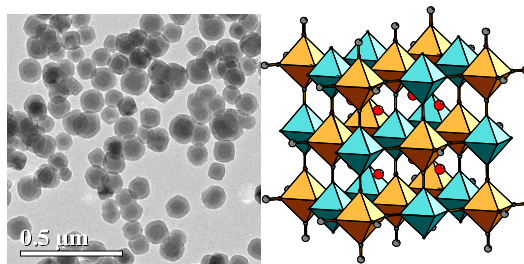
Thèse présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par

MORGANE PRESLE

**SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS D'HÉTÉROSTRUCTURES MOLÉCULAIRES DE TYPE
MULTIFERROÏQUE À BASE D'ANALOGUES DU BLEU DE PRUSSE**



Thèse soutenue le 9 décembre 2011 devant le jury composé de :

Talal MALLAH
Joulia LARIONOVA
Pierre RABU
Sébastien PILLET
Thierry GACOIN
Isabelle MAURIN
Jean-Pierre BOILOT

ICMMO, Orsay
ICGM, Montpellier
IPCMS, Strasbourg
LCRMM, Nancy
LPMC, Palaiseau
LPMC, Palaiseau
LPMC, Palaiseau

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directrice de thèse
Co-encadrant

Thèse présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Spécialité : Chimie des matériaux

Par

MORGANE PRESLE

**SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS D'HÉTÉROSTRUCTURES MOLÉCULAIRES DE TYPE
MULTIFERROÏQUE À BASE D'ANALOGUES DU BLEU DE PRUSSE**

Thèse soutenue le 9 décembre 2011 devant le jury composé de :

Talal MALLAH
Joulia LARIONOVA
Pierre RABU
Sébastien PILLET
Thierry GACOIN
Isabelle MAURIN
Jean-Pierre BOILOT

ICMMO, Orsay
ICGM, Montpellier
IPCMS, Strasbourg
LCRMM, Nancy
LPMC, Palaiseau
LPMC, Palaiseau
LPMC, Palaiseau

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directrice de thèse
Co-encadrant

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'École Polytechnique. Je remercie François OZANAM, directeur du laboratoire de m'y avoir accueillie dès février 2008 pour mon stage de master 2. La force de ce laboratoire est sans aucun doute sa pluridisciplinarité qui favorise les échanges scientifiques entre les membres des différents groupes. Que l'on soit davantage chimiste ou physicien dans l'âme, on ne repart jamais de PMC sans avoir élargi ses connaissances dans l'un ou l'autre domaine qui sont communs à la Science des Matériaux.

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir évalué mon travail de thèse et pour m'avoir accordé le titre de Docteur. Merci à Talal MALLAH de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Merci à Joulia LARIONOVA et à Pierre RABU d'avoir accepté de rapporter le manuscrit. Enfin, merci à Sébastien PILLET pour son rôle d'examineur et pour sa gentillesse, très rassurante le jour J.

J'en viens maintenant à mes trois encadrants : Isabelle MAURIN responsable de la thématique « Bleu de Prusse », Thierry GACOIN qui dirige le Groupe de Chimie du Solide et Jean-Pierre BOILOT ancien chef du Groupe. Je vous remercie pour la confiance que vous m'avez accordée en me proposant ce projet. J'ai énormément appris à vos côtés et n'ai jamais manqué d'aucun conseil du fait de votre expertise et de votre complémentarité sur les différents aspects de mon sujet de thèse : Isa pour les matériaux moléculaires, Thierry pour la chimie des colloïdes et Jean-Pierre pour la cristallographie. Quelques mots supplémentaires pour Isa : je te suis infiniment reconnaissante pour tout ce que tu m'as transmis. Merci pour ta grande disponibilité, ta gentillesse et la rigueur scientifique dont tu fais preuve. Bien moins préoccupée par augmenter ton nombre d'articles que par comprendre en profondeur les systèmes sur lesquels tu travailles, tu es une chercheuse passionnée, et pour cela il a été fort agréable de travailler avec toi.

J'ai eu la chance d'interagir avec deux autres scientifiques incontournables de PMC. Merci à Fouad MAROUN de s'être intéressé et d'avoir suivi de façon globale mon sujet de thèse. Tu m'as souvent apporté de précieux conseils. Tu as secondé Isabelle lors de l'arrivée de bébé SQUID au labo et tu es souvent venu à la rescousse par la suite quand nous avions du mal à apprivoiser la « bête », à l'origine de nombreux plantages de Labview... J'ai également collaboré avec Robert CORTÈS suite à mon séminaire labo. Robert, vous m'avez beaucoup aidé pour l'analyse structurale de mes échantillons par diffraction des rayons X et je vous en remercie chaleureusement.

Au cours de cette thèse j'ai fait usage de nombreuses techniques de caractérisation à l'École Polytechnique, mais aussi dans des laboratoires externes. Pour leur aide, je tiens à remercier Mélanie POGGI de PMC, ainsi qu'Eric LARQUET et Jean-Michel GUIGNER de l'IMPMC de l'Université Pierre et Marie Curie pour l'imagerie par microscopie électronique à transmission et la cartographie chimique des particules cœur-coquille. Merci à Pierre-Eugène COULON du LSI pour son aide dans le traitement des images MET et pour avoir répondu si souvent à mes

questions. Merci à Pierrick DURAND et Sébastien PILLET pour m'avoir accueillie au LCRMM à Nancy pour les expériences de photo-cristallographie, merci pour le temps que vous m'avez accordé et l'intérêt que vous avez porté à ces expériences. Merci à Epiphane CODJOVI de m'avoir permis de réaliser les manips de réflectivité au GEMAC à l'Université de Versailles. Je remercie Dmitry CHERNYSHOV pour son aide et ses conseils lors des expériences de diffraction des rayons X réalisées sur la ligne BM1a du synchrotron ESRF. Enfin merci à Éric RIVIÈRE pour les mesures de photo-magnétisme effectuées à l'ICMMO à l'Université Paris-Sud 11.

Merci à la petite équipe SQUID : Sébastien pour le temps que tu passes pour les commandes d'hélium, le remplissage des bombonnes d'azote et pour ton aide lors des pleins. Merci également pour les manips de RMN effectuées au cours de mon stage de M2. Merci Charlotte pour ton ingéniosité en matière de logiciels et tes petits coups de pouce occasionnels. Thank you Lili for some experiments that we carried out together, and good luck with Prussian Blue analogues! Je vous souhaite à toutes les deux une très belle réussite dans vos thèses. Un énorme merci à Joseph LEMAINQUE qui a participé à l'obtention de certains résultats de ce travail de thèse. Tu as été un excellent stagiaire et j'espère que tu iras jusqu'au bout, peut-être à PMC d'ailleurs !

Merci à tout le personnel ITA de PMC qui facilite beaucoup le travail des chercheurs aussi bien du point de vue administratif et logistique que du point de vue des manips (problèmes électriques, informatiques ou mécaniques). Merci particulièrement Patrice DELAROQUE et Anne-Marie HERNECQ pour leur contribution à la très bonne ambiance qui règne au laboratoire.

J'ai eu le plaisir de partager deux bureaux au cours de ma thèse. Le premier bureau en face de la salle café avec Seb, Binh et Georges, que j'ai ensuite quitté pour migrer vers un bureau plus calme, auprès de Catherine et Matteo. Merci à vous tous pour votre charmante compagnie.

Ces presque 4 années au sein du laboratoire resteront inoubliables grâce à tous les thésards, stagiaires et post-docs que j'ai eu l'occasion de croiser et avec lesquels j'ai passé d'excellents moments : je pense aux entraînements et tournois de foot inter-labos, aux soirées thésards à PMC ou ailleurs, aux barbecues et pique-niques autour du lac... Si j'ai aussi bien vécu la thèse c'est surtout grâce à une super équipe d'amis : mes camarades de promo Amélie, Emmanuel, Joëlle, Magali et Nayely, et les anciens Aurèle (un merci tout spécial !), Larbi et Alexis. La période de rédaction aura forcément été intense et difficile et je remercie particulièrement Joëlle et Nayely pour leur soutien, leur écoute et leur présence durant ce super mois d'août 2011 !

Enfin je tiens à remercier mes proches. Merci à mes amis, en particulier Zita et Mickaël, qui m'ont vu évoluer durant mon parcours universitaire, avec la fameuse période « sac à dos – baskets » de la thèse ! Merci à toute ma famille, en particulier à mes parents et mes frères pour m'avoir accompagnée jusqu'à aujourd'hui. Je suis heureuse que vous ayez enfin aperçu, le jour de ma soutenance, la finalité de ces années d'étude. Et enfin, merci à Jérémy pour son enthousiasme au quotidien, son soutien et ses encouragements durant la rédaction, et aussi pour m'avoir fait prendre du recul sur ma thèse.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
Chapitre I :	
HÉTÉROSTRUCTURES PHOTO-MAGNÉTIQUES ARTIFICIELLES : ÉTAT DE L'ART ET DÉMARCHE ADOPTÉE	7
I. Matériaux photo-magnétiques : un état de l'art	8
I.1. Modification de l'anisotropie magnéto-cristalline sous éclaircissement	9
I.2. Modification de la force des interactions magnétiques sous éclaircissement	10
I.3. Modification de la densité de spins sous éclaircissement	13
II. Hétérostructures photo-magnétiques associant un composé piézomagnétique et un composé photo-strictif	16
II.1. Analogie avec les hétérostructures multiferroïques artificielles	16
II.1.1. Pré-requis pour un couplage efficace	17
II.1.2. Choix de l'architecture	18
II.2. Quels composés photo-strictif et piézomagnétique associer ?	20
II.2.1. Choix de la phase photo-strictive (PS)	21
II.2.2. Choix de la phase magnétique (PM)	25
II.3. Étude de deux configurations cœur-coquille : PS@PM et PM@PS	28
III. Démarche adoptée dans le cadre de ce travail	29
Chapitre II :	
CROISSANCE DE PARTICULES CŒUR-COQUILLE DE TYPE PHOTO-STRICTIF@PIÉZOMAGNÉTIQUE	33
I. Synthèse des particules primaires de composition $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PS)	34
I.1. Optimisation du protocole de synthèse	34
I.1.1. Conditions d'obtention de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ photo-excitables	34
I.1.2. Schéma de synthèse	36
I.1.3. Taille moyenne et polydispersité	36
I.1.4. Élimination des précurseurs en excès	38
I.2. Caractérisations en termes de taille et de composition chimique	40
I.2.1. Analyse chimique	40
I.2.2. Analyses morphologique et microstructurale	45
I.3. Stabilisation de la dispersion de particules primaires	47
I.3.1. Flocculation des particules primaires par lavages à l'eau	47
I.3.2. Origine de la flocculation : une solubilité des groupements $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de surface	50
I.3.3. Influence du pH sur la charge de surface	52
II. Croissance d'une coquille de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (PM)	54
II.1. Détermination des conditions permettant d'éviter la nucléation homogène de particules de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$	54
II.1.1. Notions de nucléation et de croissance	54
II.1.2. Étude de la reprise de croissance : protocole expérimental	55

II.1.3. Suivi de la reprise de croissance par granulométrie laser	56
II.1.4. Estimation de la barrière de nucléation hétérogène	59
II.2. Croissance d'une coquille de RbNiCr d'épaisseur contrôlée	61
II.2.1. Schéma de synthèse	62
II.2.2. Estimation de l'épaisseur de coquille	62
II.2.3. Caractérisation des particules cœur-coquille en terme de composition chimique	65
II.2.4. Rendement de l'étape de reprise de croissance	70
III. Conclusion	71

Chapitre III :

CROISSANCE DE PARTICULES CŒUR-COQUILLE DE TYPE PIÉZOMAGNÉTIQUE@PHOTO-STRICTIF	73
I. Élaboration des particules primaires de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (PM)	74
I.1. Synthèse en deux étapes pour obtenir une faible polydispersité en taille	74
I.2. Caractérisations physico-chimiques	76
I.2.1. Analyse élémentaire	76
I.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	76
I.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	77
I.2.4. Propriétés magnétiques	79
I.3. Lavage des particules primaires par une solution d'ions ferricyanures	81
II. Croissance d'une coquille de $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (PS)	83
II.1. Étape de reprise de croissance	83
II.1.1. Protocole expérimental	83
II.1.2. Caractérisation des échantillons après reprise de croissance	84
II.2. Choix des paramètres de synthèse et analyse des résultats	91
III. Conclusion	95

Chapitre IV :

PROPRIÉTÉS DE PHOTO-STRICTION DE RbCoFe ET EXPANSION THERMIQUE	99
I. Propriétés de photo-striction de l'échantillon RbCoFe	100
I.1. Photo-commutation sous lumière	100
I.1.1. Suivi de la photo-excitation	100
I.1.2. Amplitude des effets de photo-striction	103
I.2. Relaxation de la phase photo-excitée	104
I.3. Test de photo-commutation sur l'échantillon $\text{RbCoFe@RbNiCr}_{25}$	107
II. Expansion thermique des phases RbCoFe et RbNiCr	107
II.1. Comparaison entre les composés de référence et l'échantillon cœur-coquille	108
II.1.1. Composés de référence RbCoFe et CsNiCr	108
II.1.2. Échantillon cœur-coquille $\text{RbCoFe@RbNiCr}_{25}$	109
II.2. Anomalie du paramètre de maille entre 200 et 300 K	110
II.2.1. Une hystérésis à caractère cinétique	110
II.2.2. Analyses structurales par la méthode de Rietveld	112
III. Conclusion	117

Chapitre V :

HÉTÉROSTRUCTURES CŒUR/COQUILLE : CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE ET PROPRIÉTÉS PHOTO-MAGNÉTIQUES 119

I. Caractérisation de l'interface cœur/coquille 120

I.1. Étude du mode de croissance pour le système PS@PM 120

I.1.1. Direction de croissance et hétéro-épitaxie 120

I.1.2. Une coquille en épitaxie relaxée ? 125

I.1.3. Caractère polycristallin de la coquille 126

I.2. Présence d'un gradient de composition chimique à l'interface 131

I.2.1. Analyse des données magnétiques après croissance 132

I.2.2. Évolution dans le temps 133

II. Propriétés de commutation sous lumière des échantillons RbCoFe et RbCoFe@RbNiCr₂₅ 137

II.1. Propriétés photo-magnétiques des particules de RbCoFe 137

II.1.1. Expériences d'irradiation 137

II.1.2. Caractérisation de l'état métastable 139

II.2. Propriétés photo-magnétiques de l'échantillon RbCoFe@RbNiCr₂₅ 142

II.2.1. Expériences d'irradiation 142

II.2.2. Caractérisation de l'état métastable 143

II.2.3. Analyse et discussion des résultats 148

III. Conclusion 150

Conclusion générale 153

Annexe A.1 :

CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES 157

I. Compositions chimiques 157

II. Préparation des échantillons pour l'imagerie par microscopie électronique 158

III. Mesures de photo-cristallographie 158

IV. Mesures de réflectivité 159

V. Analyse structurale en température par diffraction des rayons X 160

Annexe A.2 :

DONNÉES COMPLÉMENTAIRES 165

I. Spectres infrarouge des échantillons cœur-coquille RbCoFe@RbNiCr 165

II. Imagerie par microscopie électronique en transmission des échantillons cœur-coquille décrits dans le chapitre III 166

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis quelques dizaines d'années, le contrôle optique des propriétés physiques d'un matériau suscite l'intérêt des scientifiques pour des enjeux aussi bien fondamentaux (accès à des états hors équilibre) qu'appliqués (mémoires, commutateurs optiques ...).^[1-4] Pour un nombre encore restreint de composés, une irradiation lumineuse peut générer des excitations électroniques qui vont alors se piéger^[5] ou s'étendre de manière collective^[6] et ultra-rapide^[7] à l'intérieur du solide, donnant lieu à de nouvelles phases qui peuvent être transitoires ou à longue durée de vie. Ce phénomène, qualifié de transition de phase photo-induite, n'est pas spécifique à une classe de composés mais a été observé à la fois dans des matériaux moléculaires, des oxydes de métaux de transition, ou des semi-conducteurs. Les mécanismes microscopiques responsables des effets photo-induits sont alors différents. Néanmoins, pour que la phase métastable créée sous lumière présente un temps de vie conséquent, les excitations électroniques générées optiquement doivent s'accompagner d'une relaxation structurale locale, créant ainsi une barrière d'énergie qui stabilise l'état photo-excité.^[8] La faible compacité des réseaux moléculaires auxquels nous nous intéressons par la suite permet tout particulièrement les grandes variations de volume associées à ce type de transition.

Les transitions de phase induites sous éclaircissement s'accompagnent généralement de modifications importantes de propriétés macroscopiques. On peut citer en exemple le photochromisme des solides à conversion de spin,^[5, 9] les transitions para-ferroélectrique ou isolant-métal associées à une distorsion de Peierls dans les sels de TTF (tétrathiofulvalène) ...^[7, 10] Parmi ces transitions, celles qui conduisent à un changement des propriétés magnétiques ont retenu une attention particulière pour des applications en opto-électronique et dans le domaine du stockage de l'information.^[11] Les premières études relatives aux transformations photo-magnétiques de longue durée de vie dans les solides moléculaires datent de 1984. Elles étaient alors restreintes au domaine des basses températures, typiquement au-dessous de 50 K, via l'effet LIESST (*Light-Induced Excited Spin State Trapping*), c'est-à-dire le piégeage d'états excités de moment de spin différent sous irradiation lumineuse.^[5] Les archétypes de ces systèmes dits à transition de spin sont des complexes mononucléaires d'éléments de terminaison électronique comprise entre d^4 et d^7 (par exemple à base d'ions Fe^{2+} en champ de ligand octaédrique), pour lesquels les configurations haut spin (HS) et bas spin (BS) sont proches en énergie. Une transition entre états HS et BS peut alors intervenir sous excitation lumineuse, mais également par le biais d'une variation de température, de pression, ou par application d'un champ magnétique.^[12] L'intérêt de ces composés porte toutefois plus sur leurs propriétés optiques que magnétiques car la commutation intervient généralement entre un état dia- et un état

paramagnétique. Dans les années 90, l'observation d'une transition dia $\rightarrow$ ferrimagnétique photo-induite dans des hexacyanoferrates de cobalt de structure dérivée du Bleu de Prusse^[1] a insufflé un regain d'intérêt pour ce domaine de recherche. La transition de spin est alors associée à un transfert d'électron induit optiquement entre deux centres Co et Fe adjacents. Depuis, divers autres effets photo-magnétiques ont été mis en évidence dans ces polycyanométallates, comme une désaimantation^[13] ou une inversion de pôle magnétique sous lumière.^[14] Toutefois, ces effets se manifestent encore loin de la température ambiante, typiquement au-dessous de 50 K.

L'axe de recherche original que nous avons développé dans le cadre de ce travail de thèse vise à la réalisation et l'étude d'hétérostructures moléculaires photo-magnétiques dans des gammes de température susceptibles d'applications. L'approche proposée consistait à élaborer des hétérostructures de type multiferroïque constituées de deux phases, l'une piézomagnétique (dont les propriétés magnétiques changent sous application d'une pression) et l'autre photo-strictive (c'est-à-dire qui se déforme sous irradiation lumineuse). L'idée était d'exploiter le couplage, d'origine élastique, entre ces propriétés pour permettre l'observation d'effets photo-magnétiques à des températures plus élevées que celles rapportées pour les matériaux monophasés. Une représentation schématique de ce concept est donnée sur la Figure 1 pour une configuration en bicouche. La couche photo-strictive inférieure peut se dilater sous irradiation lumineuse, générant des contraintes biaxiales dans la couche magnétique supérieure. Si celle-ci présente une forte réponse piézomagnétique, son aimantation peut être modifiée, notamment au voisinage du point de Curie, allant jusqu'à un éventuel décalage de la température critique sous contrainte. Cette approche des matériaux polyfonctionnels, basée sur des effets synergiques, s'est largement inspirée de celle mise en œuvre pour les multiferroïques extrinsèques à base d'oxydes, combinant des phases piézoélectrique et magnétostrictive.^[15] La mise en évidence de ferroélectricité dans certains polycyanométallates^[16] permettrait par ailleurs une comparaison des performances de ces assemblages moléculaires avec celles des systèmes tout oxyde.

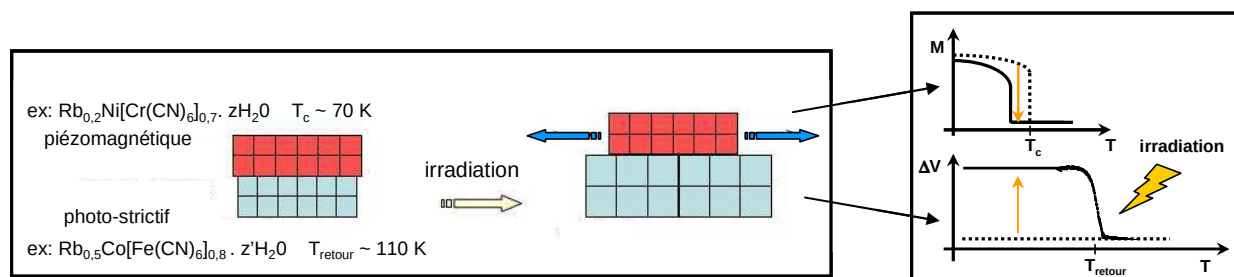


Figure 1 : Schéma de principe des effets de couplage élastique dans une hétérostructure associant un composé photo-strictif et un composé piézomagnétique, dans le cas d'une configuration en bicouche. M représente l'aimantation de la couche magnétique et ΔV le changement de volume sous éclairage pour la couche photo-active.

Les composés moléculaires analogues du Bleu de Prusse, de formule générique $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ (où A est un alcalin et M, M' des métaux de transition), apparaissent

comme particulièrement adaptés à l'élaboration de telles hétérostructures. Ce choix se justifie par l'existence de dérivés ferro- et ferrimagnétiques à relativement haute température, jusqu'à 380 K,^[17] ainsi que d'analogues isostructuraux photo-strictifs qui présentent de fortes variations de volume de maille sous illumination, jusqu'à 10% dans l'exemple des hexacyanoferrates de cobalt cité précédemment.^[18] Le fait que les composés piézomagnétique et photo-strictif possèdent la même structure cristalline devrait être favorable à la formation d'interfaces bien définies susceptibles de transférer efficacement les contraintes mécaniques d'une phase à l'autre. Il est important de coupler efficacement les deux phases pour que l'effet de magnétostriction inverse soit mesurable. Pour ce faire, il semble nécessaire de combiner hétéro-épitaxie et interface importante par rapport au volume de la phase magnétique. Plusieurs configurations répondent à ces critères : bicouches, particules dispersées dans une matrice ou structures cœur-coquille qui peuvent être considérées comme un cas particulier de matrice d'épaisseur finie. Notre choix s'est porté sur ces dernières pour des considérations pratiques. En effet, des travaux antérieurs de Catala *et al.* ont montré la possibilité d'une stabilisation « spontanée » de particules d'analogues du Bleu de Prusse synthétisées en solution aqueuse, par simple répulsion électrostatique, facilitant la reprise de croissance d'une voire de deux coquilles.^[19] A l'inverse, l'élaboration de bicouches représente un challenge plus ambitieux. A ce jour, les couches minces de ces analogues dont le dépôt est décrit dans la littérature se sont avérées très rugueuses et/ou polycristallines.^[20-23] L'obtention d'objets isolés plutôt que d'un film continu résulte probablement de la difficulté à préparer un substrat adéquat pour l'épitaxie de ces réseaux de coordination.

Il s'agissait, dans un premier temps, de démontrer la pertinence de cette stratégie. A cette fin, notre choix s'est porté sur le composé ferromagnétique, $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (abrégé en **RbNiCr**) dont la température de mise en ordre reste faible, 70 K environ.^[23] Par la suite, il pourra être intéressant de transposer ces résultats à des composés à plus haut T_C à base de vanadium ou de chrome, comme $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KV}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour lesquels un ordre ferrimagnétique intervient respectivement au-dessous de 240 K^[24] et de 376 K.^[17] Pour ce qui est de la phase photo-active, nous avons choisi de nous focaliser sur l'hexacyanoferrate de cobalt de formule $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ (**RbCoFe**), dont la synthèse est très reproductible et dont les propriétés de photo-commutation ont été largement décrites dans le matériau massif, avec notamment une forte variation du volume de maille, $\Delta V/V = + 10\%$, sous irradiation.^[18] Toutefois, la photo-striction intervient au-dessous de 110 K ;^[25] au-delà, la phase photo-excitée relaxe rapidement vers la phase thermodynamiquement stable.

Cet axe thématique a été initié au laboratoire en 2007, en se focalisant dans un premier temps sur la croissance de couches minces par adsorption séquentielle de métaux divalents et d'ions métallocyanures sur des substrats de silicium ou de verre silanisés. L'approche par voie colloïdale, avec la croissance d'hétérostructures cœur-coquille, a été abordée dans le cadre de cette thèse. Cet axe de recherche basé sur la conception d'architectures moléculaires de type

multiferroïque était alors totalement original. Depuis, les travaux de deux équipes américaines de l'Université de Floride ont mis en évidence la possibilité d'effets synergiques au sein d'hétérostructures ferromagnétique/photo-strictif à base d'analogues du Bleu de Prusse. Des effets photo-magnétiques ont ainsi été observés d'abord dans des tricouches $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}/\text{Rb}_{0,2}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$,^[23] puis dans des structures cœur-coquille impliquant des phases de composition chimique similaire.^[26] Si ces premiers travaux ont montré des variations significatives de l'aimantation sous éclaircissement, de 15 à 20%, ni la caractérisation fine de l'arrangement structural au voisinage de l'interface, ni l'étude d'un éventuel gradient de composition chimique ne sont mentionnées. Par ailleurs, ces premiers résultats ont été interprétés sur la base d'un couplage mécanique entre composés photo-strictif et piézomagnétique, mais sans preuve directe. Nous reviendrons sur l'analyse critique de ces résultats sur la base de nos propres données dans la suite du manuscrit.

L'objectif principal de ce travail était la croissance contrôlée d'hétérostructures à base d'analogues du Bleu de Prusse sous forme de cœur-coquille, avec notamment la maîtrise des conditions d'hétéro-épitaxie et de la composition chimique des phases en présence. Le second point était la mise en évidence d'un contrôle optique des propriétés magnétiques de ces hétérostructures, ainsi que la compréhension des phénomènes mis en jeu. De fait, ce mémoire s'articule en deux parties, la première est consacrée à l'élaboration de structures cœur-coquille de type **RbCoFe@RbNiCr** et **RbNiCr@RbCoFe**. La seconde fait référence aux propriétés d'expansion thermique des phases en présence. Y sont également discutés les modifications des propriétés de commutation de la phase photo-strictive au sein des hétérostructures ainsi que les effets photo-magnétiques résultant de cette association.

Le chapitre I se veut une revue synthétique des principaux matériaux photo-magnétiques. Y sont précisées les différentes classes de composés présentant des modifications de leurs propriétés magnétiques sous irradiation lumineuse, ainsi que l'origine supposée des phénomènes. Une alternative aux matériaux monophasés pour permettre l'observation de photo-magnétisme à haute température est la voie des hétérostructures artificielles. Sur la base des travaux relatifs aux composites multiferroïques tout oxyde ou polymère/oxyde associant un piézoélectrique et un magnétostrictif, nous dressons un bilan des pré-requis à satisfaire pour exacerber le couplage à l'interface et présentons une étude critique des composés à associer et des architectures les plus pertinentes.

Un schéma de synthèse pour le système **RbCoFe@RbNiCr** est proposé dans le chapitre II, partant de particules préformées de la phase photo-strictive afin de mieux maîtriser les propriétés de photo-commutation de l'hétérostructure. Y est présentée une méthodologie pour déterminer les conditions de reprise de croissance permettant de limiter la nucléation en phase homogène tout en conservant une vitesse de croissance conséquente. Le chapitre III est le pendant du précédent et s'attache à comprendre les mécanismes de croissance pour la configuration *inverse* **RbNiCr@RbCoFe**.

Le chapitre IV revient sur les propriétés de photo-striction de particules de $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, ainsi que sur l'expansion thermique des deux phases en présence. Des coefficients d'expansion thermique très différents seraient en effet préjudiciables au couplage mécanique puisque celui-ci, et donc les effets photo-magnétiques, devraient intervenir à basse température. Enfin, le chapitre V est consacré à la caractérisation de l'arrangement structural au voisinage de l'interface par le biais de mesures combinées de microscopie électronique et de diffraction des rayons X, en s'attachant à préciser le caractère épitaxial de la croissance et la nature contrainte ou relaxée de la coquille. La question d'un gradient de composition chimique associé à une interdiffusion lors de la synthèse ou par vieillissement est également soulevée. Les propriétés photo-magnétiques des hétérostructures sont discutées dans une dernière partie.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704.
- [2] T. Suzuki, T. Sakamaki, K. Tanimura, S. Koshihara, Y. Tokura, *Physical Review B* **1999**, 60, 6191.
- [3] Y. Okimoto, Y. Ogimoto, M. Matsubara, Y. Tomioka, T. Kageyama, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 1031.
- [4] M. Fiebig, D. Frohlich, T. Lottermoser, R.V. Pisarev, *Physical Review B* **2002**, 65, 224421.
- [5] S. Decurtins, P. Gutlich, C.P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chemical Physics Letters* **1984**, 105, 1.
- [6] Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, H. Takagi, *Physical Review Letters* **2000**, 84, 3181.
- [7] E. Collet, M.H. Lemee-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S.Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert, *Science* **2003**, 300, 612.
- [8] K. Nasu, H. Ping, H. Mizouchi, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2001**, 13, 693.
- [9] P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1994**, 33, 2024.
- [10] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, S. Koshihara, *Science* **2005**, 307, 86.
- [11] S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2001**, 2, 71.
- [12] P. Gutlich, H.A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* **2004**, 233, 1.
- [13] H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 1245.
- [14] S. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Applied Physics Letters* **1997**, 70, 1040.
- [15] G. Srinivasan, *Annual Review of Materials Research, Vol 40* **2010**, 40, 153.
- [16] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, K. Hashimoto, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, 3238.
- [17] S.M. Holmes, G.S. Girolami, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 5593.
- [18] V. Escax, A. Bleuzen, J.P. Itie, P. Munsch, F. Varret, M. Verdaguer, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 4763.
- [19] L. Catala, D. Brinzei, Y. Prado, A. Gloter, O. Stephan, G. Rogez, T. Mallah, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 183.
- [20] M. Pyrasch, A. Toutianoush, W.Q. Jin, J. Schnepf, B. Tieke, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 245.
- [21] J.T. Culp, J.H. Park, I.O. Benitez, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Polyhedron* **2003**, 22, 2125.
- [22] J.T. Culp, J.H. Park, I.O. Benitez, Y.D. Huh, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3431.
- [23] D.M. Pajerowski, M.J. Andrus, J.E. Gardner, E.S. Knowles, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 4058.
- [24] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* **1993**, 262, 1554.
- [25] A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *European Physical Journal B* **2000**, 14, 115.
- [26] M.F. Dumont, E.S. Knowles, A. Guet, D.M. Pajerowski, A. Gomez, S.W. Kycia, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 4295.

CHAPITRE I

HÉTÉROSTRUCTURES PHOTO-MAGNÉTIQUES ARTIFICIELLES

ÉTAT DE L'ART ET DÉMARCHE ADOPTÉE

Ce chapitre se veut une introduction au concept de photo-magnétisme. Il se limite à une revue synthétique des différents composés présentant une modification de leurs propriétés magnétiques sous irradiation lumineuse, en s'attachant à décrire plus précisément le cas des polycyanométallates de structure dérivée du Bleu de Prusse qui font l'objet de ce travail. Cet état de l'art montre que les effets photo-magnétiques dans les matériaux monophasés sont actuellement limités au domaine des basses températures. Une alternative serait la voie des hétérostructures artificielles, associant un composé photo-strictif et un composé piézomagnétique. Le couplage d'origine mécanique entre propriétés est alors un effet d'interface. Sur la base des nombreux travaux consacrés aux hétérostructures multiferroïques de type piézoélectrique/magnétostrictif, différents paramètres clés permettant d'exacerber ce couplage ont pu être identifiés. Une synthèse des résultats relatifs aux composites multiferroïques est présentée en seconde partie de chapitre. Elle nous a permis de justifier les architectures et les composés sélectionnés pour réaliser des hétérostructures photo-magnétiques pertinentes.

I. Matériaux photo-magnétiques : un état de l'art

« Photo-magnétisme » est un terme générique qui couvre l'ensemble des changements de propriétés magnétiques induits sous irradiation lumineuse. En 2003, A. Epstein dressait dans la revue « *Materials Research Bulletin* » un tableau récapitulant les principales classes de composés présentant des effets photo-magnétiques (Figure I-1).^[1] Bien que ce bilan ne soit pas exhaustif, il montre que la modification des propriétés magnétiques sous éclairage a des origines différentes suivant les matériaux mis en jeu. Elle peut être due à une simple modification de l'état de spin d'un métal de transition directement sous l'effet de l'excitation optique^[2] ou associée à un changement d'état de valence.^[3, 4] Ce phénomène dit de *conversion de spin* est le plus fréquent mais ne fait le plus souvent intervenir que des états dia- ou paramagnétiques.

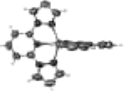
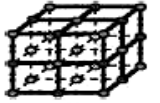
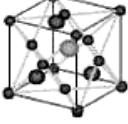
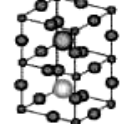
Table I: Examples of Photoinduced Magnetic Phenomena.				
Material	Structure	Refs.	Photoinduced Magnetic Phenomena and Proposed Mechanisms	Magnetic Ordering Temperature
Spin-crossover complexes (1984)		76	Photoinduced low-spin to high-spin transition in isolated molecules	Paramagnetic
Prussian blue cluster glass (1996)		41, 77	Photoinduced electron transfer in disorder-dominated spin-cluster glass	$T_i < 25$ K
Mn-doped semiconductors (1997)		45	Enhancement of interaction of dilute localized spins in a semiconductor via photogenerated charge carriers	< 30 K
Manganite $\text{Pr}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ (1997)		78	Photoinduced insulator to metal transition that is stable only when appropriate light is applied	< 25 K
Organic-based magnet $\text{Mn}(\text{TCNE})_2$ (2002)		4	Enhancement of 3D magnetism by photoinduced excitation of organic group in organic-based magnet	$T_c = 75$ K

Figure I-1 : Tableau schématique récapitulant les différentes classes de composés photo-magnétiques, l'origine supposée des phénomènes et les domaines de température impliqués, d'après A. Epstein.^[1]

Un cas plus intéressant est celui des systèmes présentant un ordre magnétique. Les changements photo-induits peuvent alors affecter :

- l'anisotropie magnétocristalline,^[5]
- les valeurs de l'aimantation, et ce de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'ils sont associés à une transition dia $\rightarrow$ ferri-magnétique,^[3]
- la température de mise en ordre du fait d'un enrichissement ou d'une dilution,^[3]

- ou encore les interactions entre moments magnétiques localisés qui peuvent être renforcées ou affaiblies par les porteurs de charge photo-générés comme dans les hétérostructures (In,Mn)As/GaSb^[6] ou les manganites de structure pérovskite.^[7]

Dans la suite, nous revenons sur la description de quelques uns de ces effets, en détaillant le cas des composés moléculaires analogues du Bleu de Prusse qui font l'objet de ce travail.

I.1. Modification de l'anisotropie magnéto-cristalline sous éclaircissement

La première publication relative à l'observation d'effets photo-magnétiques date de 1967.^[5] Teale et Temple ont étudié l'influence d'une irradiation infrarouge sur la ferrite $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,9}\text{Si}_{0,1}\text{O}_{12}$ de structure grenat. Pour ce type de composé, en cas de valence mixte $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ (ici induite par substitution aliovalente), une redistribution des ions Fe^{II} peut intervenir, modifiant l'anisotropie magnétocristalline et par là le champ d'anisotropie du matériau. Ce réarrangement peut être provoqué par application d'un champ magnétique externe, donnant lieu à des effets de traînage magnétique, et être accéléré sous irradiation infrarouge comme rapporté par Teale et Temple. C'est ce qu'illustre la Figure I-2, qui montre l'évolution temporelle du champ d'anisotropie mesuré par résonance ferromagnétique, après modification de l'orientation du champ magnétique externe, soit en l'absence de lumière soit sous irradiation infrarouge.

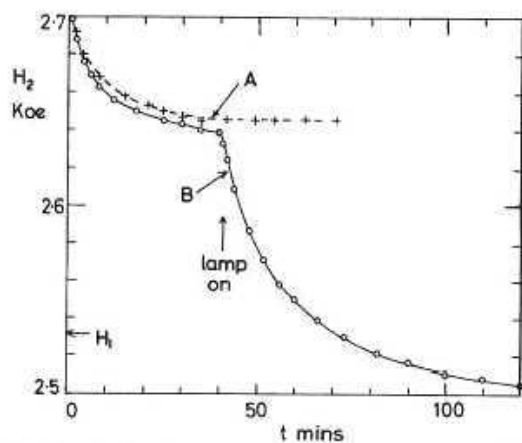


Figure I-2 : Champ de résonance ferromagnétique mesuré en fonction du temps pour un échantillon de $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,9}\text{Si}_{0,1}\text{O}_{12}$, refroidi de 300 à 20 K avec une aimantation portée par l'axe [111]. Au temps zéro, l'aimantation est retournée suivant l'axe $[1\bar{1}\bar{1}]$. Une comparaison est faite entre des expériences réalisées en l'absence d'éclaircissement (A) et sous irradiation infrarouge (B), d'après Teale *et al.*^[5]

Il est mentionné que cette redistribution des ions Fe^{II} est également susceptible de modifier la configuration des domaines magnétiques, en bloquant la propagation des parois de Bloch. De fait, à la fois le champ d'anisotropie et la perméabilité magnétique peuvent être modulés sous éclaircissement. Ces résultats ne sont pas spécifiques aux ferrites de structure grenat, mais ont également été observés dans des structures spinelle à base d'ions Fe^{II} , Co^{II} , Mn^{III} et Cu^{II} ,^[8] ainsi

que dans des chalcogénures de type $\text{Cd}_{0,985}\text{Ga}_{0,015}\text{Cr}_2\text{Se}_4$.^[9] Notons toutefois que l'amplitude des changements rapportés reste faible et dans certains cas transitoires,^[9] c'est-à-dire détectables uniquement sous irradiation permanente.

Plus récemment, des changements photo-magnétiques ont été observés dans des aimants organiques ou moléculaires tels que $\text{V}(\text{TCNE})_{x \sim 2}$ (TCNE : tétracyanoéthylène)^[10] et $\text{K}_{1,5}\text{V}^{\text{II}}_{0,77}\text{V}^{\text{III}}_{0,08}[\text{Cr}(\text{CN})_6](\text{SO}_4)_{0,16} \cdot 3,1 \text{H}_2\text{O}$.^[11] Ils ont été attribués à une modification des couplages d'échange et/ou de l'anisotropie magnétique induite par des distorsions structurales générées sous irradiation. Dans les deux cas, les effets photo-induits persistent jusqu'à des températures relativement élevées, de l'ordre de 250 K.

I.2. Modification de la force des interactions magnétiques sous éclairage

En 1997, des effets photo-magnétiques beaucoup plus significatifs ont été mis en évidence dans des manganites à magnétorésistance colossale par le groupe de Tokura,^[7] et dans des semi-conducteurs magnétiques dilués par le groupe de Koshihara.^[6]

Ainsi, Miyano *et al.* ont pu déclencher une transition isolant-métal dans un monocristal du composé $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.^[7] Dans ces manganites de structure pérovskite, une phase dite à ordre de charge associée à une mise en ordre des ions Mn^{III} et Mn^{IV} est observée pour certains taux de substitution en divalent. Cette phase à ordre de charge peut néanmoins être déstabilisée pour donner lieu à une phase ferromagnétique métallique (FM) par application de différentes perturbations, et notamment sous irradiation dans le visible/infrarouge (gamme 0,6-3,5 eV) comme mentionné dans la référence^[7]. Les auteurs expliquent ce phénomène par la génération de photo-porteurs créant des chemins de conduction favorables à la propagation de la phase FM par couplage de double-échange. Cette transition photo-induite était mentionnée comme transitoire car nécessitant l'application d'une différence de potentiel sur l'échantillon. Des expériences plus récentes ont cependant montré que ce n'était pas systématique.^[12]

Dans le même temps, le groupe de Koshihara relevait des effets photo-magnétiques, à nouveau liés à une modification des interactions magnétiques *via* les porteurs photo-générés, dans des hétérostructures de semi-conducteurs III-V dopés par des éléments magnétogènes.^[6] Pour le système (In,Mn)As/GaSb, un ordre ferromagnétique, qui se manifeste par une forte augmentation de l'aimantation (Figure I-3(a)) et l'ouverture d'un cycle d'hystérésis (Figure I-3(b)), peut ainsi être induit sous irradiation infrarouge (800-1400 nm) à 5 K. Cette fois, l'effet est permanent et le retour thermique vers la phase paramagnétique nécessite de réchauffer l'échantillon au-dessus de 35 K. Les auteurs rendent compte de ces observations sur la base d'un transfert des trous générés optiquement de la couche de GaSb vers la couche de InMnAs. Ces

trous favorisent les interactions d'échange entre moments magnétiques localisés, ici portés par les atomes de Mn, donnant lieu à du ferromagnétisme.

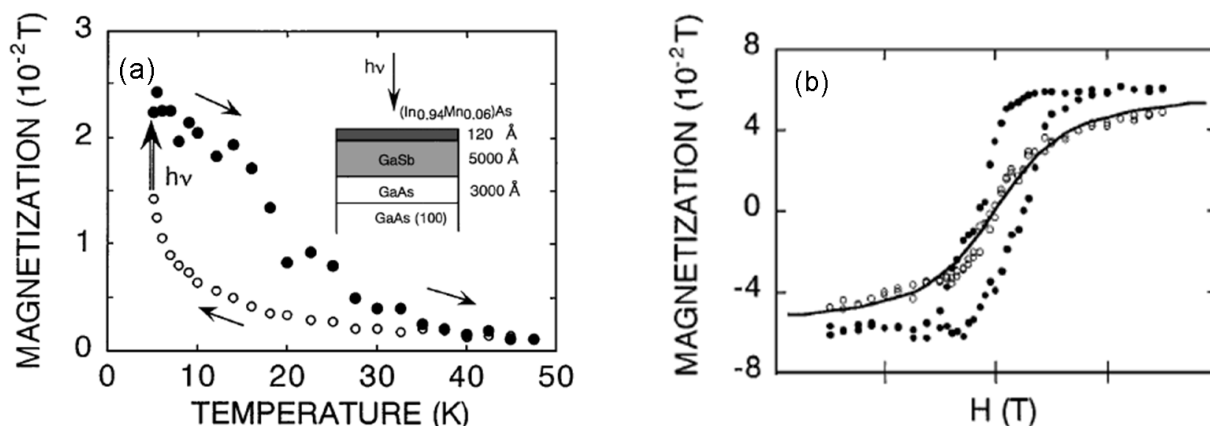


Figure I-3 : (a) Courbes d'aimantation *Field Cooled* mesurées sous 0,02 tesla en fonction de la température avant (cercles vides) et après irradiation infrarouge (cercles pleins) pour une multicouche (In,Mn)As/GaSb déposée par épitaxie par jets moléculaires. (b) Courbes d'aimantation à 5 K mesurées en fonction du champ magnétique appliqué en utilisant les mêmes symboles, d'après Koshihara *et al.*^[6]

Des modifications des interactions entre moments magnétiques localisés, ne faisant pas intervenir de porteurs photo-générés, ont également été mises en évidence dans l'aimant moléculaire $Mn(TCNE)_x \cdot y(CH_2Cl_2)$.^[13] La principale différence avec les autres exemples mentionnés dans cet état de l'art est que les couplages magnétiques impliquent des moments de spin issus des orbitales p du ligand TCNE⁻. Une augmentation de la valeur de la susceptibilité magnétique est observée sous excitation laser dans la gamme 2,5-3 eV (Figure I-4), *i.e.* dans la bande d'absorption $\pi-\pi^*$ du ligand.

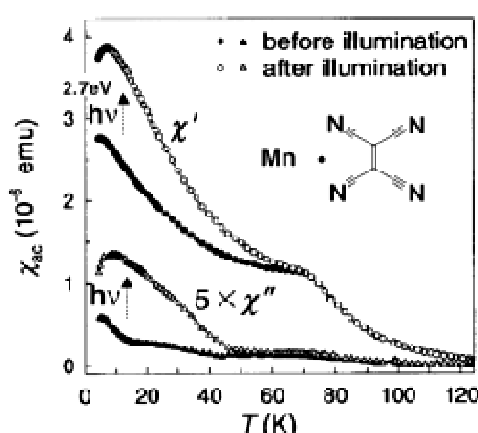


Figure I-4 : Courbes de susceptibilité alternative en phase χ' et hors phase χ'' , mesurées avant et après irradiation sur le composé $Mn(TCNE)_x \cdot y(CH_2Cl_2)$, d'après Pejaković *et al.*^[13]

Ces modifications n'interviennent que dans le domaine de mise en ordre magnétique et n'entraînent pas de décalage de la température de mise en ordre. Il est alors nécessaire de

réchauffer l'échantillon au-dessus de 250 K pour que l'état photo-excité relaxe vers l'état stable. Pejaković *et al.* suggèrent l'existence d'une distorsion structurale au sein du ligand qui confère une longue durée de vie à la phase métastable créée sous éclaircissement et dans laquelle les interactions d'échange sont modifiées.

Des effets similaires ont été rapportés dans des composés $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ analogues du Bleu de Prusse par le groupe de K. Hashimoto.^[14] Leur structure cristalline, de type pérovskite double, peut être décrite comme une alternance de liaisons (Fe,Mn)-NC-Cr dans les trois directions de l'espace. Des couplages magnétiques de super-échange interviennent *via* les ponts μ -CN, donnant lieu à différentes structures ferro- ou ferrimagnétiques. Le composé $\text{Fe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ révèle une faible diminution de son aimantation sous irradiation dans la bande d'intervallence $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ (Figure I-5).^[14] La phase photo-excitée peut alors relaxer vers l'état initial mais seulement par chauffage au-dessus de 30 K.

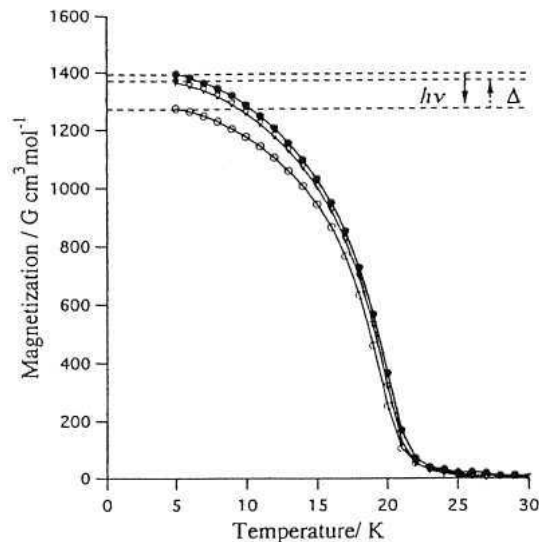


Figure I-5 : Courbes d'aimantation DC mesurées sous 10 G pour le composé $\text{Fe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, avant (●) et après irradiation (○) à 360-450 nm. Une dernière courbe (∇) correspond à des mesures réalisées après réchauffement de l'échantillon au-dessus de 80 K, d'après Ohkoshi *et al.*^[14]

Néanmoins, la Figure I-5 montre que la diminution de l'aimantation, attribuée à la formation de paires $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ paramagnétiques, reste faible. Cet effet a toutefois été mis à profit dans un système plus complexe, $(\text{Fe}^{\text{II}}_{0,4}\text{Mn}^{\text{II}}_{0,6})[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, dans lequel la compétition entre couplages ferromagnétiques (F) des enchaînements $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-NC-Cr}^{\text{III}}$ et couplages antiferromagnétiques (AF) des ponts $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-NC-Cr}^{\text{III}}$, donne lieu à l'existence d'une température de compensation (Figure I-6(a)).^[14] En effet, le composé $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ est ferromagnétique en dessous de 21 K, tandis que le composé $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ est ferrimagnétique en dessous de 67 K. La déstabilisation du sous-réseau Fe-Cr sous irradiation modifie alors le rapport entre interactions F et AF conduisant à une « inversion de pôle magnétique » (Figure I-6(b)).

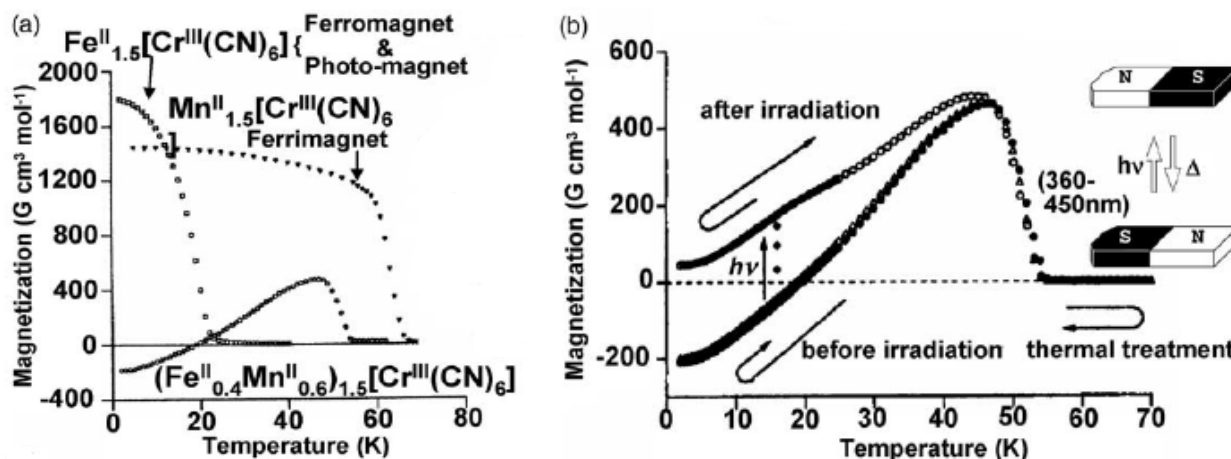


Figure I-6 : Courbes d'aimantation *Field Cooled* sous 10 G en fonction de la température pour les composés $\text{Fe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ avant irradiation (a). Courbes d'aimantation illustrant le renversement de pôle magnétique pour le composé $(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ après irradiation (b), d'après Ohkoshi *et al.* ^[14]

I.3. Modification de la densité de spins sous éclaircissement

Dans la plupart des cas, les effets photo-magnétiques sont associés à une modification de la densité de spins, permettant des études fondamentales comme celles de diagrammes de dilution magnétique. ^[15, 16] Le changement de l'état de spin est en général induit par le biais de l'excitation électronique, impliquant un à plusieurs processus de relaxation vers des états de multiplicité de spin différente. C'est le cas des solides à transition de spin généralement formés de complexes de métaux de transition dont la terminaison électronique est comprise entre d^4 et d^7 , en coordinence six. Ils peuvent alors se trouver à l'état bas spin (BS) ou haut spin (HS) suivant la force du champ de ligands. Pour certains complexes, la valeur du champ de ligands est intermédiaire. Des perturbations externes comme une modification de la température ou une exposition à la lumière peuvent alors induire une transition entre états de spin (ou *transition de spin*). La première mise en évidence d'une transition de spin photo-induite, dénommée par la suite effet LIESST (pour *Light-Induced Excited Spin State Trapping*), date de 1984. Decurtins *et al.* ont ainsi observé la transition $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS}, {}^6t_{2g}^0e_g S=0) \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS}, {}^4t_{2g}^2e_g S=2)$ pour le composé $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltétrazole), sous irradiation dans le vert à 15 K. ^[2] L'état métastable ainsi créé peut être piégé pendant plusieurs heures à cette température et relaxe vers l'état initial lorsque le composé est réchauffé à 50 K. Les modifications structurales associées à l'élongation de 0,17 Å de la distance Fe^{II} -ligand expliquent la longue durée de vie de l'état photo-excité. ^[17] Sur ce même composé, A. Hauser a observé la réversibilité du phénomène, appelée effet LIESST inverse, avec une transition $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ sous irradiation à 752 nm. ^[18] Notons toutefois que la transition intervient entre un état diamagnétique et un état paramagnétique. D'autres exemples de transitions de spin photo-induites peuvent être mentionnés, assistées par la déformation d'un ligand (LD-LISC pour *Ligand-Driven Light-*

Induced Spin Change),^[19] ou *via* un transfert de charge métal-ligand,^[4] ou encore un transfert d'électron entre deux centres métalliques comme les cyanures bimétalliques de structure dérivée du Bleu de Prusse.^[3] Dans ce dernier cas, les effets photo-magnétiques peuvent être amplifiés du fait d'une mise en ordre magnétique dans l'état stable et/ou photo-excité.

La première publication faisant référence à des effets magnétiques photo-induits dans un analogue du Bleu de Prusse date de 1996. Le groupe de K. Hashimoto a alors mis en évidence une forte augmentation de l'aimantation et un décalage de la température de Curie, sous irradiation à 660 nm et à 5 K, pour l'échantillon $K_{0,14}Co[Fe(CN)_6]_{0,71} \cdot 4,9H_2O$ (Figure I-7).^[3] Le composé est initialement ferrimagnétique avec une température de Curie de 16 K. Les changements induits sous éclaircissement ont été attribués à un transfert d'électron d'un ion fer vers un ion cobalt proche voisin *via* le pont cyanure. Le composé initial formé d'une majorité de paires diamagnétiques $Co^{III}(BS, S=0)-NC-Fe^{II}(BS, S=0)$ voit alors son aimantation augmentée et les interactions magnétiques renforcées du fait de la création de paires magnétiques $Co^{II}(HS, S=3/2)-Fe^{III}(BS, S=1/2)$. L'état photo-induit peut être maintenu pendant plusieurs jours à 5 K, mais l'état initial est partiellement restauré par irradiation dans le bleu, ou totalement par chauffage au-dessus de 150 K.

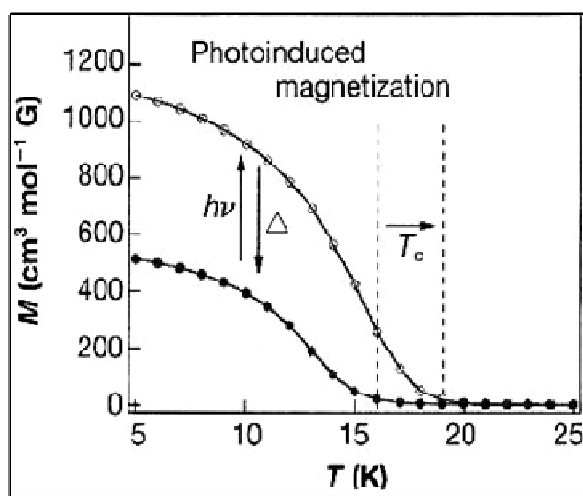


Figure I-7 : Courbes d'aimantation avant et après irradiation pour le composé $K_{0,14}Co[Fe(CN)_6]_{0,71} \cdot 4,9H_2O$ refroidi sous champ magnétique, d'après Sato *et al.*^[3]

Le même groupe a montré la possibilité d'induire la transition $Co^{III}(HS, S=0)-Fe^{II}(BS, S=0) \rightarrow Co^{II}(HS, S=3/2)-Fe^{III}(BS, S=1/2)$ à plus haute température, lorsque le composé (ici $Na_{0,57}Co[Fe(CN)_6]_{0,83} \cdot 3,1H_2O$) présente une transition de spin dite *spontanée*, car induite par variation de la température.^[20] Cette transition du premier ordre présente une hystérésis thermique et il est possible d'induire la transition de spin, à 295 K dans le cycle spontané, sous irradiation laser pulsée à 532 nm (*i.e.* dans la bande d'intervallence $Fe^{II} \rightarrow Co^{III}$). Néanmoins, comme l'illustre la Figure I-8, la transition intervient entre deux états paramagnétiques, ce qui limite de fait d'éventuelles applications.

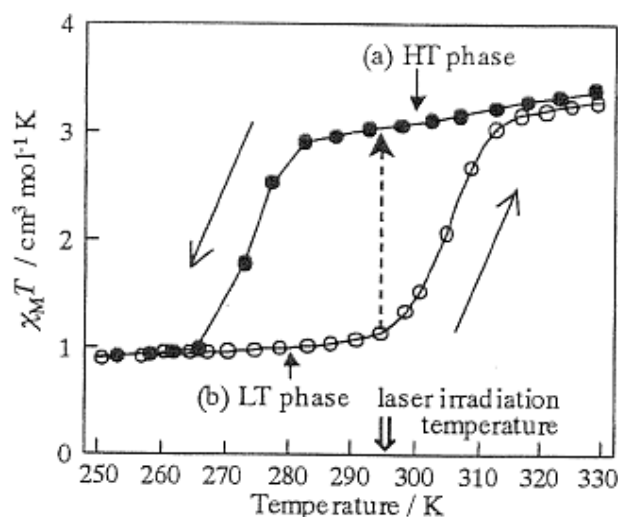


Figure I-8 : Courbe représentant le produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température, $\chi_M.T$ en fonction de la température pour le composé $\text{Na}_{0.57}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83} \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}$. Une irradiation dans le bleu à 295 K induit une transition de l'état métastable vers l'état stable haute température, d'après Shimamoto *et al.*^[20]

Des effets assez similaires ont été rapportés pour le composé $\text{Rb}_{0.87}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.95} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ toujours par le groupe de K. Hashimoto.^[21] Dans sa forme basse température, le composé est constitué de centres Fe^{II} et Mn^{III} qui présentent un couplage ferromagnétique, avec une température de Curie de 12 K. Par irradiation laser pulsée dans la bande d'intervallence $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ à 532 nm, il est possible d'induire une phase $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{II}}$, dont le caractère antiferromagnétique explique la forte diminution de l'aimantation illustrée par la Figure I-9. Le retour thermique de la phase photo-excitée intervient vers 120 K, mais ce n'est qu'au-dessous de 12 K que la variation des propriétés magnétiques est conséquente.

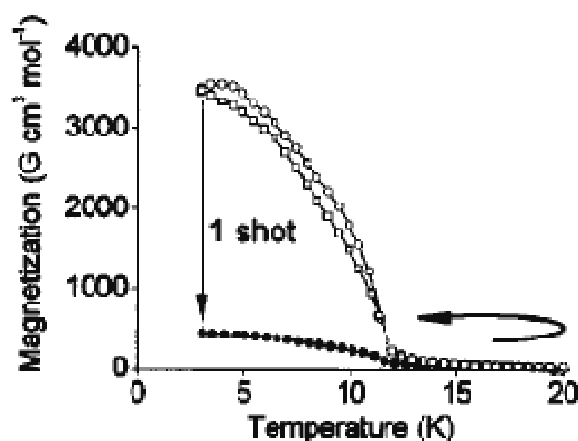


Figure I-9 : Courbes d'aimantation *Field Cooled* (sous 200 G) en fonction de la température avant (cercles vides), et après irradiation (cercles pleins) pour le composé $\text{Rb}_{0.87}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.95} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$. La figure montre également la réversibilité de la transition après chauffage au-dessus de 150 K (carrés vides), d'après Tokoro *et al.*^[21]

Ce bref état de l'art montre que les effets photo-magnétiques impliquant des états ordonnés sont souvent restreints au domaine des basses températures, typiquement au-dessous de 35 K pour les systèmes inorganiques^[6] et 250 K pour le composé moléculaire $K_{1,5}V^{II}_{0,77}V^{III}_{0,08}[Cr(CN)_6](SO_4)_{0,16} \cdot 3,1 H_2O$.^[11] En partie pour ces raisons, les études relatives aux matériaux photo-magnétiques restent limitées malgré leurs potentialités en terme applicatif, notamment en opto-électronique et dans le domaine du stockage de l'information.

II. Hétérostructures photo-magnétiques associant un composé piézomagnétique et un composé photo-strictif

La stratégie adoptée dans le cadre de ce travail de thèse pour induire des effets photo-magnétiques à des températures proches de l'ambiante s'est inspirée de celle mise en œuvre pour les multiferroïques artificiels. Elle consiste à associer au sein d'une hétérostructure une phase photo-strictive (ci-après abrégée en **PS**) et une phase magnétique dont la température de mise en ordre est élevée. Pour cette dernière, le choix d'une phase présentant une forte réponse piézomagnétique (**PM**) devrait permettre de voir ses propriétés magnétiques modulées sous l'effet des contraintes mécaniques générées par la déformation de la phase photo-strictive.

II.1. Analogie avec les hétérostructures multiferroïques artificielles

On qualifie de multiferroïque un matériau possédant plusieurs caractères ferroïques parmi le ferro(i)-magnétisme, la ferroélectricité et la ferroélasticité. Les pré-requis pour la présence simultanée d'un ordre magnétique et de ferroélectricité au sein d'un cristal sont très restrictifs. Peu de groupes ponctuels, et par extension de composés, satisfont la double propriété et elle n'est alors souvent révélée qu'à basse température.^[22] Les effets magnéto-électriques (ME) résultants permettraient pourtant de contrôler l'aimantation par le biais d'un champ électrique ou inversement la polarisation électrique par un champ magnétique. Les multiferroïques dits *intrinsèques* sont donc rares et les études se sont focalisées jusqu'à présent sur les oxydes $BiFeO_3$ et $BiMnO_3$, ainsi que sur les manganates $REMnO_3$ et $REMn_2O_5$ où RE représente une terre rare. Une alternative proposée dès 1948 et mise en oeuvre dans les années 70 est l'élaboration d'hétérostructures combinant deux phases, l'une ferroélectrique et l'autre ferrimagnétique, sous forme de composites granulaires ou laminés. Pour ces multiferroïques *extrinsèques*, des effets magnéto-électriques interviennent au-dessus de la température ambiante.^[23] Le couplage entre propriétés est alors d'origine élastique et vient du caractère piézoélectrique ou magnétostrictif des composants. Au voisinage de résonances électro-

mécaniques, typiquement dans le domaine micro-onde, le coefficient ME de ces composites peut atteindre $90 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$, soit trois à quatre ordres de grandeur plus élevé que celui mesuré pour les meilleurs biferroïques monophasés.^[24] Les applications sous-jacentes sont nombreuses : transducteurs, déphaseurs, cellules mémoires multi-états, têtes de lectures ... Cette approche des matériaux polyfonctionnels basée sur des effets synergiques serait *a priori* plus générale et nous avons cherché à la transposer à des hétérostructures associant cette fois une phase piézomagnétique et une phase photo-strictive afin de générer du photo-magnétisme à haute température.

II.1.1. Pré-requis pour un couplage efficace

Dans le cas des multiferroïques extrinsèques, une analyse de la littérature montre que les premiers composites granulaires, frittés à haute température, présentaient un désavantage majeur d'altération du couplage mécanique aux interfaces du fait de ségrégations de phases parasites, d'interdiffusion ou de défauts mécaniques (pores, micro-fractures ...). Des structures laminées plus performantes ont été obtenues par la suite, par pressage à chaud des phases préformées (voir les références ^[23] et ^[25] pour des articles de revue). Depuis 2001, des structures bi ou multicouches mieux contrôlées élaborées par des méthodes physiques de dépôt, ont relancé la voie des hétérostructures artificielles.^[26] Dans le même temps, des nanostructures colonnaires $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ auto-organisées ont été réalisées par ablation laser pulsée à partir d'une cible multi-éléments en bénéficiant d'un phénomène de séparation de phase macroscopique.^[27]

Sur la base de ces travaux, nous avons cherché à définir les conditions permettant d'exacerber les effets synergiques entre la phase piézomagnétique et la phase photo-déformable. Plusieurs paramètres susceptibles de moduler le couplage au sein de l'hétérostructure ont ainsi été identifiés, comme :

- **contrôler l'orientation cristalline d'une phase par rapport à l'autre.** Pour les premiers composites associant un titanate ferroélectrique de structure pérovskite (ABO_3) et une ferrite de structure spinelle ($\text{A}'\text{B}'_2\text{O}_4$), à la fois isolante et ferrimagnétique, une relation d'épitaxie est possible car ces composés sont tous deux basés sur un même empilement d'atomes d'oxygène de type cubique à faces centrées (constitué par AO_3 dans le cas de la pérovskite). Néanmoins, des polymères piézoélectriques comme le polyfluorure de vinylidène (PVDF)^[28] ou des alliages métalliques présentant une forte réponse magnétostrictive de type $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ (Terfenol-D)^[29] ont également été utilisés, associés à des oxydes, pour réaliser des composites multiferroïques. Ces hétérostructures conservent des effets magnéto-électriques mesurables, montrant que l'hétéro-épitaxie n'est pas un pré-requis au couplage. Elle reste toutefois favorable à la formation d'interfaces bien définies, sans ségrégation de phases parasites ou accumulation de défauts (pores, joints de grains ...) qui seraient

susceptibles de dissiper une partie des contraintes générées par la déformation de la phase **PS**. A titre d'exemple, les travaux réalisés entre 2003 et 2005 sur les multiferroïques artificiels ont montré qu'un mélange aléatoire de grains au sein d'un composite n'est pas à même de produire un couplage magnéto-électrique efficace et reproductible.^[30]

- **contrôler la composition chimique des deux phases** afin qu'elles présentent les propriétés attendues. L'interdiffusion, pour autant qu'elle conduise à la stabilisation d'une phase trop ou trop peu déformable à l'interface, devra également être évitée puisque cette phase secondaire pourrait alors dissiper ou ne pas transférer les contraintes mécaniques de **PS** à **PM**.
- **augmenter le rapport interface sur volume**, le couplage étant directement un effet d'interface. Ainsi, pour les multiferroïques artificiels, l'épaisseur du piézoélectrique sous contrainte doit être faible pour amplifier l'effet magnéto-électrique.^[24] La contrepartie est celle d'une réduction de la tension induite sous champ magnétique, qui est la grandeur physiquement mesurée. Le choix de l'architecture en terme de connectivité entre phases, qui fait l'objet de la partie II.1.2, doit satisfaire cette contrainte. Pour les hétérostructures photo-magnétiques envisagées, il est essentiel que les dimensions de la phase magnétique soient suffisamment réduites pour que les contraintes exercées par la phase **PS** affectent l'ensemble de son volume. A l'inverse, celles de la phase **PS** devront être suffisantes pour que ses propriétés de commutation ne soient pas modifiées par des effets de taille et/ou d'interface.
- **choisir la configuration la plus pertinente** pour exacerber le couplage. Deux points essentiels sont à retenir, d'une part l'existence d'une surface libre pour la phase **PS** qui pourrait dissiper une partie des contraintes, et d'autre part une interaction forte avec un substrat dans le cas de couches minces. Celle-ci est à même de bloquer les déformations dans le plan du film (« substrate clamping »), de sorte que seule la composante normale à la déformation doit être prise en compte limitant de fait les effets de couplage dans les structures bi- ou multicouches.^[31]

II.1.2. Choix de l'architecture

Il est donc important de coupler efficacement les phases **PS** et **PM** pour exacerber l'effet de magnétostriction inverse. Pour ce faire, il semblait souhaitable de combiner hétéro-épitaxie et interface importante par rapport au volume de la phase magnétique. Des architectures de différentes connectivités répondent à ces critères. Elles sont schématisées sur la Figure I-10 où la phase magnétique est représentée en noir. La terminologie utilisée pour décrire la connectivité est celle proposée par Newnham *et al.* en 1978.^[32] Ces configurations permettraient de tester l'influence de différents paramètres comme l'orientation relative des phases (couplage transverse

ou longitudinal (cas (a) et (b)), les contraintes induites par le substrat, ou encore le rapport volumique des deux phases (cas (d) et (e) par exemple).

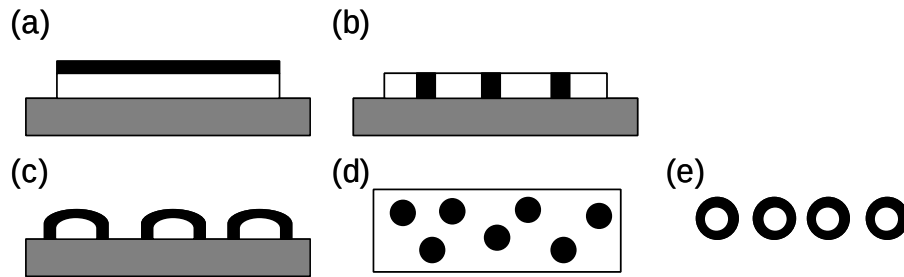


Figure I-10 : Différentes architectures proposées pour la réalisation de matériaux photo-magnétiques, basées sur un empilement de bi ou multi-couches (2-2) (a), des structures en lignes (2-3) ou en piliers (1-3) dans une matrice (b), des plots (c), des particules dispersées dans une matrice (0-3) (d) ou des structures cœur-coquille (quasi 0-2) (e). La phase magnétique est systématiquement représentée en noir.

Les particules en matrice (connectivité 0-3) peuvent être considérées comme un cas particulier de structures cœur-coquille avec une coquille d'épaisseur quasi-infinie. Comme il est alors difficile de maîtriser l'orientation cristalline des deux phases au travers de toutes les interfaces, cette configuration comme celle du cas (b) ont été écartées. De la même manière, les résultats relatifs aux multiferroïques extrinsèques ont montré que les structures de type bicouche (2-2) étaient généralement plus performantes que les multicouches^[33] malgré un ratio interface sur volume plus élevé. Ceci vient probablement d'une interdiffusion accrue liée à l'augmentation de la durée du dépôt et d'effets de « substrate clamping » exacerbés car les épaisseurs des différentes couches sont alors réduites.

L'étude critique des travaux relatifs aux composites multiferroïques combinant un composé piézoélectrique et un composé magnétostrictif montre que les configurations laminaires de type bicouches, dont une extension serait les structures cœur-coquille, présentent les plus fortes réponses magnéto-électriques. La qualité de l'interface en termes de gradient de composition chimique et d'arrangement structural est également déterminante. Quelle que soit la configuration de l'hétérostructure, les dimensions des constituants doivent rester faibles pour exacerber les effets d'interface. Comme le choix de l'architecture et des composés à associer conditionne la méthode d'élaboration, nous revenons dans la suite sur le choix des phases **PS** et **PM**.

II.2. Quels composés photo-strictif et piézomagnétique associer ?

Les polycyanométallates de structure dérivée du Bleu de Prusse semblent particulièrement bien adaptés à la réalisation d'hétérostructures photo-magnétiques artificielles car il existe des dérivés photo-strictifs et ferro(i)-magnétiques isostructuraux, permettant d'envisager une croissance en épitaxie et la formation d'interfaces « propres » exemptes de phases parasites ou de défauts. Les analogues du Bleu de Prusse possèdent la structure cristalline du composé générique, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, mais contiennent des atomes métalliques de nature différente. La structure consiste en un enchaînement tridimensionnel d'ions Fe^{II} et Fe^{III} reliés par des ponts $\text{C}\equiv\text{N}$. En terme de polyèdres de coordination, la maille peut être représentée comme une succession d'octaèdres $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_6$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ liés par leurs sommets (Figure I-11). Même si la possibilité d'une rotation des octaèdres basés sur les ions métallocyanures a été suggérée par plusieurs auteurs,^[34, 35] le caractère directionnel des liaisons sera très favorable à une croissance orientée.

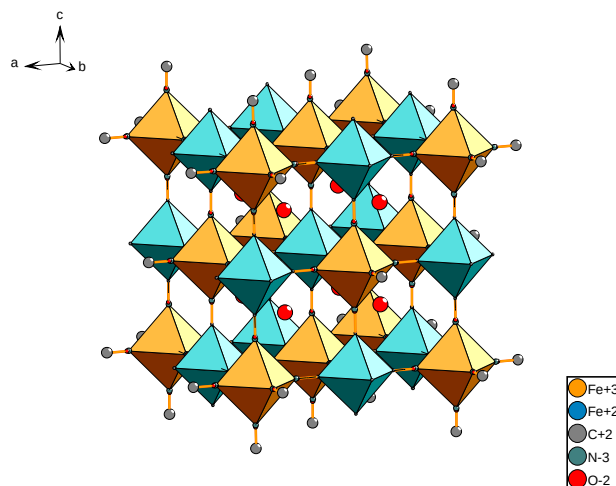


Figure I-11 : Représentation en polyèdres de coordination de la structure du Bleu de Prusse, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, formée d'une alternance d'octaèdres $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_6$ liés par leurs sommets. Des lacunes sont présentes sur le sous-réseau métallocyanure, elles ne sont pas représentées ici.

La synthèse par voie colloïdale de systèmes cœur-coquille à base d'analogues du Bleu de Prusse a récemment été réalisée avec succès par Catala et col..^[36] Ces travaux montrent la possibilité d'une stabilisation spontanée des particules en solution aqueuse par simple répulsion électrostatique, facilitant la reprise de croissance d'une coquille. Les images de microscopie électronique en transmission des particules cœur-coquille obtenues indiquent par ailleurs une croissance en épitaxie. Pour ce qui est des hétérostructures de type bicouche, différents auteurs mentionnent la possibilité d'une croissance contrôlée par dépôt séquentiel de monocouches moléculaires, technique équivalente à l'ALD (*Atomic Layer Deposition*), mais en phase liquide.^[37-39] Néanmoins, il n'existe pas à ce jour de résultats dans la littérature montrant une croissance en épitaxie de bi- ou multicouches par voie *Layer-by-Layer*.^[40-42] La croissance est

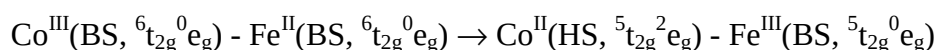
plutôt tri que bi-dimensionnelle^[37, 43, 44] et il est probable que la principale difficulté vienne de la préparation d'un substrat permettant la croissance orientée d'une première couche de polycyanométallate, pour favoriser une reprise de croissance en épitaxie de la deuxième couche. Pour cette raison, et même si le couplage est *a priori* plus simple à comprendre et à modéliser dans des architectures en bicouche, seule la voie des hétérostructures cœur-coquille a été explorée dans le cadre de ce travail.

II.2.1. Choix de la phase photo-strictive (PS)

Des transitions de phase photo-induites de relativement longue durée de vie ont été mises en évidence dans différents analogues du Bleu de Prusse. Citons par ordre chronologique les dérivés $A_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$,^[3] $\text{Fe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$,^[45] $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ^[21] ou $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ^[46] (où A représente un alcalin). La barrière d'énergie qui stabilise l'état métastable photo-induit est alors généralement liée à une distorsion structurale locale qui se propage sur l'ensemble du réseau cristallin, donnant lieu à un changement de volume de maille important. Même si ces transitions sont souvent associées à des modifications de l'état de spin et/ou de l'état magnétique du composé, ce ne sont pas ces effets que nous chercherons à exploiter mais plutôt les déformations accompagnant les transformations photo-induites. Rappelons, comme souligné dans la partie I, que les effets photo-magnétiques les plus significatifs interviennent au-dessous de la température de Curie, alors que le retour thermique de la phase photo-excitée peut, lui, se produire à des températures plus élevées (cf. la Figure I-12 pour l'exemple d'un hexacyanoferrate de cobalt). C'est donc en terme de réponse photo-strictive que nous avons comparé les divers analogues mentionnés en début de paragraphe.

➤ Analogues cobalt-fer :

Les propriétés de photo-commutation dans les analogues cobalt-fer ont été largement étudiées ces quinze dernières années, suite à la mise en évidence d'effets photo-magnétiques en 1996 par le groupe de K. Hashimoto sur le composé $\text{K}_{0,14}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,71} \cdot 4,9\text{H}_2\text{O}$.^[3] A basse température, l'irradiation dans la bande à transfert de charge métal-métal centrée vers 550 nm^[3, 47, 48] provoque un transfert d'électron :



où BS et HS représentent respectivement les configurations bas spin et haut spin. Il s'ensuit une dilatation importante de la structure qui, comme montré par des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X, résulte principalement d'un allongement de 0,18 Å de la distance Co-N lorsque l'on passe de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$ à $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$. La sphère de coordination du fer est, elle, peu modifiée.^[49] La transition de phase est mentionnée comme isostructurale^[50, 51] avec un simple changement du volume de maille. La dilatation en volume a été estimée à 10% pour le composé

$\text{Rb}_{0,45}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ par des mesures de diffraction des rayons X réalisées en mode dispersion d'énergie,^[52] la transition étant alors déclenchée par le faisceau synchrotron. Par la suite, cette valeur a été confirmée pour des analogues au sodium, cette fois sous irradiation dans le vert (à 532 nm)^[50] et dans le rouge (à 690 nm) comme illustré par la Figure I-12.^[53]

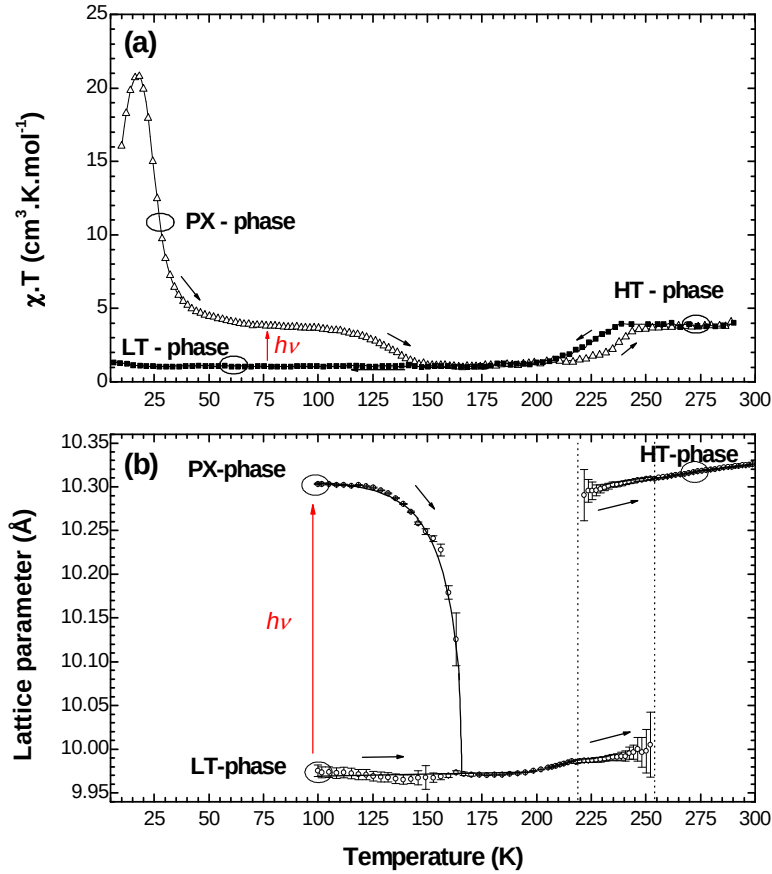


Figure I-12 : Courbe de susceptibilité magnétique montrant la transition thermique, entre 200 et 250 K, ainsi que le retour thermique de la phase photo-excitée (PX-phase) pour le composé $\text{Na}_{0,32}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,74} \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$ (a). La température de Curie évaluée à partir de mesures *Field Cooled* sous 50 Oe est de 21 K, alors que la température de relaxation correspond à 132 K pour une vitesse de chauffage de $0,75 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Le graphe au-dessous illustre la variation de volume de maille lors de la transition thermique et après photo-excitation (b). Cette figure a été adaptée des travaux de Maurin *et al.*^[53]

L'efficacité photo-magnétique, et par là la variation de volume de maille, dans les hexacyanoferrates de cobalt dépend fortement de la quantité de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ initialement présentes.^[54] Celle-ci peut-être modulée *via* le nombre de cations alcalins et d'ions métallocyanures insérés dans la structure. Néanmoins, un taux d'alcalin maximum n'est pas l'unique clé.^[55] Il faut également que le réseau puisse accommoder les modifications structurales associées à la commutation.^[56] Pour cela, la structure doit présenter une certaine flexibilité, qui est essentiellement liée à la présence de lacunes sur le sous-réseau $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ce nombre de lacunes, qui joue également sur la quantité de paires photo-excitable comme mentionné

précédemment, doit donc faire l'objet d'un compromis. Ohkoshi *et al.* indiquent que le rapport Co/Fe doit être compris entre 1,2 et 1,4 pour que la photo-commutation soit efficace.^[57]

En ce qui concerne le domaine de température où les effets de photo-striction interviennent, il est possible de distinguer deux zones de bistabilité comme illustré par la Figure I-12. La première est la zone des basses températures, où les processus de photo-excitation et de relaxation thermiquement assistée rentrent en compétition. Pour les analogues cobalt-fer, les températures de maintien de l'état photo-excité varient de 95 K à 150 K, en fonction de la nature et de la stœchiométrie en alcalin.^[15, 56, 58, 59] On peut toutefois observer des effets photo-strictifs à plus haute température, dans le cycle d'hystérésis dit *spontané*, lorsque le transfert d'électron entre Co et Fe se produit également par variation de la température (cf. la Figure I-8 du paragraphe I.3). Liu *et al.* ont ainsi pu induire une transition de phase à 225 K de façon réversible, sous irradiation à 2,38 eV, mais cela nécessitait une forte puissance instantanée qui n'est délivrée que par des lasers pulsés.^[60] Pour une preuve de concept d'effets de couplage dans des hétérostructures photo-strictif/piézomagnétique, nous n'avons pas cherché à exploiter cette bistabilité dans le cycle spontané.

➤ Analogues fer-chrome :

La littérature ne donne que peu d'informations sur les transitions photo-induites dans les analogues à base de fer et de chrome sans alcalin. Les changements d'aimantation sous lumière décrits par Ohkoshi *et al.* sur le composé $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sont très faibles comparés à ceux mis en évidence pour les hexacyanoferrates de cobalt.^[45] Comme mentionné dans la partie I.2, la transition est supposée mettre en jeu un état ferromagnétique dans lequel les interactions d'échange entre ions Fe^{II} et Cr^{III} sont légèrement modifiées lors de l'irradiation. Ces changements pourraient être liés à une distorsion des enchaînements Fe-NC-Cr mais dans ce cas, on peut anticiper une faible variation de volume associée à la transition.

En 2005, le même groupe a observé une transition de spin en température pour l'analogue $\text{CsFe}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$, avec hystérésis thermique, entre 210 et 240 K.^[61] Elle s'accompagne d'une forte variation de volume de maille (9,7%), essentiellement liée à l'allongement de la distance Fe-N de 1,93 Å (Fe^{II} HS, $4t_{2g}^2e_g$) à 2,11 Å (Fe^{II} BS, $6t_{2g}^0e_g$).^[46] Ces mêmes auteurs mentionnent la possibilité d'une transition de spin induite sous éclairage, mais aucune publication n'y a fait référence depuis. Cette transition de spin a toutefois pu être déclenchée sous irradiation par des rayons X de 14,5 keV, en utilisant le rayonnement synchrotron.^[46] De cette façon, les changements structuraux ont été suivis en temps réel, le faisceau de rayons X servant à la fois de source d'excitation et de sonde. Toutefois, Prassides *et al.* ont observé que la transition ne pouvait être induite que dans une gamme de températures réduite, proche du cycle d'hystérésis thermique, et de l'état $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{-Cr}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ vers l'état $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{-Cr}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ (Figure I-13). Outre cette difficulté liée à la procédure de photo-excitation, il est à mentionner que l'inconvénient

majeur de ce système est une isomérisation du pont CN qui intervient à température ambiante.^[46] La synthèse de ce composé doit être réalisée à 0°C et les manipulations à température ambiante limitées en terme de durée. Il ne semblait donc pas concevable d'envisager ce type de composition pour des hétérostructures photo-magnétiques qui auraient toutefois permis d'allier commutation thermo et photo-induites.

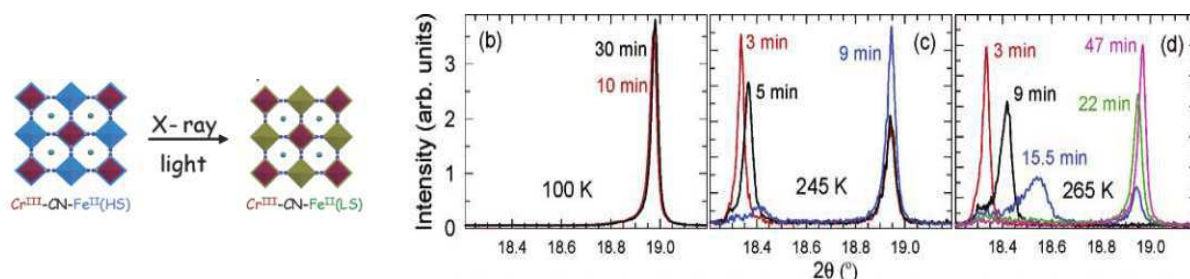


Figure I-13 : Décalage de la raie (222) de la structure cubique à faces centrées du composé $\text{CsFe}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ révélateur de la conversion de spin $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-NC-Cr}^{\text{III}}(\text{BS}) \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})\text{-NC-Cr}^{\text{III}}(\text{BS})$ sous le faisceau de rayons X (14,5 keV, 10^{13} photons.s⁻¹), à 100, 245 et 265 K, d'après Papanikolaou *et al.*^[46]

➤ Analogues manganèse-fer :

Les propriétés de commutation des dérivés $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, également mentionnées en partie I.3, sont amplement décrites dans la littérature. Pour le composé $\text{Rb}_{0,88}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,96} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ étudié par Tokoro *et al.*, un transfert d'électron entre centres Fe^{II} et Mn^{III} peut être induit, à 3 K, sous irradiation à 532 nm. Il s'accompagne d'un changement de système cristallin.^[62] A basse température et avant irradiation, l'ion Mn^{III} présente une distorsion Jahn-Teller statique et la symétrie de son polyèdre de coordination est pseudo-octaédrique (D_{4h}). A basse température, le composé adopte par conséquent une structure de symétrie quadratique (groupe d'espace $I\bar{4}m2$) avec $a = b = 7,10$ Å et $c = 10,57$ Å (à 100 K). Les paramètres structuraux de la phase photo-excitée ont été déduits de ceux du composé $\text{Rb}_{0,58}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,86} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ qui possède les mêmes propriétés magnétiques que la phase photo-induite. Celle-ci conserverait une structure quadratique (groupe d'espace $P4/mmm$) avec $a = b = 7,42$ Å et $c = 10,51$ Å (paramètres de maille du composé analogue à 30 K). La variation relative de volume de maille associée à la transition serait donc de 8-9 %. Même si une croissance épitaxiale reste possible entre une phase photo-strictive de structure quadratique et une phase magnétique cubique, cette situation devrait favoriser la formation de défauts et/ou de phases secondaires pour adapter la différence de symétrie. L'analyse et la modélisation du couplage en seraient également gênées.

La simplicité des conditions de photo-excitation ainsi que la multitude de données existant dans la littérature relatives à leurs phases basse température et photo-excitée nous ont conduit à choisir un analogue $A_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ pour la phase photo-strictive. Les dérivés au sodium présentent les températures de maintien de l'état photo-excité les plus élevées, jusqu'à 150 K environ.^[59] Cependant, plusieurs essais réalisés dans le cadre de cette thèse ont montré qu'il était difficile de maîtriser le taux d'insertion des alcalins potassium et sodium dans les hexacyanoferrates de cobalt. Nous avons donc choisi de nous focaliser sur un dérivé à base de rubidium, $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (abrégé en **RbCoFe**), dont la synthèse est très reproductible et dont les propriétés de commutation ont été largement décrites dans le matériau massif, avec une variation du volume de maille de 10% sous irradiation.^[52] Sa température de relaxation est estimée à 110 K.^[63] Elle reste faible, mais c'est d'abord la pertinence de l'approche que nous avons cherché à démontrer dans ce travail de thèse.

II.2.2. Choix de la phase magnétique (PM)

Pour des applications en tant que mémoire moléculaire fonctionnant à température ambiante et au-delà, les dérivés magnétiques à haut T_C tels que les analogues à base de vanadium et de chrome, $\text{KV}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,86} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$, dont les températures de Curie sont de 376 K^[64] et 315 K^[65], semblent les plus appropriés. S'il est peu probable que les contraintes induites par la déformation de la phase **PS*** soient suffisantes pour changer la valeur du moment magnétique porté par les différents ions, une modification de la force des interactions magnétiques est attendue. Pour un composé de formule générique $A_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, deux cas sont à distinguer :

- les enchaînements $\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{M}'$ sont initialement coudés. Sous éclaircissement, les contraintes par dilatation vont conduire à un éloignement des centres M et M' et à la linéarisation du pont. Il devrait s'ensuivre un renforcement des interactions magnétiques (couplage de super-échange *via* les ponts $\mu\text{-CN}$), avec augmentation de la température critique, T_C et de l'aimantation spontanée,
- les enchaînements $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}'$ sont linéaires. La dilatation de la phase PM devrait conduire cette fois à un affaiblissement des interactions magnétiques, avec diminution de T_C et de l'aimantation spontanée.

Bien évidemment, ces tendances ne seront observées que si les interactions dominantes font intervenir un recouvrement entre les orbitales des ions métalliques et du ligand CN. D'autres

* ou la relaxation de contraintes initialement présentes du fait de l'hétéro-épitaxie.

types de changement pourraient néanmoins intervenir comme une modification du champ coercitif, du fait de défauts accumulés sous contraintes ou bien d'une modification de l'anisotropie magnétique induite par une distorsion quadratique de la structure sous l'effet de contraintes biaxiales dans l'hétérostructure.

Dans tous les cas, on s'attend à ce que les modifications des propriétés magnétiques soient plus importantes au voisinage du point de Curie. Pour faciliter la détection d'un effet de couplage dans l'hétérostructure, il faut donc que la température de mise en ordre de la phase **PM** soit inférieure à la température de relaxation de la phase photo-strictive de façon à ce que les contraintes appliquées *via* la déformation de la phase **PS** persistent au voisinage de T_C . La principale limitation viendra donc du composé photo-actif et du domaine de température où la photo-striction intervient, soit 110 K pour le composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ sélectionné précédemment.

Un second pré-requis est que la réponse piézomagnétique de la phase magnétique soit importante de façon à ce que les effets photo-magnétiques résultants soient mesurables. Une analyse de la littérature montre que les mesures piézomagnétiques relatives aux analogues du Bleu de Prusse sont rares.^[66-70] Pour les analogues fer-chrome, la principale limitation vient à nouveau de l'isomérisation du pont CN, qui peut être induite sous pression hydrostatique^[66] et ne plus être réversible après application prolongée de pressions supérieures à 0,9 GPa.

Une étude détaillée menée par Zentková *et al.*^[68] compare le comportement magnétique sous pression hydrostatique d'analogues $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de structure cubique. La diminution de la température de mise en ordre est remarquable pour le composé $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec une variation relative $\Delta T_C/\Delta P$ de $+25,5 \text{ K.GPa}^{-1}$ (Figure I-14(a)), qui est le coefficient le plus élevé rapporté dans la littérature. Des coefficients de 11 et 15 K.GPa^{-1} avaient été obtenus précédemment pour des composés ferrimagnétiques de structure proche, respectivement $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{en})][\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (en : éthylènediamine).^[69, 70] L'analyse fine de la modification des propriétés magnétiques sous pression est rendue difficile par le caractère verre de spin de ces composés qui résulte de la présence d'un désordre intrinsèque associé à la présence de lacunes sur le sous-réseau métallo-cyanure et d'éventuelles rotations de ces polyèdres. Pour le composé $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, l'augmentation de T_C sous pression hydrostatique a été analysée sur la base d'une augmentation du recouvrement entre les orbitales moléculaires $d_\pi(\text{Cr}^{\text{III}})$ et $\pi^*(\text{CN}^-)$ et de celui de $d_\pi(\text{Mn}^{\text{II}})$ et $\pi^*(\text{CN}^-)$ du fait de la contraction de la maille. Le même raisonnement a été invoqué pour les deux autres composés à base de Mn.^[69, 70] Il en résulte un renforcement des interactions magnétiques qui se manifeste par un déplacement de la température critique. Dans le cas de l'analogue $\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de tout autres effets sont observés. Le coefficient $\Delta T_C/\Delta P$ est bien plus faible, $-3,0 \text{ K.GPa}^{-1}$, et de signe négatif (Figure I-14(b)). Les auteurs notent cependant que cette variation n'est pas significative. L'absence de décalage de T_C est ici

attribuée au fait que les interactions magnétiques dominantes sont cette fois ferromagnétiques et résultent du couplage entre les niveaux e_g de Ni^{II} et les niveaux t_{2g} d'un ion Cr^{III} voisin, partiellement occupés et pour lesquels le recouvrement orbitalaire est nul. Par contre, l'aimantation mesurée à 8 K et sous 5 tesla est cette fois réduite sous pression, ce que Zentková *et al.* associent à une augmentation de l'angle de rotation des polyèdres de coordination $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ et $[\text{NiN}_6]$, conduisant à une désorientation des moments magnétiques atomiques portés par les axes de ces polyèdres. Il en va de même pour l'aimantation mesurée sous 50 Oe en mode *Field Cooled*, avec une diminution de près de 50% sous 0,8 GPa, qui semble attribuable à une forte modification de la forme des cycles d'hystérésis.

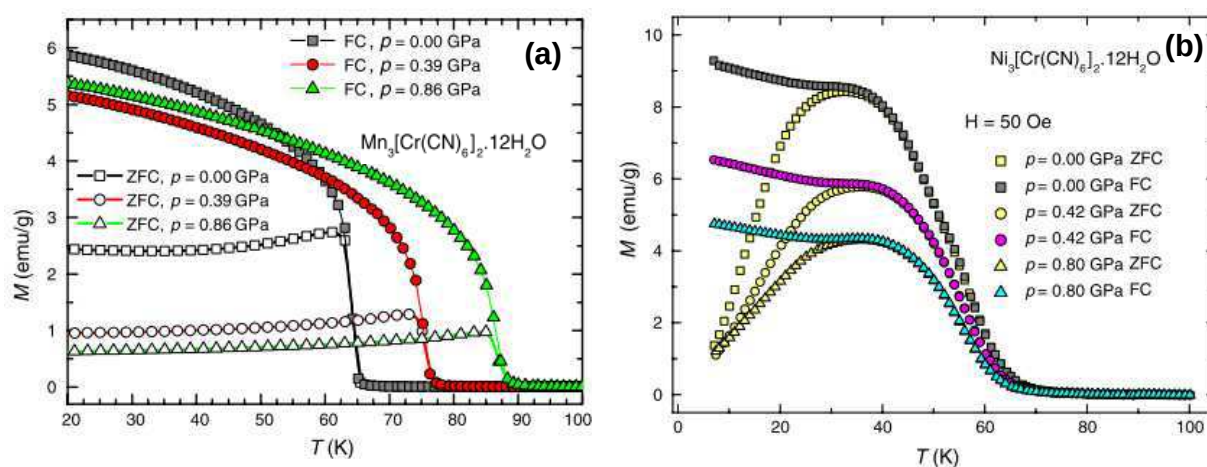


Figure I-14 : Courbes d'aimantation mesurées sous différentes pressions hydrostatiques, après refroidissement en champ nul (ZFC) et sous 50 Oe (FC) pour les composés $\text{Mn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) et $\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b), d'après Zentková *et al.*.^[68] T_C est ici évalué à partir du point d'inflexion de la courbe $M(T)$ en mode FC.

Pour le dérivé $\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la réponse piézomagnétique résulterait principalement d'effets de rotation des polyèdres $[\text{NiN}_6]$ et $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Bien qu'elle soit plus faible que celle des phases ferrimagnétiques $\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nous avons sélectionné un analogue nickel-chrome pour la phase magnétique. Même s'ils ne sont pas le pendant direct des effets de pression biaxiale attendus dans les hétérostructures, les résultats de Zentková *et al.* montrent que les changements porteront essentiellement sur les valeurs de l'aimantation et la modification de la forme des cycles d'hystérésis. Les méthodologies présentées dans la suite de ce mémoire sont toutefois générales et transposables à d'autres systèmes photo-strictif/piézomagnétique.

Du fait de leur structure zéolitique, les composés analogues du Bleu de Prusse sont connus pour leur capacité à échanger les ions alcalins qui en fait des matériaux de choix pour la décorporation

du ^{137}Cs .^[71] Ayant fait le choix du composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ pour la phase **PS**, nous avons sélectionné l'analogue $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ pour la phase **PM**. Sa température de mise en ordre est estimée à 70 K,^[42] i.e. bien inférieure à la température de retour de la phase photo-strictive.

II.3. Étude de deux configurations cœur-coquille : **PS@PM** et **PM@PS**

Dans la suite, nous revenons sur le cahier des charges que l'on s'était fixé dans le but d'optimiser le couplage entre la phase photo-strictive (**PS**) et la phase piézomagnétique (**PM**). Les pré-requis en terme de taille sont, pour la phase magnétique, d'être au-dessus de la limite du « monodomaine magnétique ». Celle-ci dépend *a priori* du composé, elle a été établie à 15 nm pour des nanoparticules ferromagnétiques de $\text{Cs}_{0,52}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,97} \cdot z\text{H}_2\text{O}$.^[72] A l'inverse, il ne faut pas que ses dimensions soient trop importantes pour que les déformations induites sous contraintes puissent se propager sur l'ensemble du volume. Les dimensions de la phase **PM** seront donc choisies supérieures à 15 nm dans un premier temps, mais pourront être réduites *a posteriori* pour exacerber le couplage.

Peu de publications traitent de l'influence de la taille sur les propriétés de photo-commutation du composé **RbCoFe**.^[73, 74] Fornasieri *et al.* ont montré que pour des particules de $\text{K}_{0,03}\text{Rb}_{0,45}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ de moins de 5 nm dispersées dans une matrice de silice mésoporeuse, la photo-excitation est moins efficace que pour le matériau *massif* de même composition chimique, pour lequel les cristallites sont d'au moins 100 nm.^[74] La température de relaxation est ainsi abaissée de 110 à 60 K, mais ceci pourrait en partie provenir d'un effet de confinement des particules dans les pores de la matrice. Celle-ci agirait alors de façon analogue à une pression hydrostatique extérieure en déstabilisant l'état métastable créé sous lumière. Ici, les dimensions de la phase **PS** seront choisies deux à trois fois plus importantes que celles de la phase **PM** de façon à ce que ce soit elle qui impose la déformation ; on s'attend donc à ce qu'elle conserve les propriétés de commutation de la phase volumique. Notons que les objets doivent restés colloïdaux et former des dispersions stables même après reprise de croissance.

Si les hétérostructures envisagées révèlent les effets de couplage espérés, l'optimisation des dimensions des phases **PS** et **PM** devra faire l'objet d'une étude en soi. Néanmoins, que ce soit pour les particules primaires ou les structures cœur-coquille, une dernière contrainte est une faible dispersion en taille de façon à ne pas moyenniser les effets. Notons que pour des particules d'analogues du Bleu de Prusse synthétisées en solution aqueuse, Catala *et al.* ont proposé une méthode élégante permettant d'accéder à des solutions stables de particules monodisperses et de taille modulable.^[36] Elle consiste à réaliser une nucléation quasi-instantanée par ajout rapide des différents précurseurs. Les particules obtenues sont alors de moins de 10 nm de diamètre, mais il

est ensuite possible de les faire grossir en contrôlant leur taille au nm près par une étape de reprise de croissance.^[72]

Enfin, le confinement ou la présence d'une surface libre pour la phase **PS** pourraient avoir une influence déterminante sur ses propriétés de commutation. Les configurations **PS@PM** (*directe*) et **PM@PS** (*inverse*) devront donc être explorées séparément. Ces architectures nécessiteront chacune une optimisation des paramètres de synthèse, la réactivité des espèces Ni^{2+} et Co^{2+} étant très différente.^[75]

III. Démarche adoptée dans le cadre de ce travail

L'axe de recherche développé dans le cadre de ce travail de thèse était de concevoir des hétérostructures biphasées permettant d'observer du photo-magnétisme à haute température, avec comme but ultime une application en tant que mémoire moléculaire fonctionnant à température ambiante. La stratégie proposée consistait à associer une phase photo-strictive à une phase magnétique dont la température de mise en ordre est relativement élevée. Le choix d'un composé présentant une forte réponse piézomagnétique (**PM**) pour la phase magnétique devrait permettre de voir ses propriétés magnétiques modulées sous l'effet de contraintes mécaniques générées par le biais de la déformation de la phase photo-strictive (**PS**) lorsque celle-ci est placée sous irradiation lumineuse.

Il est clair, à partir de l'état de l'art précédent, que l'une des principales difficultés pour progresser dans cet axe de recherche est l'élaboration contrôlée de tels objets dans une configuration pertinente pour exacerber les effets de couplage à l'interface. L'objectif premier était donc la croissance d'hétérostructures cœur-coquille combinant des phases photo-strictive et piézomagnétique à base d'analogues du Bleu de Prusse en s'attachant à maîtriser et caractériser un éventuel gradient de composition chimique ainsi que l'adaptation de la structure cristalline à l'interface. Ces deux aspects sont *a priori* déterminants pour le couplage mécanique envisagé. Ce premier objectif fait l'objet des deux chapitres suivants, chacun consacré à l'optimisation des conditions de synthèse pour la croissance d'architectures **PS@PM** (chapitre II) et **PM@PS** (chapitre III).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.J. Epstein, *MRS Bulletin* **2003**, 28, 492.
- [2] S. Decurtins, P. Gutlich, C.P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chemical Physics Letters* **1984**, 105, 1.
- [3] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704.
- [4] D.M. Adams, A. Dei, A.L. Rheingold, D.N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 8221.
- [5] R.W. Teale, D.W. Temple, *Physical Review Letters* **1967**, 19, 904.
- [6] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata, *Physical Review Letters* **1997**, 78, 4617.
- [7] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Physical Review Letters* **1997**, 78, 4257.
- [8] A. Marais, T. Merceron, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **1974**, 22, K209.
- [9] W. Lems, P.J. Rijniers, P.F. Bongers, U. Enz, *Physical Review Letters* **1968**, 21, 1643.
- [10] J.-W. Yoo, R.S. Edelstein, D.M. Lincoln, N.P. Raju, A.J. Epstein, *Physical Review Letters* **2007**, 99, 157205.
- [11] K.D. Bozdog, J.-W. Yoo, N.P. Raju, A.C. McConnell, J.S. Miller, A.J. Epstein, *Physical Review B* **2010**, 82, 094449.
- [12] Y. Okimoto, Y. Ogimoto, M. Matsubara, Y. Tomioka, T. Kageyama, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 1031.
- [13] D.A. Pejakovic, C. Kitamura, J.S. Miller, A.J. Epstein, *Physical Review Letters* **2002**, 88, 057202.
- [14] S. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Applied Physics Letters* **1997**, 70, 1040.
- [15] A. Goujon, F. Varret, V. Escax, A. Bleuzen, R. Verdaguer, *Polyhedron* **2001**, 20, 1347.
- [16] A. Goujon, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **2001**.
- [17] K. Nasu, H. Ping, H. Mizouchi, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2001**, 13, 693.
- [18] A. Hauser, *Chemical Physics Letters* **1986**, 124, 543.
- [19] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 2273.
- [20] N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Chemistry Letters* **2002**, 486.
- [21] H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 1245.
- [22] R. Ramesh, N.A. Spaldin, *Nature Materials* **2007**, 6, 21.
- [23] G. Srinivasan, *Annual Review of Materials Research*, Vol 40 **2010**, 40, 153.
- [24] M. Fiebig, *Journal of Physics D-Applied Physics* **2005**, 38, R123.
- [25] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S.X. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *Journal of Applied Physics* **2008**, 103, 031101.
- [26] W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2005**, 17, R803.
- [27] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Science* **2004**, 303, 661.
- [28] K. Mori, M. Wuttig, *Applied Physics Letters* **2002**, 81, 100.
- [29] J. Ryu, A.V. Carazo, K. Uchino, H.E. Kim, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **2001**, 40, 4948.
- [30] *Compte-rendus du GDR 3163 "Matériaux multiferroïques"*, **2009**.
- [31] C.W. Nan, G. Liu, Y.H. Lin, H.D. Chen, *Physical Review Letters* **2005**, 94, 197203.
- [32] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, *Materials Research Bulletin* **1978**, 13, 525.
- [33] G. Srinivasan, E.T. Rasmussen, B.J. Levin, R. Hayes, *Physical Review B* **2002**, 65, 134402.

- [34] A. Bleuzen, V. Escax, A. Ferrier, F. Villain, M. Verdaguer, P. Munsch, J.P. Itie, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, 3728.
- [35] S. Margadonna, K. Prassides, A.N. Fitch, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 15390.
- [36] L. Catala, D. Brinzei, Y. Prado, A. Gloter, O. Stephan, G. Rogez, T. Mallah, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 183.
- [37] J.T. Culp, J.H. Park, I.O. Benitez, Y.D. Huh, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3431.
- [38] J.T. Culp, J.H. Park, F. Frye, Y.D. Huh, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 2642.
- [39] S. Cobo, G. Molnar, F. Carcenac, P.A. Szilagy, L. Salmon, C. Vieu, A. Bousseksou, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, 10, 5042.
- [40] R.C. Millward, C.E. Madden, I. Sutherland, R.J. Mortimer, S. Fletcher, F. Marken, *Chemical Communications* **2001**, 1994.
- [41] J.T. Culp, J.H. Park, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 2842.
- [42] D.M. Pajerowski, M.J. Andrus, J.E. Gardner, E.S. Knowles, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 4058.
- [43] M. Pyrasch, A. Toutianoush, W.Q. Jin, J. Schnepf, B. Tieke, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 245.
- [44] J.T. Culp, J.H. Park, I.O. Benitez, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Polyhedron* **2003**, 22, 2125.
- [45] S. Ohkoshi, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 473, 245.
- [46] D. Papanikolaou, S. Margadonna, W. Kosaka, S. Ohkoshi, M. Brunelli, K. Prassides, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 8358.
- [47] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 3903.
- [48] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 4405.
- [49] T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato, K. Hashimoto, *Physical Review B* **1998**, 58, 8257.
- [50] M. Hanawa, Y. Moritomo, A. Kuriki, J. Tateishi, K. Kato, M. Takata, M. Sakata, *Journal of the Physical Society of Japan* **2003**, 72, 987.
- [51] H. Hanawa, Y. Moritomo, J. Tateishi, Y. Ohishi, K. Kato, *Journal of the Physical Society of Japan* **2004**, 73, 2759.
- [52] V. Escax, A. Bleuzen, J.P. Itie, P. Munsch, F. Varret, M. Verdaguer, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 4763.
- [53] I. Maurin, D. Chernyshov, F. Varret, A. Bleuzen, H. Tokoro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Physical Review B* **2009**, 79, 064420.
- [54] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C.C.D. Moulin, M. Verdaguer, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 6648.
- [55] A. Bleuzen, V. Escax, J.P. Itie, P. Munsch, M. Verdaguer, *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6, 343.
- [56] V. Escax, A. Bleuzen, C.C.D. Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 12536.
- [57] S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2001**, 2, 71.
- [58] J.D. Cafun, G. Champion, M.A. Arrio, C.C.D. Moulin, A. Bleuzen, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 11552.
- [59] N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 678.
- [60] H.W. Liu, K. Matsuda, Z.Z. Gu, K. Takahashi, A.L. Cui, R. Nakajima, A. Fujishima, O. Sato, *Physical Review Letters* **2003**, 90, 167403.

- [61] W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, S.I. Ohkoshi, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 8590.
- [62] H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E.D.L. Dangui, K. Boukheddaden, S.I. Ohkoshi, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 423.
- [63] A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *European Physical Journal B* **2000**, 14, 115.
- [64] S.M. Holmes, G.S. Girolami, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 5593.
- [65] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701.
- [66] E. Coronado, M.C. Gimenez-Lopez, G. Levchenko, F.M. Romero, V. Garcia-Baonza, A. Milner, M. Paz-Pasternak, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 4580.
- [67] L. Egan, K. Kamenev, D. Papanikolaou, Y. Takabayashi, S. Margadonna, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 6034.
- [68] M. Zentkova, Z. Arnold, J. Kamarad, V. Kavecansky, M. Lukacova, S. Mat'as, M. Mihalik, Z. Mitrova, A. Zentko, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2007**, 19, 266217.
- [69] K. Awaga, T. Sekine, M. Okawa, W. Fujita, S.M. Holmes, G.S. Girolami, *Chemical Physics Letters* **1998**, 293, 352.
- [70] T. Maeda, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, W. Kaneko, M. Ohba, H. Okawa, *Polyhedron* **2005**, 24, 2497.
- [71] W.E. Prout, E.R. Russell, H.J. Groh, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1965**, 27, 473.
- [72] Y. Prado, L. Lisnard, D. Heurtaux, G. Rogez, A. Gloter, O. Stephan, N. Dia, E. Riviere, L. Catala, T. Mallah, *Chemical Communications* **2011**, 47, 1051.
- [73] D.M. Pajerowski, F.A. Frye, D.R. Talham, M.W. Meisel, *New Journal of Physics* **2007**, 9, 222.
- [74] G. Fornasieri, M. Aouadi, P. Durand, P. Beaunier, E. Riviere, A. Bleuzen, *Chemical Communications* **2010**, 46, 8061.
- [75] D. Brinzei, Thèse de l'Université Paris-Sud, Orsay, **2007**.

CHAPITRE II

CROISSANCE DE PARTICULES COEUR-COQUILLE DE TYPE PHOTO-STRICTIF@PIÉZOMAGNÉTIQUE

Le premier système cœur-coquille envisagé combine des particules primaires du composé photo-strictif $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (**PS**) et une coquille de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ choisie comme phase magnétique (**PM**). L'avantage de la configuration **PS@PM** est que la phase **PS** est préformée. Il est donc *a priori* plus aisé de maîtriser sa composition chimique et la quantité de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ photo-excitable (qui conditionne l'amplitude de l'effet photo-strictif), pour peu que l'interdiffusion au sein de l'hétérostructure reste limitée. Pour une phase **PS** essentiellement formée de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, le paramètre de maille attendu à température ambiante est de 9,96 Å.^[1] Dans la série $\text{A}_x\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (A : alcalin), le paramètre de maille varie, lui, de 10,40 Å pour le composé $\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,69} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ sans alcalin (température de Curie, $T_C = 53$ K) à 10,57 Å pour la stœchiométrie $\text{Cs}_{0,91}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,96} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ($T_C = 89$ K).^[2] Les ions Ni et Cr restent toujours à l'état de valence +II et +III comme leurs précurseurs en solution. Un désaccord de paramètre de maille de 5% est donc à prévoir entre « cœur » et « coquille ». En cas d'hétéro-épitaxie, il sera possible de stabiliser une phase Ni-Cr déficitaire en alcalin, au moins au voisinage de l'interface, pour une meilleure adaptation du paramètre de maille. Un tel gradient de composition pour la phase **PM** ne constitue pas un verrou puisque la température de Curie globale reste toujours inférieure à 110 K, qui est la température de maintien de l'état photo-excité pour la phase **PS**. Nous abordons dans ce chapitre les détails liés à la synthèse de particules primaires de **RbCoFe**, leur stabilisation et la reprise de croissance d'une coquille de composition contrôlée dans des conditions permettant de limiter une nucléation parasite.

I. Synthèse des particules primaires de composition $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (PS)

I.1. Optimisation du protocole de synthèse

I.1.1. Conditions d'obtention de paires Co^{III} - Fe^{II} photo-excitable

Une représentation de la structure cristalline des analogues du Bleu de Prusse est donnée en Figure II-1, elle montre une alternance dans les trois directions de l'espace d'ions métalliques, ici Co et Fe, séparés par des ponts cyanures CN. Les sous-octants de la maille cubique à faces centrées (cfc) sont occupés par des cations alcalins ou des molécules d'eau.

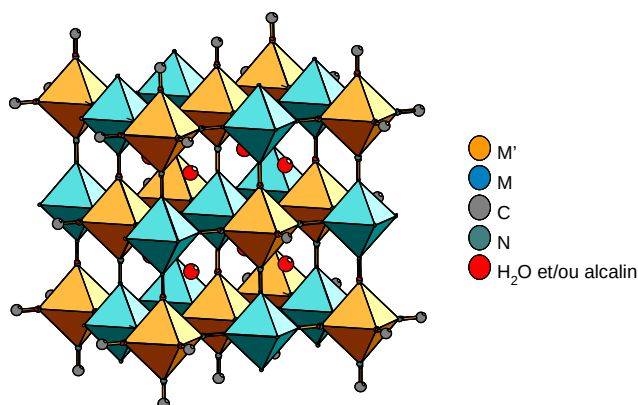


Figure II-1 : Représentation en polyèdres de coordination de la structure d'un analogue du Bleu de Prusse, $\text{A}_x\text{M}'[\text{M}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, où M,M' représentent des métaux de transition et A un alcalin. Elle consiste en une alternance d'octaèdres $[\text{M}(\text{CN})_6]$ et $\text{M}'\text{N}_6$ liés par leurs sommets. Des lacunes sont présentes sur le sous-réseau métallocyanure, elles ne sont pas représentées ici.

Les particules d'hexacyanoferrate de cobalt sont ici synthétisées par coprécipitation en solution aqueuse à partir des précurseurs $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et RbNO_3 . A l'état de soluté, le cobalt se trouve sous la forme d'un complexe hexaaquo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]$, donc à son degré d'oxydation +II, et le fer à son degré +III. Or, pour la stœchiométrie $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ attendue, ces deux espèces sont respectivement au degré d'oxydation +III et +II. Il doit donc se produire, en parallèle à la réaction de coprécipitation, une réaction d'oxydo-réduction. Plusieurs hypothèses ont été proposées comme force motrice de l'oxydo-réduction. La première fait référence à une augmentation du champ de ligand autour du cobalt lorsque les molécules OH_2 sont progressivement remplacées par des ligands NC venant des métallocyanures. Le changement de l'environnement moyen autour du cobalt, de $[\text{CoO}_6]$ à $[\text{CoO}_{6-y}\text{N}_y]$, entraînerait alors une diminution du potentiel rédox du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$. Le potentiel rédox de ce couple dans son environnement initial correspond à celui du couple $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6/\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6$, soit

1,92 V.^[3] Le champ de ligand pour le groupement NC lié par l'azote étant supposé plus faible que celui de l'eau, par exemple comparable à celui de NH₃, le potentiel rédox du couple Co^{III}/Co^{II} serait alors abaissé au-dessous de celui du couple Fe^{III}(CN)₆/Fe^{II}(CN)₆ comme schématisé en Figure II-2.

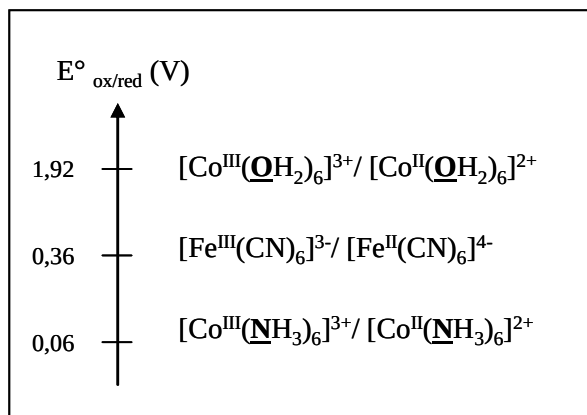


Figure II-2 : Potentiel standard des couples $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} / [\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ d'après Shriver et Atkins.^[3]

J.-D. Cafun a cependant montré par spectroscopie d'absorption des rayons X que le ligand cyanure lié par l'azote exerce un champ de ligand faible, comparable à celui exercé par des ligands OH₂.^[4] Il suggère que la réaction rédox est la conséquence de la formation de ponts Co-NC-Fe qui augmentent le pouvoir réducteur des entités Co^{II}(NC)₅(OH₂) majoritairement présentes dans la phase recherchée, et qui augmentent également le potentiel rédox du couple Fe^{III}(CN)₆/Fe^{II}(CN)₆.

Pour assurer l'électroneutralité du solide formé par coprécipitation, il est nécessaire d'insérer des cations alcalins comme compensateurs de charge. Par ailleurs, la réaction d'oxydo-réduction implique une paire Co-Fe, de sorte que pour que le fer soit uniquement à l'état de valence +II, il faut satisfaire la formule $\text{Rb}_x\text{Co}^{\text{II}}_{(1-y)}\text{Co}^{\text{III}}_y[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, avec $x = 3y - 2$. L'insertion d'un alcalin dans les sites interstitiels tétraédriques de la maille (Figure II-1) dépend fortement de sa taille. Puisque ce sont des interactions électrostatiques avec les ligands cyanures qui vont permettre à l'alcalin d'être stabilisé dans les sous-octants de la structure, si celui-ci est de taille comparable aux dimensions des cavités entre octaèdres, les interactions ligand-alcalin seront renforcées. L'insertion de l'alcalin césium sera donc favorisée vis-à-vis de celle du rubidium, du potassium ou du sodium.

Pour stabiliser la composition $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, il faut d'une part utiliser un excès de rubidium et d'autre part favoriser la formation d'entités Co(OH₂)(NC)₅ et donc se placer dans un large excès de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dans le mélange réactionnel. Dans le cas inverse, il tend à se former l'autre stœchiométrie extrême ne contenant pas d'alcalin, $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, pour laquelle les ions Co et Fe sont respectivement de valence +II et +III comme leurs précurseurs en solution.

Pour se placer en excès de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ à tout instant, une méthode consiste à ajouter au goutte-à-goutte une solution contenant un sel de cobalt à une solution d'ions ferricyanures.^[1] Elle a été retenue pour la voie de synthèse mise en œuvre.

I.1.2. Schéma de synthèse

Le protocole mis en place pour la synthèse de particules de composition $\text{Rb}_{0,46}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,79} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ (**RbCoFe**) a été adapté des travaux de V. Escax pour la méthode d'ajout^[1] et de ceux de J.-H. Park pour les concentrations des précurseurs utilisées.^[5]

Une solution aqueuse de 100 mL, contenant du nitrate de rubidium RbNO_3 à 12,5 mM et du nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 5 mM, est ajoutée goutte à goutte à 100 mL d'une solution aqueuse de ferricyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 20 mM, sous agitation moyenne (450 rpm). De la sorte, on a à tout instant un large excès d'ions ferricyanures dans le milieu réactionnel, permettant de stabiliser la stœchiométrie souhaitée. De l'eau Milli-Q[®] est systématiquement utilisée pour la préparation des solutions. L'ajout est réalisé à l'aide d'une pompe péristaltique à une vitesse de 1,5 mL/min. La température du milieu réactionnel, ajustée à 20°C, est maintenue constante pendant l'addition à l'aide d'un bain thermostaté. Au fur et à mesure de l'ajout, la solution contenue dans le bécher passe d'une couleur jaune prononcé à vert foncé.

La solution colloïdale ainsi obtenue s'est avérée stable pendant plusieurs semaines. Comme mentionné par Catala et col.,^[6] la stabilisation du colloïde est ici assurée par l'existence d'une charge nette à la surface des particules. Un potentiel zêta de -49 mV est ainsi mesuré pour la dispersion post-synthèse. 120 mL de cette solution sont prélevés et centrifugés à 26 000 g, pendant 30 min. Le culot est ensuite lavé trois fois avec de l'eau Milli-Q[®] puis séché à l'air libre. 82 mg de poudre violet foncé sont ainsi récupérés, qui serviront à la caractérisation des particules primaires. Notons qu'après synthèse, les poudres sont systématiquement conservées au réfrigérateur.

I.1.3. Taille moyenne et polydispersité

La taille des particules a été précisée à l'aide d'un granulomètre laser dont le fonctionnement est basé sur le principe de la Diffusion Dynamique de la Lumière (MALVERN Zetasizer Nano-ZS). C'est le diamètre hydrodynamique moyen des particules en solution que l'on mesure par cette méthode. L'appareil permet par ailleurs la détermination du potentiel zêta des particules par une mesure électrophorétique. Si l'analyse en nombre donne 62 ± 5 nm de taille moyenne pour les particules obtenues en fin de synthèse (Figure II-3(a)), les images de microscopie électronique à balayage (MEB) montrent une polydispersité très importante (Figure II-3(b)). Des particules de

petites tailles, inférieures à 20 nm, sont présentes en grand nombre et la taille moyenne déduite des mesures de DDL n'est représentative que des plus grosses.

Les concentrations élevées en précurseurs utilisées pour l'obtention d'un composé contenant une majorité de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ photo-excitable implique que l'on se trouve dans une gamme de concentrations où les processus de nucléation et de croissance interviennent de manière concomitante. De nouveaux germes sont formés en continu alors que dans le même temps des germes déjà formés croissent par diffusion puis incorporation des précurseurs à la surface des particules. Les étapes de nucléation et croissance se chevauchent sur une grande partie de la durée de l'ajout (environ 1h), ce qui explique que des particules très polydisperses en taille soient obtenues.

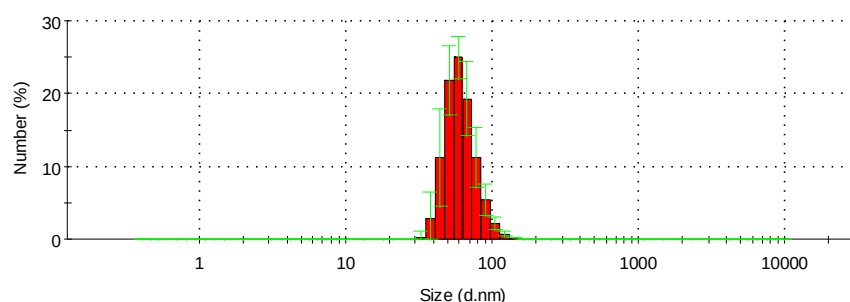


Figure II-3(a) : Distribution du diamètre hydrodynamique des particules de **RbCoFe** post-synthèse, par analyse en nombre des données de granulométrie laser.

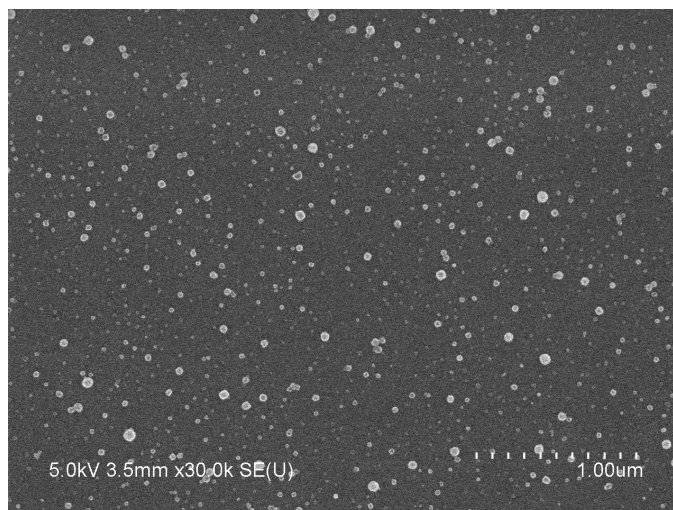


Figure II-3(b) : Micrographie MEB de la solution post-synthèse montrant la dispersion en taille des particules de **RbCoFe**. Pour l'imagerie, le colloïde est déposé sur un substrat de Si/SiO₂ recouvert d'une couche d'un polychlorure de diallyldiméthylammonium (PDDAC), polymère de charge positive, *i.e.* opposée à celle des particules.

Nous avons tenté de diminuer la polydispersité des particules primaires de deux façons différentes :

- La première voie consistait à moduler la vitesse d'ajout en gardant des volumes et des concentrations identiques à ceux utilisés pour la synthèse précédente. La solution contenant les précurseurs Co et Rb a été ajoutée rapidement (moins de 5 s) à la solution de $K_3Fe(CN)_6$. La taille moyenne des particules est alors réduite à 22 nm, et la dispersion en taille a nettement diminué par rapport au cas précédent. Cependant, à la fois la valeur du paramètre de maille déterminée par diffraction des rayons X sur poudre et les mesures de spectroscopie infrarouge suggèrent la présence de paires $Co^{II}-Fe^{II}$ en quantité plus importante que pour l'échantillon dont la synthèse est décrite au § I.1.2. Cela correspond donc à une insertion réduite de rubidium dans la structure, confirmée par analyse élémentaire.
- La deuxième voie revenait à diminuer la sursaturation par rapport à la synthèse de référence, en conservant la même vitesse d'ajout (1,5 mL/min), les mêmes rapports de concentrations entre précurseurs et des quantités de précurseurs similaires. 250 mL de solution contenant les précurseurs Co (2 mM) et Rb (5 mM) ont été ajoutés à une solution de 250 mL contenant le précurseur $Fe(CN)_6$ (8 mM). La réduction de la sursaturation permet de diminuer la vitesse de nucléation et donc le nombre de germes formés. Les quantités de précurseurs ajoutés étant rigoureusement identiques à la synthèse de référence, les particules présentent une taille moyenne plus importante, près de 110 nm d'après les mesures de DDL. La polydispersité en taille a diminué mais reste non négligeable car on reste dans une gamme où nucléation et croissance se superposent. De plus, l'insertion de l'alcalin dans la structure est légèrement moins importante d'après l'analyse élémentaire.

Ces tentatives pour réduire la polydispersité ont mené à une moins bonne insertion du rubidium dans la structure. Une troisième voie, que nous n'avons pas explorée, aurait consisté à réduire la sursaturation en diminuant la concentration en Co, tout en conservant un large excès de fer dans le milieu réactionnel.^[1] Le protocole décrit en partie I.1.2 a donc été retenu pour la synthèse des particules primaires de **RbCoFe**. Même si cette synthèse conduit à des particules assez polydisperses en taille, cette dispersion sera réduite *a posteriori* par centrifugation sélective.

I.1.4. Élimination des précurseurs en excès

A l'issue de la synthèse, les concentrations des espèces n'ayant pas réagi ont été déterminées par spectroscopie d'émission atomique avec atomisation par plasma à couplage inductif ou ICP/AES. Ces mesures ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS. A cette fin, les particules ont été extraites du surnageant par centrifugation à 60 000 g pendant 20 min. Les concentrations résiduelles valent respectivement $8,5 \pm 0,2$ mM, $5,4 \pm 0,2$ mM et $2,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$ mM pour les éléments Fe, Rb et Co. Afin de maîtriser la composition chimique de

la coquille, il était essentiel d'éliminer ces précurseurs en excès, notamment les ions ferricyanures susceptibles d'être incorporés lors de l'étape de reprise de croissance. La conséquence d'un tel mélange serait l'obtention d'une phase inhomogène dans son épaisseur, potentiellement riche en phase ferromagnétique $\text{Rb}_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ au voisinage de l'interface. Pour le rubidium non réagi, il ne devrait pas y avoir de problème de contamination puisque cet élément est également présent dans la coquille. Un excès de ce précurseur pourrait néanmoins favoriser la nucléation homogène de particules de **RbNiCr** lors de la reprise de croissance.

Les précurseurs en excès ont donc été éliminés par lavage dans le solvant de synthèse. Pour cela, les particules sont d'abord récupérées par centrifugation à 11 400 g pendant 30 min. Le surnageant est alors éliminé et les particules contenues dans le culot sont redispersées dans de l'eau Milli-Q®. Comme nous le verrons par la suite, cette vitesse de centrifugation permet également un tri en taille, en éliminant les particules les plus petites. Cette étape de lavage est répétée plusieurs fois et son efficacité contrôlée par spectroscopie d'absorption UV-visible en analysant, dans le surnageant, les bandes d'absorption caractéristiques du précurseur en large excès, ici les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Un exemple de suivi est donné en Figure II-4(a).

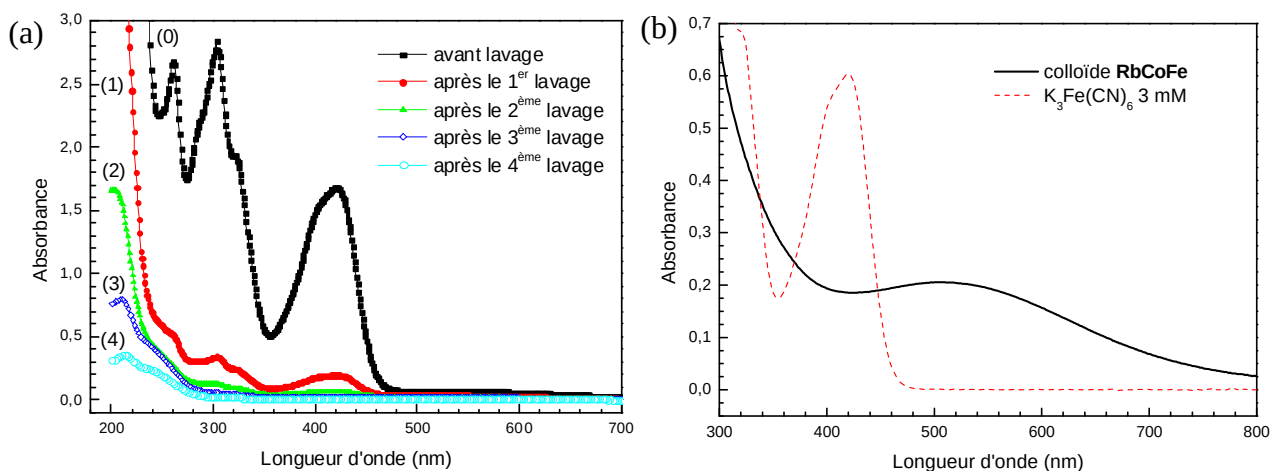


Figure II-4 : Spectres d'absorption UV-visible du surnageant après centrifugation de la solution post-synthèse et après chaque étape de lavage (a). Spectre d'une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 3 mM et d'une solution colloïdale de particules de **RbCoFe** (b). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre VARIAN Cary50.

Pour une analyse quantitative, nous nous sommes attachés à suivre l'évolution des bandes à 300 et 420 nm, attribuées au transfert de charge du ligand cyanure vers le centre métallique.^[1] Comme montré sur la Figure II-4(b), le composé **RbCoFe** présente une bande d'absorption principale très large (bande d'intervallence $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$), centrée vers 510 nm. Son influence sur l'intensité des bandes du chromophore $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ne s'est pas avérée significative, même après la séparation du surnageant post-synthèse qui contient de nombreuses particules de petite taille. En effet, le dosage spectrophotométrique donne 8,2 mM pour les ions ferricyanures proche des 8,5 mM déduit des mesures d'analyse élémentaire, alors que des vitesses de centrifugation très

différentes (respectivement 11 400 g et 60 000 g) ont été utilisées pour les deux types de dosage. Comme illustré par la Figure II-4(a), l'intensité des bandes d'absorption des ions ferricyanures diminue graduellement au fur et à mesure des lavages. Au bout du troisième, sa concentration résiduelle est évaluée à 0,17 mM.

I.2. Caractérisations en termes de taille et de composition chimique

L'ensemble des caractérisations décrites dans cette partie ont été réalisées sur l'échantillon dont la synthèse est décrite au paragraphe I.1.2, une fois la poudre lavée et séchée. L'analyse de la phase formée, et la détermination de la fraction de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, a nécessité la mise en œuvre de plusieurs techniques complémentaires détaillées ci-après.

I.2.1. Analyse chimique

La composition nominale de l'échantillon a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique ICP combinée à une analyse CHN. Ces mesures ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS. Cette composition correspond à la formule $\text{Rb}_{0,46\pm0,02}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,79\pm0,04} \cdot 3,2\pm0,6\text{H}_2\text{O}$ (cf. Annexe A.1). Le nombre de molécules d'eau déduit de ces mesures est en accord avec la perte de masse obtenue par analyse thermogravimétrique au laboratoire.

I.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La nature et la pureté de l'échantillon ont été précisées par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert, monté en géométrie Bragg-Brentano et équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Il est également doté d'un monochromateur arrière en graphite permettant de réduire le signal de fluorescence du fer et du cobalt. Le diffractogramme obtenu indique que l'échantillon est monophasé car il est possible d'indexer toutes les raies de Bragg dans un même système cubique avec un mode de réseau à faces centrées (Figure II-5). Aucune phase secondaire cristallisée n'est présente.

L'ajustement de la position des raies de Bragg par affinement de profil avec contrainte de maille* (méthode implémentée dans la suite de programmes FULLPROF^[7]) permet la détermination précise de la métrique du réseau. A température ambiante, le paramètre de maille vaut $9,955 \pm 0,005 \text{ \AA}$, ce qui donne une première indication sur les degrés d'oxydation des métaux. Une comparaison avec les données de la littérature montre que le composé est essentiellement formé

* Full Pattern Matching en anglais.

de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ puisqu'un paramètre de maille de $10,32 \pm 0,03 \text{ \AA}$ serait attendu pour des paires majoritairement $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.^[1, 8] En effet, des études antérieures ont montré que la taille du cation alcalin inséré dans le réseau n'a pas une influence déterminante sur la valeur du paramètre de maille.^[1] C'est essentiellement la différence de la longueur de liaison Co-N suivant l'état d'oxydation du cobalt,^[9] et donc la fraction relative $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, qui impose le volume de maille. Les rayons ioniques à considérer pour une coordination six sont : $\text{RI}(\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}) = 0,545 \text{ \AA}$, $\text{RI}(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}) = 0,745 \text{ \AA}$, $\text{RI}(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}) = 0,55 \text{ \AA}$ et $\text{RI}(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}) = 0,61 \text{ \AA}$ pour les ions cobalt et fer, d'après les tables de Shannon et Prewitt.^[10] HS et BS font ici référence à des configurations haut spin et bas spin.

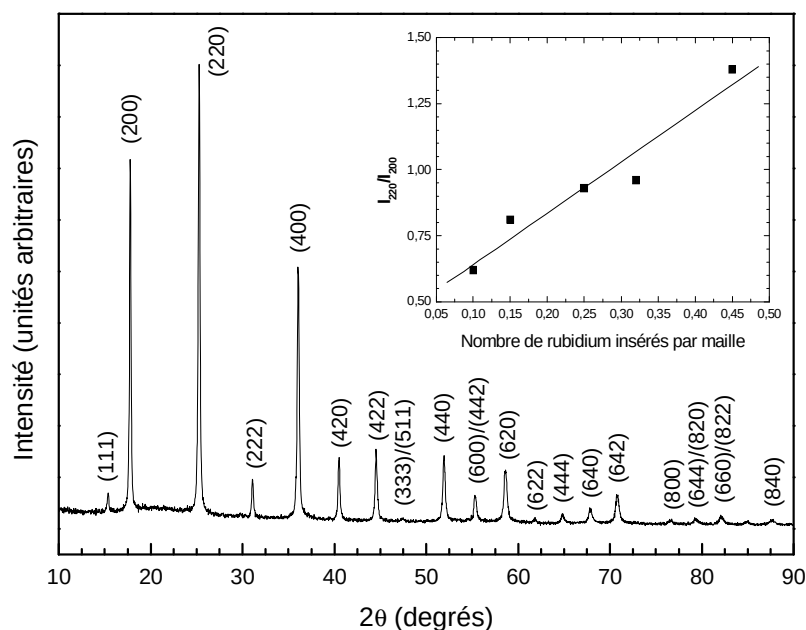


Figure II-5 : Diagramme de diffraction des rayons X des particules primaires de **RbCoFe** ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). En encart, rapport des intensités des raies (220) et (200) en fonction du nombre d'atomes de rubidium insérés dans une maille primitive, adapté des travaux de V. Escax.^[1]

Une analyse plus précise du diffractogramme basée sur les intensités relatives de certaines réflexions permet d'obtenir une information supplémentaire sur la teneur en alcalin. En effet, V. Escax *et al.* ont montré que le rapport des intensités intégrées des raies (220) et (200) (I_{220}/I_{200}) augmente de façon quasi-linéaire avec le nombre de cations alcalins insérés par maille (encart de la Figure II-5).^[1] En effet, pour un composé de formule générale $\text{Rb}_n\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(n+2)/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, avec les ions cobalt, fer et rubidium occupant respectivement les positions de Wyckoff $4a$ (0,0,0), $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) et $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) ou ($3/4, 3/4, 3/4$) du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, les facteurs de structure pour les raies (200) et (220) s'écrivent respectivement comme :

$$F_{200} = f_{\text{Co}} + \frac{n+2}{3} f_{\text{Fe}} - n f_{\text{Rb}} \quad \text{et} \quad F_{220} = f_{\text{Co}} + \frac{n+2}{3} f_{\text{Fe}} + n f_{\text{Rb}}$$

avec f_{Co} , f_{Fe} et f_{Rb} les facteurs de diffusion des atomes de Co, Fe et Rb. Pour l'échantillon **RbCoFe** synthétisé, le rapport I_{220}/I_{200} est de 1,4, *i.e.* identique à celui obtenu par V. Escax pour un composé de stœchiométrie similaire.

I.2.1.2. Propriétés magnétiques

L'étude précédente par DRX ne permettant pas un suivi quantitatif du nombre de paires photo-commutables $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, nous nous sommes également attachés à caractériser les propriétés magnétiques de la phase formée. Celles-ci ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) Cryogenic SX600. La poudre est placée dans du film plastique alimentaire dont la faible contribution diamagnétique est soustraite dans les courbes et résultats présentés.

L'aimantation *Field Cooled* mesurée sous 50 G (Figure II-6(a)) est révélatrice d'un comportement paramagnétique, provenant de la contribution des ions Co^{II} . La majeure partie des espèces, *i.e.* $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$ et $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$ où BS représente la configuration bas spin, sont diamagnétiques. L'aimantation mesurée en fonction du champ magnétique à 10 K est représentée en Figure II-6(b). L'absence d'hystérésis confirme le comportement paramagnétique.

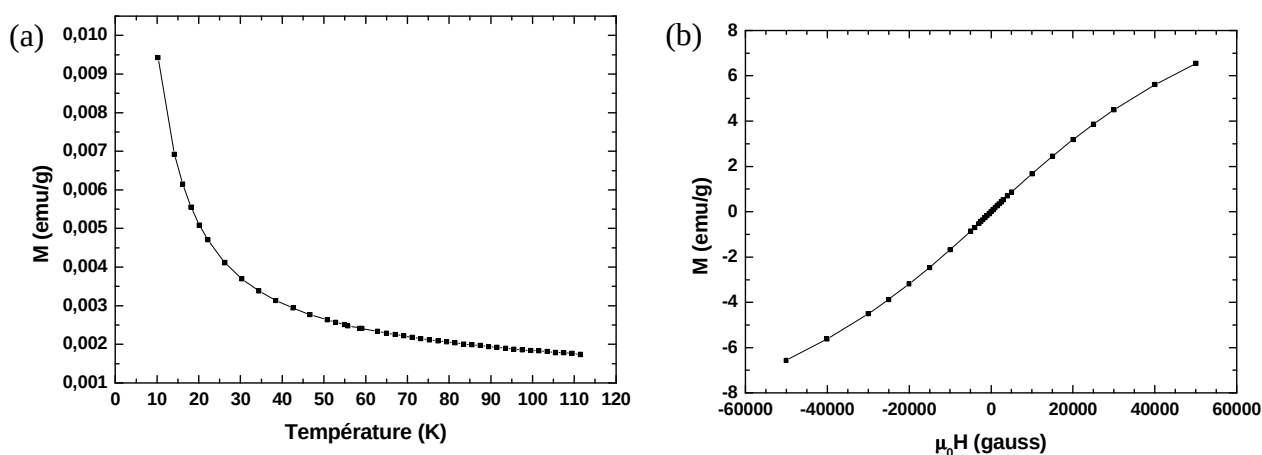


Figure II-6 : Aimantation *Field Cooled* mesurée sous 50 G (a) et aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 10 K (b) pour l'échantillon **RbCoFe**.

La variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température, $\chi_M \cdot T$ est représentée entre 100 et 300 K sur la Figure II-7. Sa valeur à température ambiante, $1,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, est comparable à celle donnée par Sato *et al.* pour le composé $\text{Rb}_{0,53}\text{Co}^{\text{III}}_{0,67}\text{Co}^{\text{II}}_{0,33}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0,80} \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$.^[11] Les ions Co^{II} étant supposés isolés dans une matrice diamagnétique, leurs interactions peuvent être négligées donnant lieu à un comportement paramagnétique sur toute la gamme de températures. $\chi_M \cdot T$ s'écrit alors comme :

$$\chi_M \cdot T = \sum_{ions} C_i$$

où C_i est la constante de Curie de l'ion i . La littérature donne une valeur de constante de Curie de $3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valeur moyenne de $\chi_M \cdot T$ prise entre 100 et 300 K)[†] pour l'ion Co^{II} dans le composé $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4,2 \text{ H}_2\text{O}$, avec des ions Co^{III} diamagnétiques en configuration bas spin.^[1] La valeur de $\chi_M \cdot T$ pour l'échantillon **RbCoFe** entre 100 et 300 K est de $0,94 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. On en déduit que l'échantillon **RbCoFe** contient 0,29 ions Co^{II} par unité formulaire, de sorte que pour la composition déterminée par analyse élémentaire, les degrés d'oxydation des métaux s'écrivent comme $\text{Rb}_{0,46}\text{Co}^{\text{III}}_{0,71}\text{Co}^{\text{II}}_{0,29}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0,79} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$, et vérifient l'électroneutralité du solide. De cette manière, le nombre de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ est évalué à 0,71 par unité formulaire. Le rapport atomique $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ vaut 41% et est comparable à celui du composé $\text{Rb}_{0,53}\text{Co}^{\text{III}}_{0,67}\text{Co}^{\text{II}}_{0,33}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0,80} \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$ (49%), pour lequel les degrés d'oxydation ont été établis par des mesures de spectroscopies infrarouge et Mössbauer.^[11] Le composé $\text{Rb}_{0,45}\text{Co}^{\text{III}}_{0,83}\text{Co}^{\text{II}}_{0,17}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ décrit par Bleuzen *et al.* correspond à un rapport $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ de 21%,^[12] ce qui peut être lié au fait que la synthèse a été réalisée en milieu acide.^[1]

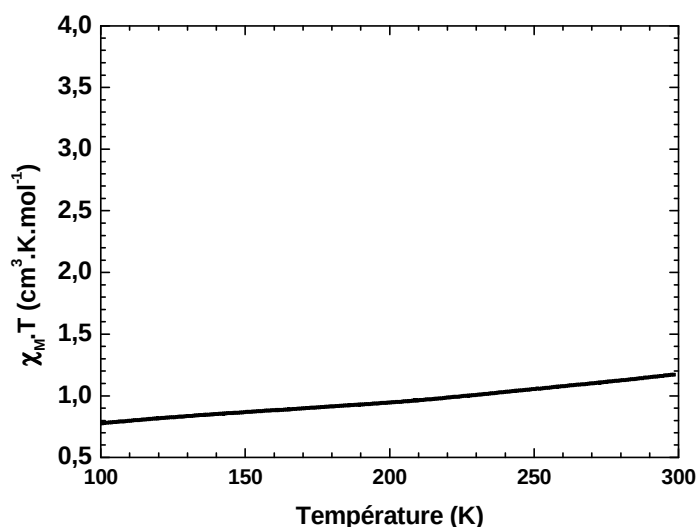


Figure II-7 : Variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température, $\chi_M \cdot T$ pour l'échantillon **RbCoFe**.

I.2.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouge décrits dans ce mémoire ont tous été mesurés sur poudre à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier BRUKER Equinox 55 équipé d'un dispositif permettant des mesures en réflexion en géométrie ATR (*Attenuated Total Reflectance*).

[†] Pour les ions Co^{II} et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ l'existence d'une contribution orbitale conduit à une dépendance en température de la constante de Curie. Celle-ci est négligée ici et seules les valeurs moyennes de ces constantes sur la gamme 100-300 K sont considérées par la suite.

Le spectre de l'échantillon **RbCoFe**, sur la gamme 400-4000 cm^{-1} , est donné en Figure II-8(a). Quatre bandes sont clairement distinguées, dont l'attribution est basée sur une comparaison avec les données de la littérature.^[2, 13, 14] La première est une bande large centrée vers 3400 cm^{-1} , avec un épaulement fin à 3632 cm^{-1} ; elle est associée au mode de vibration antisymétrique des liaisons O-H des molécules d'eau zéolitiques ou liées, présentes dans les sous-octants de la maille cfc (cf. la Figure II-1). Une autre bande d'intensité relativement faible, caractéristique de la flexion de l'angle H-O-H de ces molécules d'eau, est également observée à 1605 cm^{-1} avec un épaulement autour de 1660 cm^{-1} . Les bandes à 536 et à 2120 cm^{-1} , d'intensités plus importantes, sont caractéristiques du squelette cyanométallate. La première est associée à l'étirement de la liaison $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}$ alors que la seconde est attribuable à l'étirement de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ des ligands cyanures. On s'intéressera par la suite uniquement aux modifications intervenant dans la gamme 2000-2250 cm^{-1} (Figure II-8(b)). La déconvolution des différentes contributions révèle une bande principale à 2121 cm^{-1} , attribuée à l'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$, avec l'atome d'azote lié à un cobalt au degré d'oxydation +III et l'atome de carbone à un fer au degré d'oxydation +II. Une contribution des paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ est détectée à 2070 cm^{-1} . La comparaison avec les données magnétiques n'est pas directe, du fait de la différence des sections efficaces d'absorption des enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$.^[15] De plus, les lacunes de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ pourraient ne pas être réparties statistiquement dans la structure, mais se situer préférentiellement au voisinage des ions Co^{II} .

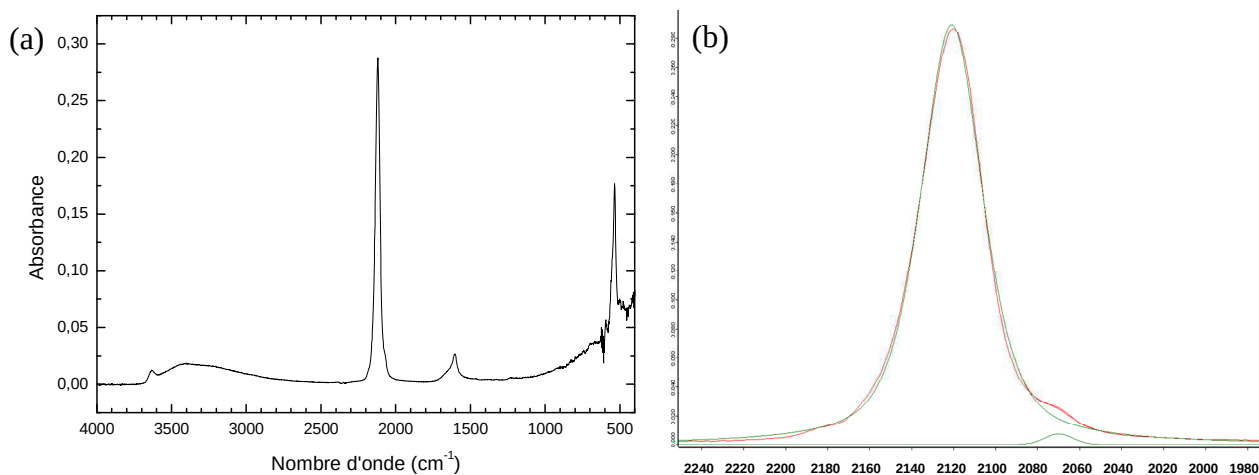


Figure II-8(a) : Spectre infrarouge mesuré en réflexion sur une poudre du composé **RbCoFe** (a) et déconvolution de la bande à 2120 cm^{-1} (b).

I.2.1.4. Propriétés de photo-commutation

Les propriétés de photo-commutation des particules de **RbCoFe** ont, elles, été précisées par des mesures de réflectivité réalisées au GEMAC à l'Université de Versailles avec le concours d'E. CODJOVI (cf. Annexe A.1). Le principe de la mesure repose sur l'existence d'un contraste

d'indice optique entre la phase basse température à l'équilibre et la phase photo-excitée. Pour ces composés présentant une large bande d'intervallence $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ (cf. Figure II-4(b)), il est difficile de dissocier une longueur d'onde excitatrice et une longueur d'onde permettant uniquement de sonder l'état du système. Par conséquent, le faisceau lumineux, choisi ici dans le rouge/proche infrarouge, sert à la fois de source d'excitation et de sonde.

L'échantillon est d'abord refroidi sous lumière, puis l'irradiation maintenue à 80 K pour une nuit (Figure II-9). La forte diminution de l'intensité réfléchie au-dessous de 120 K traduit la formation de la phase photo-excitée. Le réchauffement de l'échantillon permet alors de déterminer la température de retour de l'état photo-induit qui est d'environ 105 K, en accord avec celle obtenue par Goujon *et al.* pour un échantillon de composition similaire et par le même type de mesure.^[16] L'évolution marquée de la ligne de base avec la température sur le domaine 300-160 K peut provenir d'un décalage vers le bleu de la bande d'absorption du solide mais également d'une modification de la distance fibre optique/échantillon.

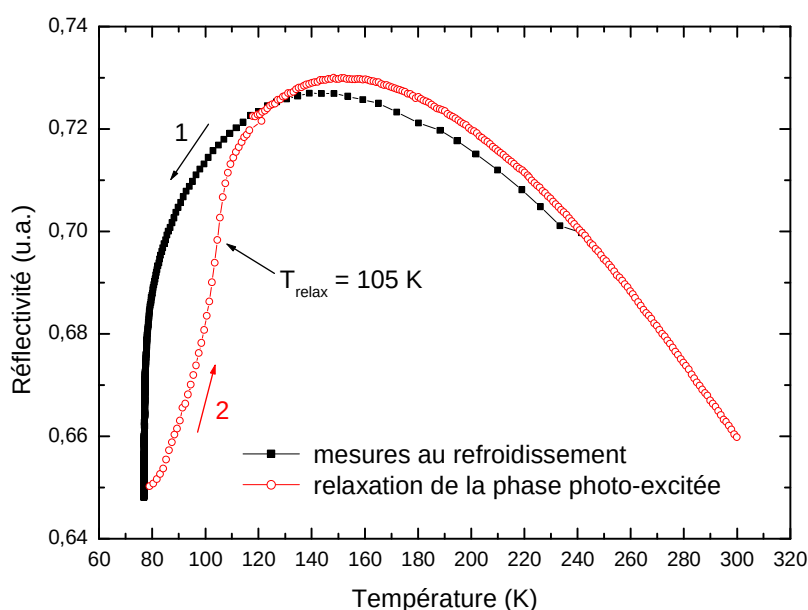


Figure II-9 : Courbes de réflectivité pour les particules primaires de **RbCoFe**. L'échantillon est d'abord refroidi sous éclairage continu dans le rouge/proche infra-rouge (filtre passe-haut, $\lambda \geq 665 \text{ nm}$), puis l'irradiation est maintenue pour une nuit à 80 K. Le retour thermique de la phase photo-excitée est alors enregistré. Les mesures au réchauffement ont été réalisées avec une vitesse de balayage de $0,7 \text{ K.min}^{-1}$.

I.2.2. Analyses morphologique et microstructurale

La taille moyenne et la dispersion en taille obtenue à l'issue des centrifugations sélectives (cf. l'étape de lavage, § I.1.4) ont été déterminées par microscopie électronique à balayage en utilisant un microscope HITACHI S4800 équipé d'un canon à effet de champ. Pour que la

morphologie et l'état d'agrégation des particules, une fois déposées sur le support à imager, soient bien représentatifs de l'organisation des particules dans la dispersion, la préparation des échantillons est déterminante. La solution colloïdale est donc déposée sur un substrat de silicium, préalablement nettoyé par trempage dans un mélange piranha, puis recouvert de quelques monocouches d'un polymère ionique de charge opposée à celles des particules (procédure détaillée en Annexe A.1). Nous avons utilisé ici un polychlorure de diallyldiméthylammonium (PDDAC).

Les images réalisées à différents grossissements donnent accès à la taille moyenne, à la dispersion en taille et à l'état d'agrégation des particules. Une micrographie type de l'échantillon **RbCoFe**, après trois lavages,[‡] est donnée en Figure II-10(a). La comparaison avec la Figure II-3(b) rend compte de la sélectivité en taille des centrifugations, avec une polydispersité fortement réduite. L'analyse de cette image avec le logiciel IMAGEJ^[17] témoigne d'une distribution log-normale de tailles, avec une valeur moyenne de 47 nm et une déviation standard de 12 nm (Figure II-10(b)). Notons que certaines particules sont très facettées et ont une apparence cubique, alors que d'autres ont une forme plus arrondie. Dans la majorité des cas, la taille mesurée est directement l'arête de la particule alors que pour d'autres plus arrondies, il s'agit du diamètre.

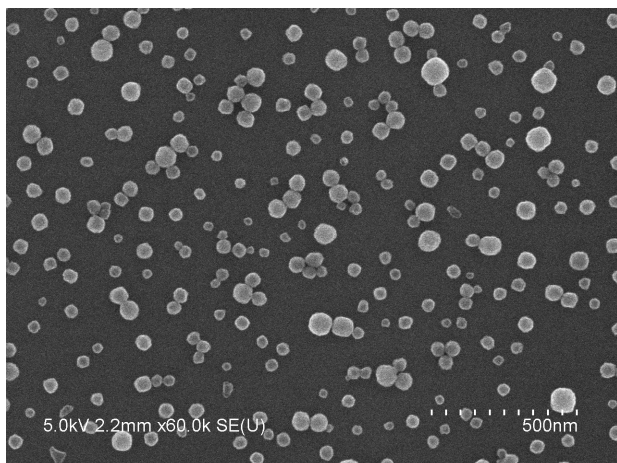


Figure II-10(a) : Micrographie MEB des particules de **RbCoFe** après trois lavages par centrifugation à 11400 g. Pour l'imagerie, les particules sont déposées sur un substrat de Si/SiO₂ sur lequel a été déposée une couche d'un polychlorure de diallyldiméthylammonium.

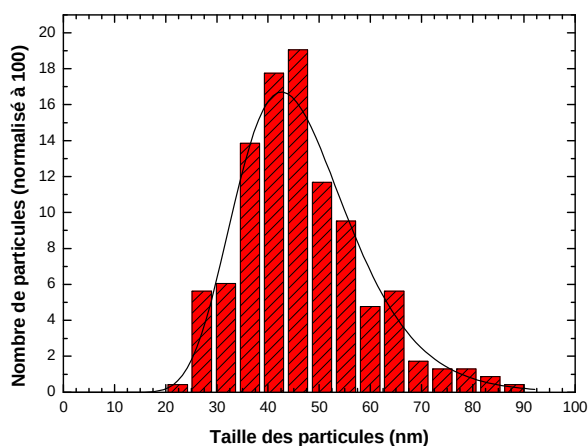


Figure II-10(b) : Histogramme représentant la distribution en taille des particules de **RbCoFe** à l'issue du troisième lavage. La distribution est déduite de l'analyse de l'image de gauche, sur 230 particules environ.

La longueur de cohérence des domaines de diffraction a été déterminée d'après le diagramme de poudre de la Figure II-5 par analyse du profil de raie par la méthode de Langford,^[18] en utilisant à nouveau le logiciel FULLPROF. L'ensemble des pics de Bragg est considéré pour cette analyse microstructurale, qui tient compte d'une fonction de résolution instrumentale évaluée dans les mêmes conditions d'acquisition à partir d'une poudre de silicium (*Strem Chemicals*) de

[‡] Ces lavages ont été réalisés en utilisant une solution aqueuse de K₃Fe(CN)₆ à 0,3 mM, cf. partie I.3.

325 mesh (environ 40 μm). En faisant l'hypothèse que la largeur de raie provient uniquement d'effets de taille finie des cristallites et non pas de micro-déformations dans le volume des grains, on trouve que la longueur de cohérence est de 47 ± 2 nm. Elle est comparable à la taille moyenne des particules déterminées à partir de la micrographie MEB de la Figure II-10(a), indiquant que les particules sont monocristallines.

La synthèse par coprécipitation du composé $\text{Rb}_{0,46}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,79} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ (**PS**) a conduit à des particules monocristallines de forme cubo-octédrique et de taille moyenne 47 nm. La polydispersité en taille, initialement importante, a été réduite par des centrifugations sélectives. La valeur du paramètre de maille, les caractérisations infrarouge et l'analyse des données magnétiques confirment que l'échantillon est majoritairement formé de paires photo-excitable $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$. Par ailleurs, des mesures de réflectivité ont permis de vérifier la température de retour de l'état photo-excité, 105 K, *i.e.* comparable aux données de la littérature. En cherchant à exploiter les concentrations résiduelles en ions Co^{2+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et Rb^+ dans le surnageant de la solution post-synthèse afin d'évaluer la solubilité du composé, nous avons constaté que si le ratio Rb/Fe pour les espèces consommées correspondait bien à celui de la phase solide, le rapport Co/Fe était lui bien plus grand (1,67 au lieu de 1,26). Il est probable qu'un hydroxyde de cobalt se soit formé au cours de la synthèse ou lors de la conservation de la dispersion avant dosage. Dans le premier cas, aucune méthode de caractérisation n'a permis de le mettre en évidence, indiquant qu'il aurait été éliminé au cours des lavages.

I.3. Stabilisation de la dispersion de particules primaires

Une partie de cette étude a été réalisée avec le concours de J. LEMAINQUE dans le cadre d'un stage de DUT de deux mois (2009/2010).

I.3.1. Flocculation des particules primaires par lavages à l'eau

Malgré une force ionique relativement élevée, 0,03 M environ, due à la présence de nombreux précurseurs n'ayant pas réagi et des contre-ions, la solution colloïdale obtenue après synthèse s'est avérée stable pendant plusieurs semaines. Le potentiel zêta des particules était de -49 mV,

indiquant une charge de surface négative.[§] Lors de l'élimination des précurseurs en excès par lavage à l'eau (§ I.1.4), nous avons mis en évidence une déstabilisation du colloïde suivie d'une floculation.

Comme mentionné au paragraphe I.1.4, les particules présentes dans le culot sont redispersées dans de l'eau Milli-Q[®] après chaque étape de lavage. Leur taille moyenne est alors contrôlée par des mesures de Diffusion Dynamique de la Lumière. Alors qu'on s'attendrait à une légère augmentation de la taille associée à une diminution de la polydispersité du fait de la sélectivité des centrifugations, une très forte augmentation de taille est observée. C'est ce qu'illustre la Figure II-11, où le numéro du lavage est exprimé en fonction de la concentration en ions ferricyanures mesurée par spectrophotométrie UV-visible dans le surnageant. Une analyse en nombre indique 60 nm en fin de synthèse et plus de 260 nm après sept lavages. Dans le même temps, le potentiel zêta diminue en valeur absolue (encart de la Figure II-11). Au bout du 4^{ème} lavage, le potentiel zêta ne vaut plus que - 27 mV, les répulsions électrostatiques entre particules ne sont alors probablement plus suffisantes pour contrebalancer l'influence des forces attractives de van der Waals, entraînant l'agrégation des particules.

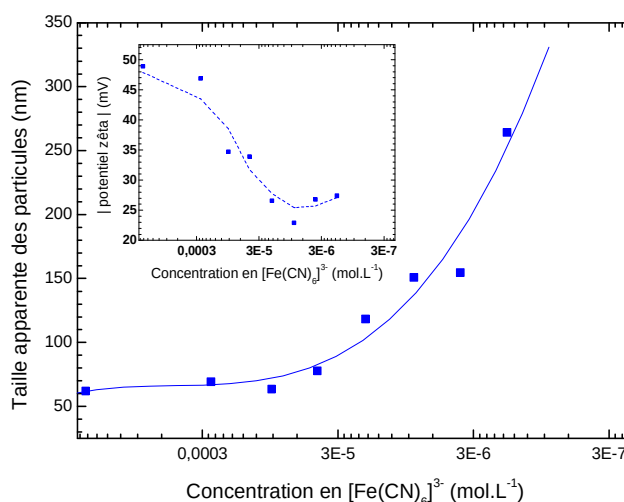


Figure II-11 : Taille apparente des particules de **RbCoFe** mesurée par granulométrie laser après chaque étape de lavage par centrifugation. Le numéro de lavage est ici exprimé en concentration d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, mesurée par spectrophotométrie UV-visible, dans la solution. Dans l'encart, est représentée la variation de la valeur absolue du potentiel zêta au cours des lavages.

Afin de vérifier l'hypothèse d'une agrégation au cours des lavages, les particules présentes dans la dispersion ont été imagées par microscopie électronique à balayage (Figure II-12). A nouveau, des substrats de Si/SiO₂/PDDAC, *i.e.* recouverts de quelques monocouches d'un polymère chargé positivement, ont été utilisés pour l'imagerie. Celle-ci confirme qu'une agrégation

[§] Le potentiel zêta est déterminé par une mesure de mobilité électrophorétique. Il correspond au potentiel électrique à l'interface entre la couche de Stern (couche liée constituée de contre-ions fortement adsorbés et de molécules de solvant structurées à la surface des particules) et la couche diffuse (constituée de contre-ions soumis au potentiel électrique de la surface et à l'agitation thermique).

progressive intervient lors des lavages. Il faut noter que pour l'imagerie, les culots sont préalablement redispersés dans de l'eau Milli-Q®. Ils sont donc plutôt représentatifs d'une étape de lavage n+1. C'est la raison pour laquelle l'aggrégation semble se produire dès le 3^{ème} lavage d'après la Figure II-12, alors qu'elle n'est détectée qu'après le 4^{ème} lavage d'après les données de granulométrie laser (Figure II-11).

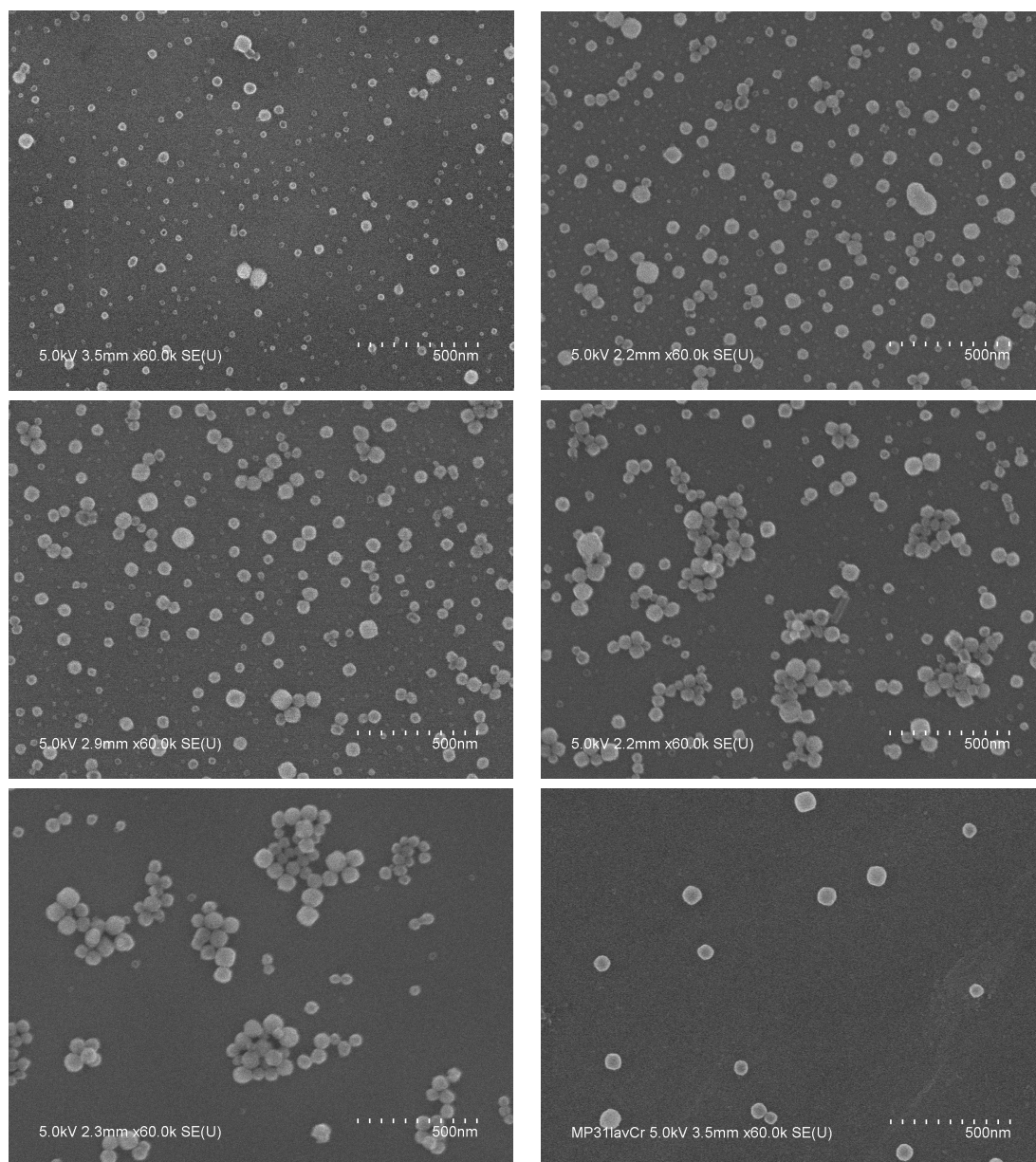


Figure II-12 : Micrographies MEB des culots redispersés dans de l'eau Milli-Q® après chaque étape de lavage par centrifugation. Pour l'imagerie, le colloïde est déposé sur un substrat de Si/SiO₂/PDDAC. En haut à gauche, après la centrifugation de la solution post-synthèse. De l'image en haut à droite à l'image en bas à gauche : respectivement après un, deux, trois et quatre lavages à l'eau. En bas à droite : après trois lavages avec une solution aqueuse de K₃Cr(CN)₆ à 0,3 mM.

Un autre point à mentionner est que la taille moyenne des agrégats estimée par DDL est de 125 à 150 nm pour les lavages 4 et 5, alors qu'ils font bien plus de 200 nm et regroupent de 10 à 20

particules primaires d'après les micrographies MEB. Par ailleurs, l'agrégation sur les substrats de Si/SiO₂/PDDAC semble plutôt bidimensionnelle. Cela conforte l'hypothèse déduite de l'évolution du potentiel zêta suivant laquelle l'agrégation a d'abord pour origine une diminution de la charge de surface des particules et non pas le procédé de lavage impliquant des centrifugations. Lorsque la charge des particules n'est plus suffisante, le polymère chargé n'empêche plus leur agrégation au cours du séchage et celle-ci est exacerbée par rapport à l'état en solution. L'hypothèse la plus probable que nous avons cherché à confirmer est que l'agrégation découle d'espèces chargées initialement présentes en surface, qui se désorbent au fur et à mesure des lavages.

I.3.2. Origine de la floculation : une solubilité des groupements [Fe(CN)₆] de surface

La stabilisation du colloïde de **RbCoFe** obtenu après synthèse est assurée par l'existence d'une charge nette à la surface des particules. Cette charge peut provenir soit de l'adsorption préférentielle d'ions chargés, ici négativement, sur la surface, soit de la dissociation ou de l'ionisation de groupements de surface. Le signe du potentiel zêta et l'inventaire des contre-ions utilisés lors de la synthèse suggère que ces espèces sont soit des groupements [Fe(CN)₆] de surface soit, mais c'est moins probable, des ions nitrates adsorbés.

Afin de tester l'hypothèse d'une élimination progressive de groupements Fe(CN)₆ de surface au cours des lavages, une étude comparative a été menée en faisant varier la nature de la solution de lavage : eau Milli-Q[®] ou des solutions aqueuses de RbNO₃ et de K₃FeCN₆. Les concentrations des solutions de lavage ont été déterminées à partir des résultats présentés en Figure II-11 où le numéro du lavage est exprimé en fonction de la concentration résiduelle en ions ferricyanures mesurée dans le surnageant. D'après cette figure, il semble que l'état d'agrégation en solution atteigne un seuil critique au delà du troisième lavage, ce qui correspond à des concentrations en ions ferricyanures inférieures à 0,04 mM. Sachant que les ions nitrates sont apportés à la fois par les précurseurs RbNO₃ et Co(NO₃)₂ . 6H₂O et en considérant que le facteur de dilution des espèces [Fe(CN)₆]³⁻ et NO₃⁻ est similaire à chaque étape de lavage, on peut calculer une concentration équivalente en ions nitrates de 0,05 mM à l'issue du troisième lavage. Afin d'assurer une stabilité colloïdale sur le long terme, les concentrations des solutions de lavage ont été choisies environ 10 fois plus grandes que les valeurs critiques déterminées précédemment, soit 0,3 mM pour la solution de ferricyanures et 0,4 mM pour la solution de nitrates.

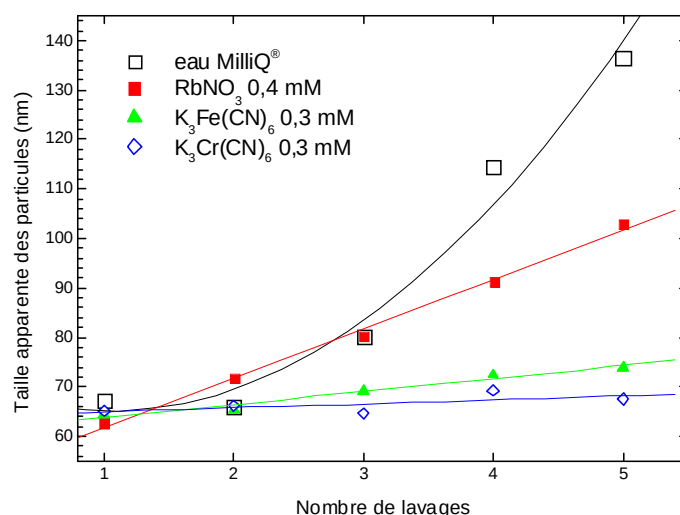


Figure II-13 : Taille apparente des particules de **RbCoFe** mesurée par granulométrie laser à différentes étapes de lavage (de 2 à 5), en utilisant de l'eau Milli-Q® (en noir), une solution de RbNO₃ à 0,4 mM (en rouge), une solution de K₃Fe(CN)₆ à 0,3 mM (en vert), ou une solution de K₃Cr(CN)₆ à 0,3 mM (en bleu). Le premier lavage correspond à un lavage à l'eau Milli-Q® de la solution post-synthèse dans toutes les séries.

Dans le cas des lavages à l'eau Milli-Q®, une très nette augmentation de la taille est à nouveau constatée (Figure II-13). La taille apparente des particules mesurée par DDL passe ainsi de 62 ± 5 nm post-synthèse à 140 ± 20 nm à l'issue du cinquième lavage. La série de lavages avec une solution d'ions nitrates montre également une augmentation de la taille moyenne des particules mais l'agrégation reste limitée par rapport aux lavages à l'eau, ce que confirment les images de microscopie électronique à balayage. Nous avons également procédé à des lavages en utilisant une solution de RbCl à 0,4 mM et des résultats similaires ont été observés. La série de lavages utilisant la solution d'ions ferricyanures montre quant à elle que l'agrégation des particules peut être évitée, avec une taille moyenne de 70 nm au bout de cinq lavages, ce que nous avons vérifié par microscopie électronique à balayage. Une partie de cette augmentation n'est probablement due qu'à la sélection en taille induite par les centrifugations.

Ces résultats apparaissent contre-intuitifs. Le colloïde est ici stabilisé par répulsion électrostatique, et pourtant une augmentation de la force ionique par lavages en milieu RbNO₃ ou K₃Fe(CN)₆ permet de réduire voire d'éviter l'agrégation poussée observée par lavage avec de l'eau Milli-Q®. Par ailleurs, la force ionique de la solution de lavage de K₃Fe(CN)₆ est plus élevée que celle de RbNO₃ (respectivement 0,9 mM et 0,4 mM). La longueur d'écrantage de Debye étant inversement proportionnelle à la force ionique, elle est donc moins élevée pour la solution de K₃Fe(CN)₆ et l'on devrait s'attendre à un état d'agrégation plus avancé. Le fait que le colloïde reste stable après lavage par une solution de ferricyanures montre que la stabilisation des particules de **RbCoFe** doit être expliquée par la nature de l'électrolyte plutôt que par des considérations de force ionique. La charge de surface des particules de **RbCoFe** est donc due à des groupements [Fe(CN)₆] de surface. Ces groupements sont progressivement éliminés au cours des lavages à l'eau, entraînant l'agrégation puis la floculation des particules. Cette charge de

surface pourrait également assurer la stabilité des particules vis-à-vis d'un mûrissement d'Ostwald puisque la forte polydispersité des particules dans la solution post-synthèse est maintenue sur plusieurs semaines. La comparaison des tests de lavage en utilisant l'eau Milli-Q® ou une solution de RbNO_3 (ou RbCl) à 0,4 mM est également révélatrice. A nouveau, malgré une force ionique plus élevée, l'agrégation est limitée dans le cas de la solution saline, suggérant que les ions Rb^+ ont également une influence sur la solubilité des groupements $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de surface.

Comme ce sont des ions chromicyanures qui seront utilisés pour la reprise de croissance de la coquille, nous avons étudié l'effet de lavages avec une solution aqueuse de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ à 0,3 mM. Les résultats de granulométrie laser également présentés sur la Figure II-13 montrent qu'il n'y a pas d'augmentation significative de la taille apparente des particules au cours des lavages, comme c'était le cas avec les ions ferricyanures. Il n'y a pas agrégation entre particules, ce que confirme l'image MEB présentée Figure II-12 correspondant à une dispersion de particules lavées trois fois avec une solution de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ à 0,3 mM. Il est cependant important de souligner que des échanges entre groupements $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de surface et $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ en solution ne sont pas à exclure.

I.3.3. Influence du pH sur la charge de surface

Si les expériences précédentes suggèrent que la charge de surface des particules de **RbCoFe** est essentiellement donnée par les groupements $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de surface, des publications récentes d'un groupe japonais proposent une toute autre explication.^[19] Ce serait l'ionisation des groupements Co-OH_2 de surface qui conférerait leur charge à la surface. Si c'était le cas, le potentiel zêta devrait être fortement influencé par une variation de pH du milieu, voire s'annuler pour une certaine valeur appelée point de charge nulle. Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué des mesures de potentiel zêta sur une solution de particules de **RbCoFe**, préalablement lavée trois fois avec une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 0,3 mM, à différents pH et à force ionique constante. La force ionique est imposée par un électrolyte de KCl à 0,01 M. La solution contenant les particules de **RbCoFe** possède un pH de 6,5. Celui-ci a ensuite été modifié par ajout d'une solution acide (HCl) ou basique (KOH).

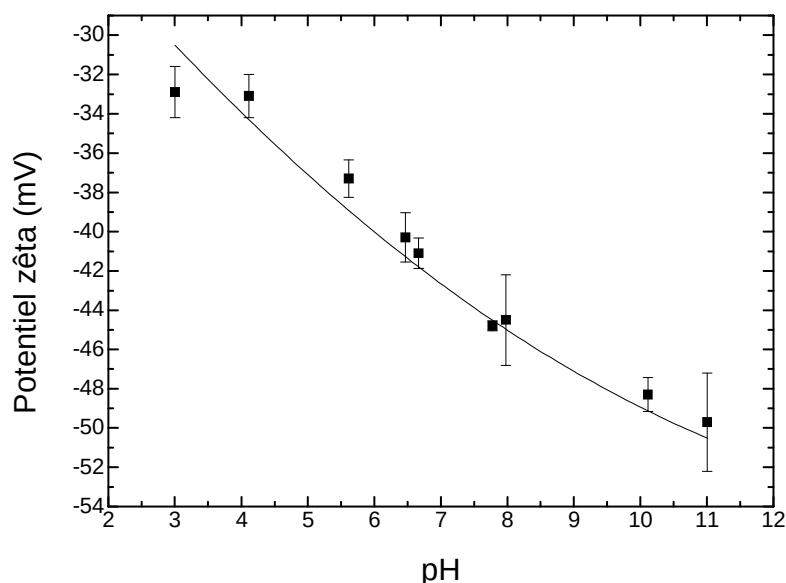


Figure II-14 : Variation du potentiel zêta d'une solution contenant des particules de **RbCoFe**, lavée trois fois avec une solution de $K_3Fe(CN)_6$ à 0,3 mM, en fonction du pH et à force ionique constante (0,01 M).

La Figure II-14 montre que le potentiel zêta, ξ croît en valeur absolue lorsque le pH augmente, en accord avec une ionisation de groupes $Co-OH_2$ de surface. Cependant, la valeur de ξ en pH acide reste négative et très élevée en valeur absolue, indiquant que la charge de surface est principalement attribuable aux groupements $[Fe(CN)_6]$ de surface.

Malgré une force ionique relativement élevée due à la présence de contre-ions et de précurseurs n'ayant pas réagi, la dispersion obtenue à l'issue de la synthèse s'est avérée stable pendant plusieurs semaines. A l'inverse, une agrégation des particules suivie d'une floculation est observée après lavages à l'eau Milli-Q[®]. Nous avons cherché à comprendre l'origine de ce phénomène afin de pouvoir l'éviter car le lavage des particules primaires est une étape clé pour la reprise de croissance d'une coquille de composition chimique bien maîtrisée. Des lavages réalisés dans différentes solutions salines contenant des précurseurs de la phase solide ont montré que la charge de surface qui assure la stabilité du colloïde est principalement donnée par des groupements $[Fe(CN)_6]$ de surface qui présentent une certaine solubilité. Celle-ci dépend à la fois des concentrations des ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et Rb^+ de la solution. L'élimination de ces groupements $[Fe(CN)_6]$ de surface peut néanmoins être évitée par lavage dans une solution contenant un métallocyanure dont la nature peut être différente de celui présent dans les particules primaires, comme par exemple un précurseur de la coquille.

II. Croissance d'une coquille de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z \text{H}_2\text{O}$ (PM)

II.1. Détermination des conditions permettant d'éviter la nucléation homogène de particules de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z \text{H}_2\text{O}$

II.1.1. Notions de nucléation et de croissance

La formation d'un cristal en solution s'effectue par un procédé de polymérisation inorganique comportant plusieurs étapes. On part de précurseurs appelés solutés pour obtenir des particules solides. Les étapes cinétiques de la précipitation sont d'abord la germination, suivie de la croissance des germes stables par apport de matière pour former des particules primaires, et enfin une étape éventuelle de vieillissement vers un état thermodynamiquement stable (agrégation ou mûrissement d'Ostwald). La reprise de croissance d'une coquille sur des particules préformées est un cas de nucléation hétérogène. Les valeurs caractéristiques des concentrations en précurseurs délimitant les phases de nucléation et de croissance sont à rapprocher de celles décrites par LaMer et Dinegar^[20] pour la nucléation primaire en phase homogène, dont une illustration simplifiée est donnée en Figure II-15.

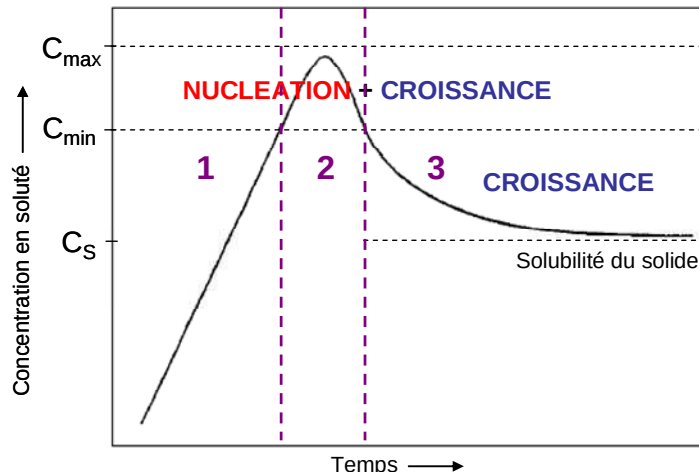


Figure II-15 : Représentation simplifiée de l'évolution de la concentration en soluté en fonction du temps lors de la précipitation d'une phase solide, d'après LaMer et Dinegar.^[20]

Au fur et à mesure de l'ajout des précurseurs, ceux-ci s'accumulent (zone 1) et dépassent le seuil critique $C_{\min}$, au-delà duquel la nucléation de germes se produit (zone 2). A partir du seuil $C_{\min}$, des germes se forment très rapidement et en quantité importante. Si la concentration en soluté approche de $C_{\max}$, la vitesse de nucléation des germes devient très grande et la germination abaisse de façon brutale la concentration en soluté nécessaire à la formation de nouveaux nuclei. Lorsque la sursaturation (rapport entre la concentration en soluté dissous dans la solution et la

solubilité de la phase solide) arrive au voisinage de $C_{\min}$, la formation de nouveaux germes devient très lente, et en dessous de $C_{\min}$, plus aucun germe ne se forme. Les précurseurs se condensent alors sur les germes déjà existants pour les faire croître (zone 3), jusqu'à atteindre la solubilité de la phase solide, où les particules ne sont plus soumises qu'à un éventuel vieillissement.

Néanmoins, la reprise de croissance sur des particules préformées qui peuvent être considérées comme des germes préexistants nuance fortement cette définition des concentrations critiques. D'une part, il faut tenir compte de la solubilité de la phase **RbCoFe** puisque ses différents précurseurs peuvent tous être incorporés dans la coquille. Les phases $A_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ^[2, 21] et $A_x\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ^[22] avec A un métal alcalin, sont en effet répertoriées dans la littérature. Une solubilité élevée pourrait conduire à une zone d'intercroissance importante entre « cœur » et « coquille ». D'autre part, la barrière de nucléation en cas de germination hétérogène, liée à une concentration critique $C_{\min}^{\text{het}}$, tient compte d'une contribution élastique liée à la forte différence de paramètre de maille, environ 5%, entre les composés $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$. L'écart entre $C_{\min}^{\text{het}}$ et $C_{\min}^{\text{hom}}$ pourrait en être fortement diminué, rendant difficile la détermination expérimentale de conditions de croissance permettant d'éviter toute nucléation parasite en phase homogène. Pour cette étape de reprise de croissance, une injection lente des précurseurs est souhaitable pour limiter l'éventuelle nucléation de particules de **RbNiCr** ; elle sera également favorable au dépôt épitaxial ou tout au moins à la qualité cristalline de la coquille.

Les principaux paramètres à contrôler pour la formation de la coquille sont donc la vitesse d'addition et les concentrations en précurseurs. Toutefois, l'élaboration de structures cœur-coquille à base de ces systèmes pseudo-ternaires est évidemment plus complexe que la simple description de LaMer et Dinegar. En particulier, trois espèces interviennent dans la formation de la phase solide : un métal alcalin, un métal de transition divalent et un métallocyanure pour lesquels il serait naturel de définir des valeurs critiques de concentration.

II.1.2. Étude de la reprise de croissance : protocole expérimental

La croissance de la coquille étant très dépendante des concentrations en précurseurs utilisées, il est nécessaire de déterminer celles permettant, pour une vitesse d'ajout donnée, d'éviter la nucléation homogène de particules de **RbNiCr**. Une série de tests de reprise de croissance a donc été effectuée en faisant varier la concentration du précurseur de nickel et en gardant les rapports de concentrations $[\text{Rb}]/[\text{Ni}]$ et $[\text{Cr}]/[\text{Ni}]$ constants. Le choix de se baser sur le métal divalent se justifie dans la mesure où le nickel est totalement inséré dans la structure (à la solubilité près), alors que le réseau de coordination formé peut être lacunaire en entités $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ et que le taux de Rb peut être fractionnaire pour assurer la compensation de charge.

Les rapports de concentrations $[Rb]/[Ni]$ et $[Cr]/[Ni]$ ont respectivement été pris égaux à 2 et 1. Le rubidium est introduit en excès pour favoriser son insertion dans le solide.^[23]

La dispersion contenant les particules primaires de **RbCoFe** a préalablement été lavée trois fois avec une solution à 0,3 mM en $K_3Cr(CN)_6$ (cf. § I.3.2). Notons que les culots du dernier lavage ont été redispersés dans le même volume de solution de lavage pour ne pas introduire de dilution supplémentaire. Afin d'éviter tout phénomène d'agrégation lors de la reprise de croissance,^[23, 24] celle-ci a été effectuée sur une solution diluée à 5% en volume de particules primaires, en utilisant à nouveau une solution de $K_3Cr(CN)_6$ à 0,3 mM. L'éventuelle contamination en ions ferricyanures peut donc être estimée à moins de 0,004 mM en négligeant la solubilité de la phase **RbCoFe**. Tous les tests de reprise de croissance ont été effectués sur une même solution diluée de particules.

Les précurseurs de la coquille **RbNiCr** sont $RbCl$, $NiCl_2$ et $K_3Cr(CN)_6$. Pour chaque test de reprise de croissance, une solution aqueuse de 20 mL contenant les précurseurs $NiCl_2$ à X mM et $RbCl$ à 2X mM, ainsi qu'une solution aqueuse de 20 mL de $K_3Cr(CN)_6$ à X mM sont ajoutées simultanément et goutte à goutte (0,75 mL/min) à 40 mL de la solution diluée de particules de **RbCoFe** (agitation moyenne : 500 rpm). La température du milieu réactionnel est maintenue à 20°C pendant l'ajout. La solution de particules primaires, initialement de couleur violette, conserve sa coloration et sa limpidité pour les faibles concentrations en Ni ajouté et devient légèrement diffusante pour les concentrations plus importantes.

II.1.3. Suivi de la reprise de croissance par granulométrie laser

La croissance de la coquille de **RbNiCr** est contrôlée par Diffusion Dynamique de la Lumière. On effectue un prélèvement de 700 μL de la solution contenue dans le bain réactionnel tous les 4 mL ajoutés, que l'on remplace par 700 μL de solution de $K_3Cr(CN)_6$ à 0,3 mM. Le volume moyen des particules est alors reporté en fonction du volume de solution de $NiCl_2$ ajouté. Il est calculé à partir du diamètre hydrodynamique moyen mesuré par DDL.^{**} Les mesures ont été répétées pour sept concentrations différentes en $[Ni^{2+}]$, de 0,125 mM à 1 mM (Figure II-16(a)) et de 1 mM à 8 mM (Figure II-16(b)).

^{**} lui-même évalué en faisant l'hypothèse de particules sphériques.

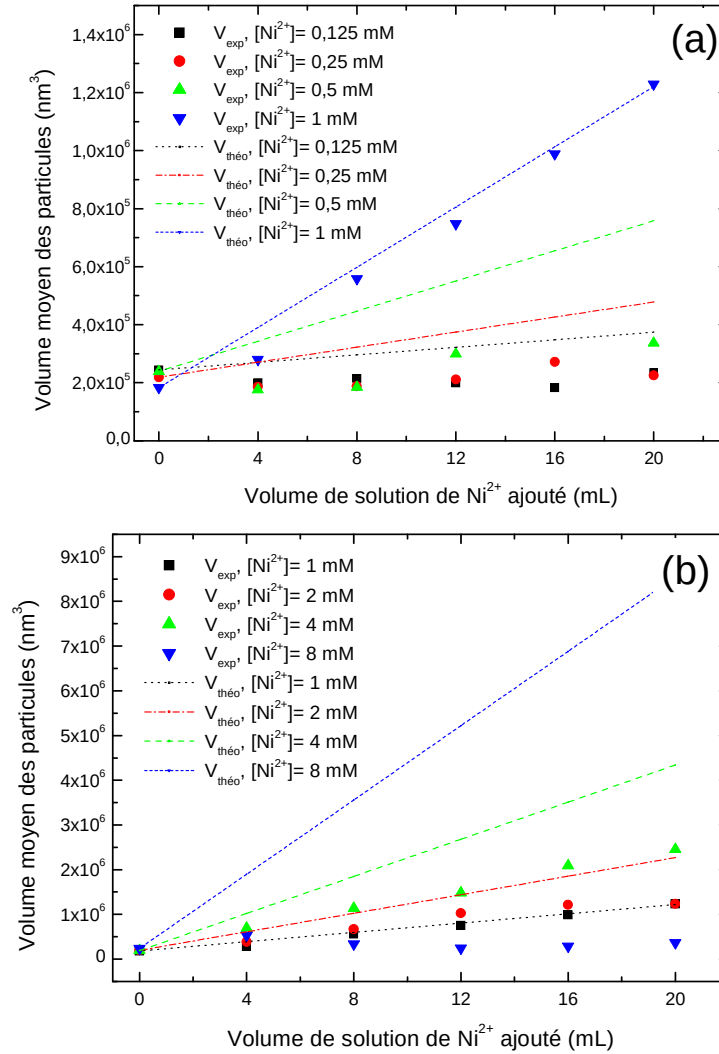


Figure II-16 : Volume moyen des particules mesuré par DDL au cours de la reprise de croissance d'une coquille de **RbNiCr** sur des particules de **RbCoFe**, en fonction du volume de solution de NiCl_2 ajouté. Différentes concentrations ont été utilisées : (a) $[\text{Ni}^{2+}] = 0,125 \text{ mM}$; $0,25 \text{ mM}$; $0,5 \text{ mM}$; 1 mM et (b) $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; 2 mM ; 4 mM ; 8 mM . Les symboles correspondent aux mesures expérimentales, alors que les droites représentent des tailles calculées en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de nucléation parasite et que la solubilité de la phase **RbNiCr** est négligeable.

Sur les figures précédentes, les données expérimentales sont repérées par des symboles. Trois gammes de concentration sont à distinguer :

- Pour des concentrations en Ni^{2+} inférieures ou égales à $0,25 \text{ mM}$, aucune augmentation de la taille des particules ne se produit ou tout au moins n'est détectée. Le précurseur s'accumule en solution mais il est probable que pour 20 mL de solution ajoutée, sa concentration n'excède pas la concentration critique au-delà de laquelle la germination hétérogène est amorcée.
- Pour des concentrations en Ni^{2+} comprises entre $0,5 \text{ mM}$ et 4 mM , l'augmentation du volume moyen des particules traduit vraisemblablement la croissance d'une coquille sur

les particules de **RbCoFe** préformées, avec une vitesse de croissance qui augmente graduellement avec la concentration de la solution de NiCl_2 .

- Enfin, pour une concentration de 8 mM en NiCl_2 , la taille des particules en fin d'ajout est identique voire plus faible que la taille initiale, suggérant la formation de particules de **RbNiCr** de petite taille. Dans cette gamme de concentrations, la vitesse de germination homogène devient plus importante que la vitesse de croissance sur les particules primaires de **RbCoFe**. Il est probable que l'on ne détecte pas de diminution du volume moyen des particules car les mesures de DDL surestiment systématiquement la contribution des particules les plus grosses en cas de polydispersité importante.

Les conclusions précédentes ont été confortées par des observations plus directes de microscopie électronique à transmission (MET). L'imagerie a été réalisée par M. POGGI, au Laboratoire des Solides Irradiés de l'Ecole Polytechnique, sur un microscope Philips CM30 opérant à 300 kV (cf. l'Annexe A.1 pour la préparation des échantillons). Les clichés MET reportés en Figure II-17 illustrent l'aspect des particules après reprise de croissance, pour des concentrations en NiCl_2 de 2, 4 et 8 mM. Dans les trois cas, la quantité de matière ajoutée est la même. Pour une concentration de 8 mM en nickel (cas (c)), on observe de nombreuses particules de petite taille et de forme cubique *a priori* monophasées et quelques particules biphasées de type cœur-coquille. Celles-ci peuvent être détectées par le biais d'un contraste entre la partie centrale et la partie externe, essentiellement dû à une teneur plus importante en rubidium dans le « cœur » que dans la « coquille » (cf. § II.2.3.1). Pour les particules monophasées, à la fois leur taille, de 10 à 40 nm, plus petites que celles des particules primaires, et leur forme très facettée confirme la nucléation homogène de nanocristaux de **RbNiCr**. Pour la série de reprises de croissance avec des solutions à 4 mM en métaux, des particules cubiques de petite taille sont à nouveau présentes, mais en bien plus faible quantité. A l'inverse pour des reprises de croissance avec des solutions à 2 mM en métaux, aucune particule de petite taille n'est détectée. Toutes les particules apparaissent biphasées, conclusion que l'on retrouve pour des concentrations de 1 mM en métal divalent. L'étude précédente semble indiquer que pour la vitesse d'ajout utilisée (0,75 mL/min), une concentration en NiCl_2 inférieure ou égale à 2 mM permet d'éviter toute nucléation parasite, de sorte que la matière ajoutée ne contribue qu'à la croissance autour des particules primaires de **RbCoFe**.

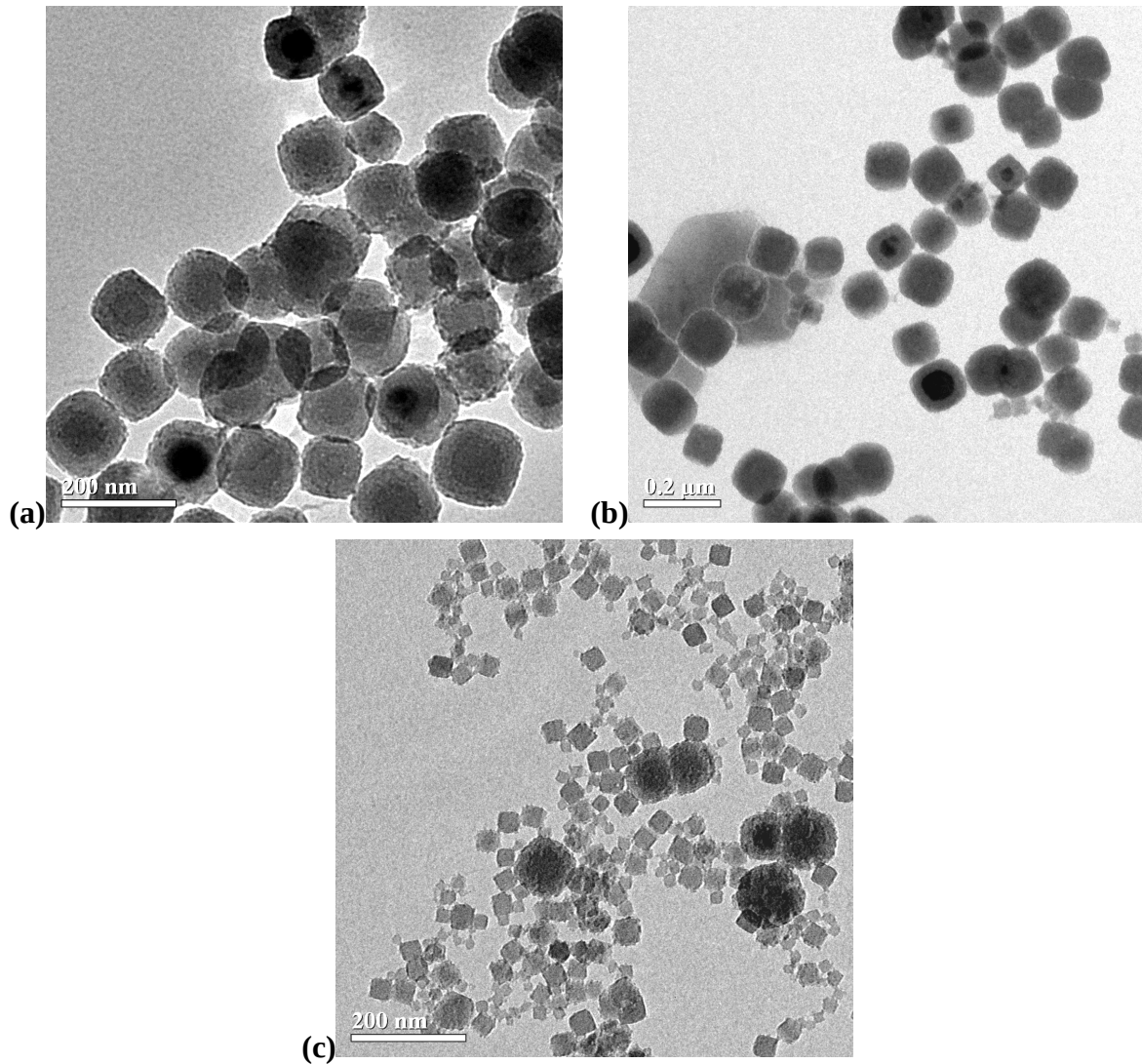


Figure II-17 : Clichés MET des solutions colloïdales obtenues après reprise de croissance pour une même quantité de matière ajoutée. (a) $[\text{Ni}^{2+}] = 2 \text{ mM}$ (ajout de 16 mL de chaque solution, nickel/rubidium et chrome) ; (b) $[\text{Ni}^{2+}] = 4 \text{ mM}$ (8 mL) ; c) $[\text{Ni}^{2+}] = 8 \text{ mM}$ (4 mL). L'aggrégation est principalement due au mode de préparation de la grille MET.

II.1.4. Estimation de la barrière de nucléation hétérogène

Afin d'estimer plus précisément les concentrations critiques $C_{\min}^{\text{het}}$ et $C_{\min}^{\text{hom}}$ correspondant respectivement à la nucléation en phases hétérogène et homogène, nous avons représenté sur la Figure II-18 l'évolution du volume moyen des particules mesuré par DDL en fonction de la concentration en métal divalent dans le milieu réactionnel, en tenant compte de la dilution au cours de l'ajout.

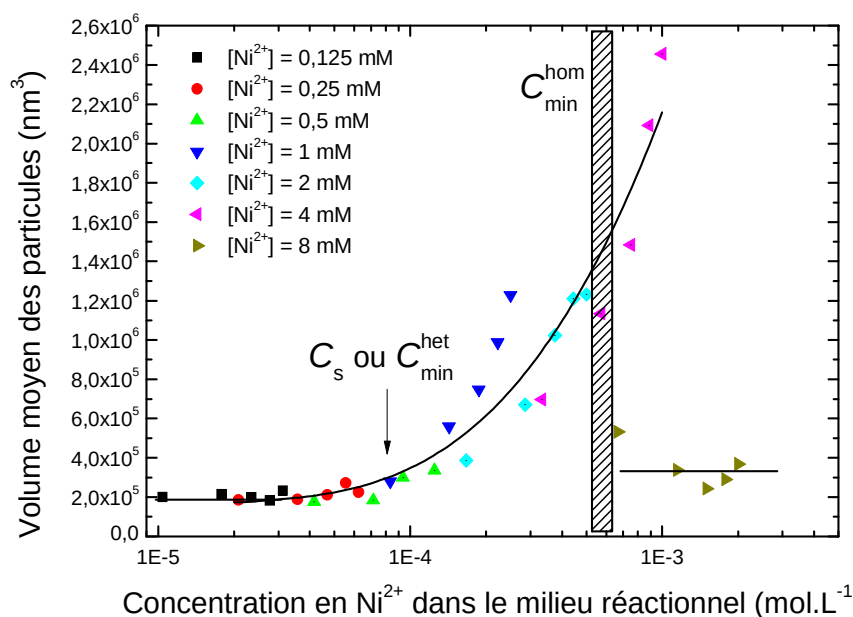


Figure II-18 : Volume moyen des particules, mesuré par DDL lors des différents tests de reprise de croissance, en fonction de la concentration en Ni^{2+} dans le milieu réactionnel.

La concentration seuil, de l'ordre de $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, au-dessus de laquelle une augmentation de la taille des particules est détectée pourrait être assimilée à $C_{\min}^{\text{het}}$. Notons toutefois qu'elle pourrait ne représenter que la concentration du précurseur en limite de solubilité (C_s) si celle-ci s'avérait comparable à $C_{\min}^{\text{het}}$. La Figure II-18 ne permet pas une détermination plus précise de $C_{\min}^{\text{hom}}$, principalement parce que les mesures de DDL ne sont pas représentatives de la taille moyenne des particules en cas de polydispersité importante. Il faut également préciser que ces valeurs critiques correspondent aux conditions de synthèse utilisées. En effet, la stœchiométrie de la phase formée ne correspond pas au ratio des précurseurs introduits (cf. § II.2.3.1). Les concentrations « seuil » déterminées pour le métal divalent prennent donc en compte l'accumulation des précurseurs $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ et Rb dans le milieu réactionnel.

Afin de tester l'hypothèse d'une solubilité importante de la phase **RbNiCr**, nous avons cherché à calculer la taille des particules en fin d'ajout, dans l'hypothèse d'une nucléation uniquement hétérogène et en négligeant l'influence de la solubilité du composé **RbNiCr**. Pour cela, il était essentiel de connaître le nombre exact de particules primaires initialement présentes dans la solution. Cette quantité a été obtenue à partir des données de la série à 1 mM en métal divalent pour lesquelles les images MET confirment bien l'absence de nucléation parasite. On en déduit que la solution contenait $3 \cdot 10^{12}$ particules de « cœur » pour 40 mL (soit $7,5 \cdot 10^{13}$ particules par L). Cette valeur reste approximative car on fait l'hypothèse de particules sphériques et non pas cubo-octaédriques et que les tailles obtenues par mesures de DDL ne correspondent pas aux dimensions réelles des particules, même à la couche de solvation près. Par ailleurs, nous avons systématiquement négligé la réduction du nombre de particules dans le milieu réactionnel du fait des prélèvements. A partir du nombre de particules primaires, il est possible de calculer

l'évolution de la taille des particules en cours d'ajout pour les sept tests de reprise de croissance réalisés. Elle correspond aux droites des Figures II-16(a) et (b).

Bien évidemment pour la série à 1 mM en métal divalent, il n'y a pas d'écart entre points expérimentaux et courbe calculée puisque c'est à partir de ces données que le nombre de particules primaires a été estimé. Pour les autres séries, les tailles calculées sont systématiquement supérieures à celles déduites des mesures de DDL. Si ceci était attendu pour les séries à 4 mM et à 8 mM pour lesquelles une nucléation parasite intervient, il n'en est pas de même pour les séries à 0,5 ou 2 mM pour lesquelles il y a croissance ($C > C_{\min}^{\text{het}}$) sans germination en phase homogène. Ceci indique que la solubilité de la phase **RbNiCr** doit être prise en compte, et que le nombre de particules dans le milieu réactionnel est en fait inférieur à 3.10^{12} . Nous avons cherché à évaluer la concentration du précurseur Ni à la limite de solubilité (C_s), à partir des données expérimentales des Figures II-16(a) et (b), en faisant l'hypothèse qu'elle ne dépend pas de l'avancement de la réaction de formation de la coquille. En se limitant aux données à 0,5, 1 et 2 mM, pour lesquelles la nucléation parasite n'intervient pas, on obtient un système de trois équations à deux inconnues : le nombre de particules primaires et C_s . Toutefois, le calcul ne conduit pas à des résultats cohérents, suggérant que la valeur de C_s dépend de l'accumulation des précurseurs $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ et Rb dans le milieu réactionnel.

Pour contrôler la croissance d'une coquille de **RbNiCr** sur les particules de **RbCoFe** préformées, une première étape consistait en la mise au point d'un protocole expérimental permettant de déterminer les gammes de concentrations adéquates pour éviter une nucléation homogène de particules de **RbNiCr**. Cette méthodologie, plus générale et donc transposable à d'autres systèmes, a également conduit à une estimation des concentrations critiques, $C_{\min}^{\text{hom}}$ et $C_{\min}^{\text{het}}$, relatives à la nucléation en phase homogène et hétérogène. Lorsque la germination n'intervient qu'en phase hétérogène, il est alors possible de contrôler l'épaisseur de la coquille *via* la quantité de précurseurs ajoutés.

II.2. Croissance d'une coquille de RbNiCr d'épaisseur contrôlée

Pour la synthèse des particules cœur-coquille, nous avons finalement sélectionné une concentration de 1 mM en précurseur Ni. C'est un cas où la croissance a été observée sans nucléation homogène de particules de **RbNiCr**. La vitesse de croissance correspondant aux conditions précédentes est alors relativement faible, de l'ordre de 1,2 nm/min, d'après les mesures de granulométrie laser.

II.2.1. Schéma de synthèse

Le mode opératoire consiste en l'ajout goutte à goutte (0,75 mL/min) et sous agitation moyenne (400 rpm) d'un volume V d'une solution aqueuse de RbCl à 2 mM et de NiCl₂ à 1 mM et d'une solution aqueuse de même volume V de K₃Cr(CN)₆ à 1 mM, à 300 mL d'une solution de particules de **RbCoFe** diluée à 5% dans une solution de K₃Cr(CN)₆ à 0,25 mM. La température du milieu réactionnel est maintenue à 20°C pendant l'ajout. L'épaisseur de la coquille déposée peut être modulée par la quantité de précurseurs ajoutée, en effectuant un suivi de la taille des particules par Diffusion Dynamique de la Lumière. Un prélèvement de 700 μ L est effectué tous les 15 mL ajoutés, remplacés par 700 μ L de solution de lavage (K₃Cr(CN)₆ à 0,25 mM). Nous avons choisi d'étudier deux cas pour lesquels l'épaisseur de la coquille ferromagnétique de **RbNiCr** est comparable ou supérieure à la taille critique « monodomaine magnétique » (environ 15 nm^[25]). De telles épaisseurs devraient également faciliter les caractérisations physico-chimiques des objets formés. Dans le premier cas, une coquille de près de 25 nm d'épaisseur a été déposée ($V_1 = 100$ mL, échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**), et environ 15 nm dans le second cas ($V_2 = 60$ mL, échantillon **RbCoFe@RbNiCr_15**).

La totalité des solutions colloïdales est ensuite lavée trois fois à l'eau distillée par centrifugation (26 400 g pendant 30 min), puis les précipités sont laissés à sécher à l'air libre. On récupère ainsi 25 mg de poudre du composé **RbCoFe@RbNiCr_25** et 14 mg de poudre du composé **RbCoFe@RbNiCr_15**. Les poudres ont une couleur violette plus claire que celle de l'échantillon **RbCoFe** initial.

La principale différence entre le test à 1 mM en métal divalent (partie II.1) et la synthèse des composés **RbCoFe@RbNiCr_25** et **RbCoFe@RbNiCr_15** vient du nombre de particules de **RbCoFe** initialement présentes dans le milieu réactionnel (7,5 fois plus important ici) alors que l'on a conservé la même vitesse d'ajout des précurseurs (0,75 mL/min). A chaque goutte de précurseur ajoutée, la matière a dû se partager sur 7,5 fois plus de particules, conduisant à une vitesse de croissance *a priori* 7,5 fois plus lente que pour le test à 1 mM en nickel. C'est ce que confirment les vitesses de croissance déterminées par DDL pour les synthèses de **RbCoFe@RbNiCr_25** et **RbCoFe@RbNiCr_15**, qui valent respectivement $0,16 \pm 0,02$ nm/min et $0,13 \pm 0,06$ nm/min.

II.2.2. Estimation de l'épaisseur de coquille

Les mesures de diamètre hydrodynamique donnent 112 ± 5 nm et 96 ± 3 nm à l'issue des reprises de croissance pour les composés **RbCoFe@RbNiCr_25** et **RbCoFe@RbNiCr_15**. La Figure II-19 montre l'évolution de la distribution en taille entre les particules primaires de **RbCoFe** (62 ± 5 nm) et les deux échantillons cœur-coquille.

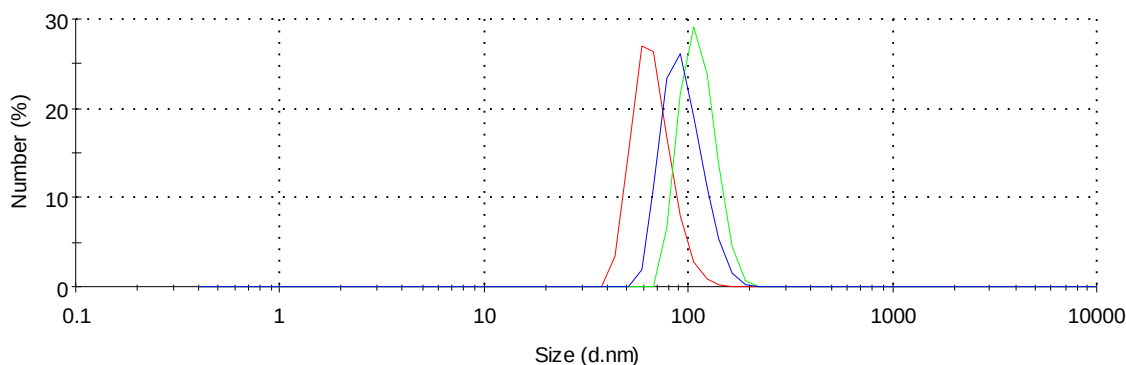


Figure II-19 : Distribution du diamètre hydrodynamique des particules de **RbCoFe** (en rouge), **RbCoFe@RbNiCr_15** (en bleu) et **RbCoFe@RbNiCr_25** (en vert). Ces mesures de DDL correspondent aux échantillons post-synthèse, avant les centrifugations de lavage.

La structure biphasée des objets obtenus pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** est clairement mise en évidence sur la Figure II-20, par une différence de contraste observée sur l'ensemble des particules. Comme attendu d'après l'étude de reprise de croissance, aucune particule monophasée de **RbNiCr** n'est détectée, confirmant l'absence de nucléation parasite. Comme cela sera détaillé dans le chapitre V, la différence de contraste entre « cœur » et « coquille » observée en mode champ clair provient à la fois d'une différence de cristallinité (présence de défauts étendus) et d'une différence de teneur en rubidium.

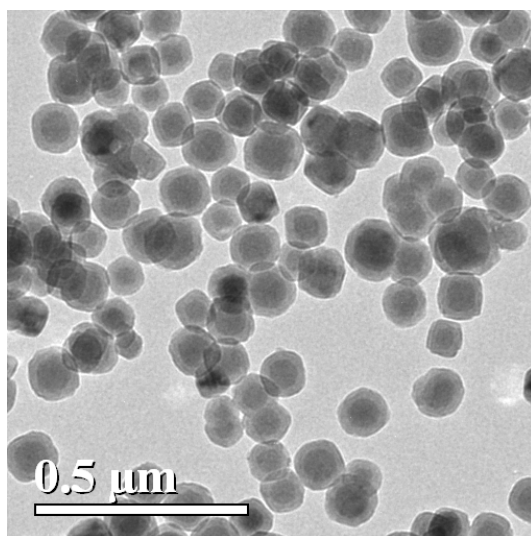


Figure II-20 : Cliché de microscopie électronique en transmission de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**.

Les particules primaires sont initialement facettées, de forme cubo-octaédrique dans l'ensemble. Cette forme est maintenue après reprise de croissance. L'image précédente montre également que même si les particules primaires sont de taille différente, les épaisseurs de coquille sont sensiblement les mêmes d'une particule à l'autre indiquant un dépôt de type conforme. Ceci ne semble pas spécifique aux composés étudiés dans le cadre de ce travail et avait déjà été mis en évidence par D. Brnzei sur d'autres analogues du Bleu de Prusse.^[23]

Les histogrammes de distribution en taille sont représentés en Figures II-21(c) et (d) respectivement pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr_25** et **RbCoFe@RbNiCr_15**. Ils ont été obtenus par l'analyse des images de microscopie électronique à balayage des Figures II-21(a) et (b), en considérant plus d'une centaine de particules à chaque fois.

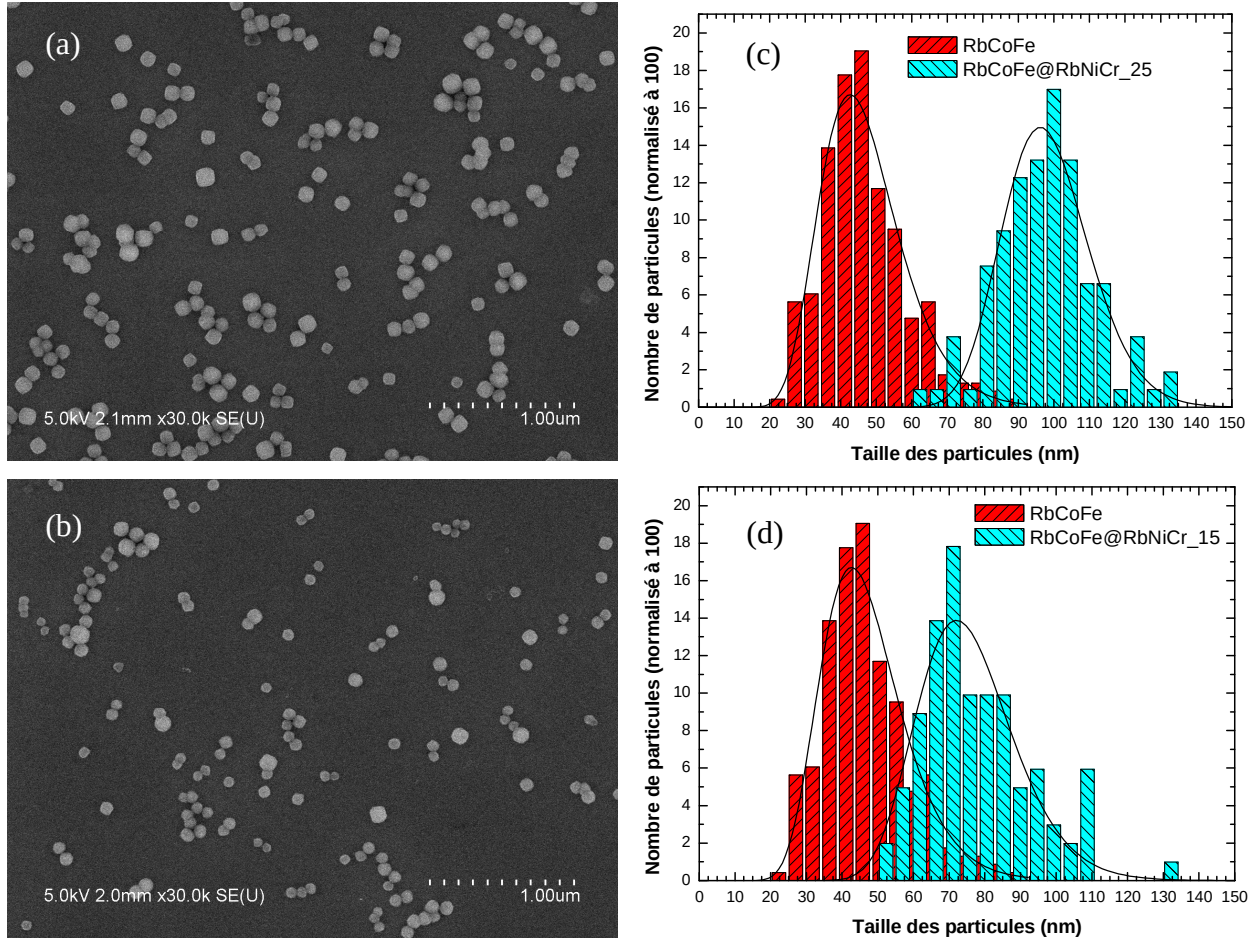


Figure II-21 : Micrographies MEB de particules de **RbCoFe@RbNiCr_25** (a) et de **RbCoFe@RbNiCr_15** (b) déposées sur un substrat de Si/SiO₂/PPDAC. Les particules ont préalablement subi trois lavages à l'eau par centrifugation. Histogrammes représentant la distribution en taille des particules de **RbCoFe** et de **RbCoFe@RbNiCr_25** (c), et des particules de **RbCoFe@RbNiCr_15** (d). Les distributions normalisées sont déduites de l'analyse d'images MEB, sur plus d'une centaine de particules à chaque fois.

Ces histogrammes, ajustés par des fonctions log-normale, permettent de déduire l'épaisseur de coquille déposée. La valeur moyenne et la déviation standard de la distribution sont respectivement de 99 et 12 nm (76 et 14 nm) pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** (**RbCoFe@RbNiCr_15**). Leur comparaison avec les données obtenues pour les particules primaires permet de calculer les épaisseurs de coquille correspondantes, soit 26 nm et 14 nm pour les deux systèmes cœur-coquille, en accord avec les mesures de DDL. L'analyse indique que la largeur de la distribution, donnée par la déviation standard, n'est pas modifiée après reprise de croissance, confirmant que l'épaisseur de coquille déposée sur chaque particule est comparable.

II.2.3. Caractérisation des particules cœur-coquille en terme de composition chimique

La composition nominale des échantillons **RbCoFe@RbNiCr_25** et **RbCoFe@RbNiCr_15** n'a pas pu être déterminée par analyse élémentaire étant donnée la faible quantité de poudre récupérée. Le contraste observé sur les clichés de microscopie électronique en transmission dépend du numéro atomique des éléments présents. Il résulte principalement ici d'une différence de teneur en rubidium. Comme cet élément est présent à la fois dans le « cœur » et la « coquille », le fait d'observer une interface bien définie par MET n'exclut pas la possibilité d'une interdiffusion des métaux de transition. Deux types de méthode ont été mises en œuvre pour la caractérisation chimique des échantillons, l'une directe par spectrométrie de fluorescence X avec analyse par dispersion d'énergie, et l'autre indirecte par comparaison des mesures de diffraction des rayons X et d'aimantation avec celle d'un composé **RbNiCr** de référence dont la synthèse est décrite au chapitre III. Les particules correspondantes, de composition $\text{Rb}_{0,13}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,78} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, constitueront la base du système cœur-coquille inverse **PM@PS**. Notons que les spectres infrarouge des deux échantillons cœur-coquille sont reportés en Annexe A.2.

II.2.3.1. Analyse chimique par spectroscopie de fluorescence X (XEDS)

Les mesures de spectroscopie de fluorescence X avec analyse dispersive en énergie (XEDS : *X-ray Energy Dispersive Spectrometry*) ont été effectuées au laboratoire sur un microscope électronique à balayage HITACHI S4800. L'analyse des résultats nécessite la prise en compte d'effets dits de matrice, c'est-à-dire l'absorption de rayonnements de fluorescence par d'autres éléments présents dans l'échantillon et les processus de fluorescence secondaire. Les dimensions des particules primaires et les épaisseurs de coquille considérées ici étant bien inférieures au micromètre, les échantillons peuvent être « vus » comme homogènes à l'échelle de la spectroscopie XEDS. La correction des effets de matrice est alors simplifiée. Pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, des rapports $\text{Ni}/\text{Cr} = 0,74 \pm 0,02$ et $\text{Fe}/\text{Co} = 0,80 \pm 0,02$ ont été obtenus, pour ce dernier en accord avec la composition des particules primaires. Des ratio similaires, $\text{Ni}/\text{Cr} = 0,72 \pm 0,02$ et $\text{Fe}/\text{Co} = 0,77 \pm 0,02$, ont été relevés pour l'échantillon présentant une coquille de 15 nm. La répartition du rubidium est elle plus difficile à établir, cet élément étant à la fois présent dans le « cœur » et la « coquille ». Par ailleurs, une quantification du rubidium à partir des raies L s'est avérée impossible. En effet, des mesures comparatives par spectrométrie d'émission atomique et de fluorescence X réalisées sur les particules primaires de **RbCoFe** ont montré des écarts systématiques, avec une teneur en rubidium toujours surestimée par XEDS. Comme les éléments nickel et chrome restent ici respectivement à l'état de valence +II et +III comme leur précurseur en solution, la teneur en rubidium pour la coquille a été simplement déduite de l'électroneutralité. On obtient les formules $\text{Rb}_{0,22 \pm 0,06}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,74 \pm 0,02} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et

$\text{Rb}_{0,16\pm0,06}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,72\pm0,02} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ respectivement pour les coquilles des échantillons **RbCoFe@RbNiCr_25** et **RbCoFe@RbNiCr_15**.

Les mesures précédentes ne permettent qu'une analyse globale et ne donnent aucun renseignement sur la possibilité d'une interdiffusion au sein de l'hétérostructure. Nous avons donc également procédé à une analyse dispersive en énergie sur un microscope électronique à balayage en transmission (STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscope*) équipé d'un détecteur XEDS. Ces mesures sur particule unique ont été réalisées par J-M. GUIGNER à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés de l'Université Pierre et Marie Curie, sur un microscope électronique à transmission JEOL 2100F. L'imagerie chimique s'effectue en mode « Champ Sombre Annulaire à Grand Angle » (HAADF : *High Angle Annular Dark Field*). L'HAADF permet une analyse quantitative de la densité atomique projetée car l'intensité des images est directement liée au numéro atomique des éléments.

Une cartographie X a été réalisée sur l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**. Le faisceau d'électrons sonde une seule particule cœur-coquille (Figure II-22(a)) et il est possible d'enregistrer les spectres XEDS point par point pour établir la cartographie chimique par type d'élément.

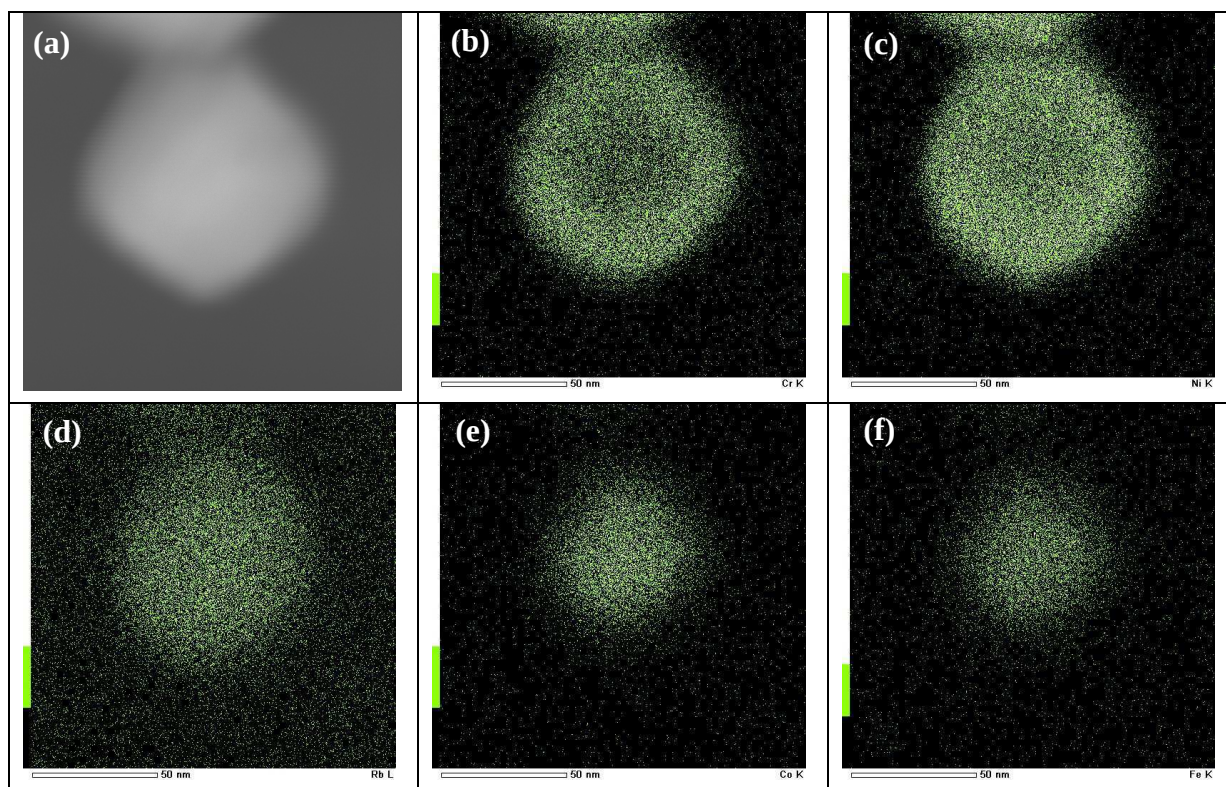


Figure II-22 : Image STEM-HAADF d'une particule cœur-coquille de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** (a) et cartographie chimique par élément de la même particule, respectivement Cr, Ni, Rb, Co et Fe de (b) à (f).

Les Figures II-22 de (b) à (f) confirment la localisation du cobalt et du fer dans la zone centrale et leur quasi absence dans la couronne externe. A l'inverse, les éléments Cr et Ni sont

principalement présents dans la coquille. Pour ces derniers, la différence de contraste entre parties centrale et externe vient principalement de l'épaisseur de coquille traversée par le faisceau d'électrons, qui elle-même peut dépendre de l'orientation de la particule par rapport au faisceau.

Un profil chimique en coupe est tracé en Figure II-23. Il confirme l'absence d'une interdiffusion importante. L'analyse fine de ce profil au voisinage de l'interface est limitée par la résolution spatiale de la technique (environ 5 nm). La zone d'interface peut également être artificiellement augmentée suivant l'orientation de la particule par rapport au faisceau, et la forme précise des particules primaires et cœur-coquille.

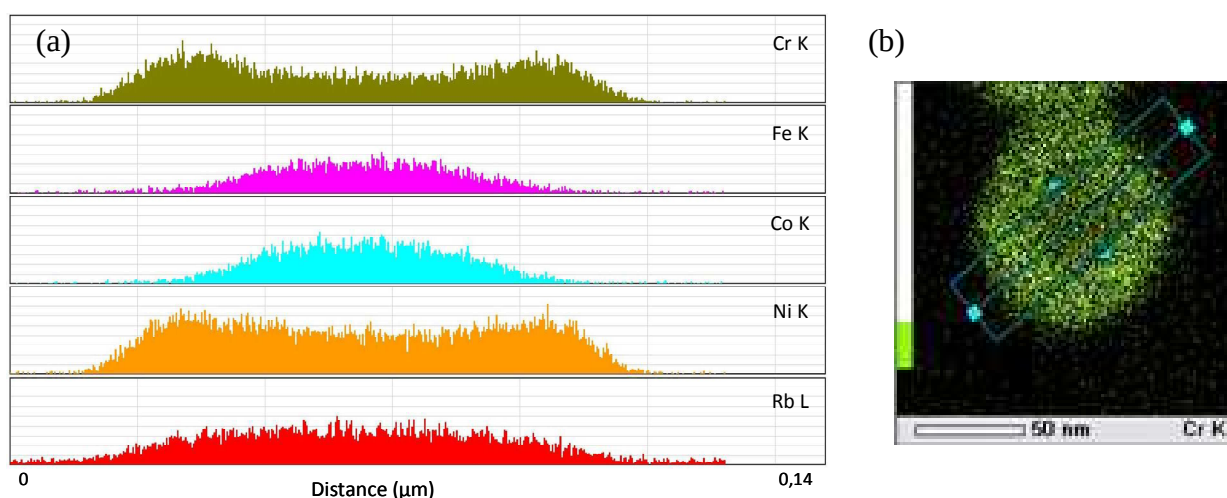


Figure II-23 : (a) Profil chimique d'une particule cœur-coquille du composé **RbCoFe@RbNiCr₂₅**. En rouge, Rb ; en orange, Ni ; en vert, Cr ; en bleu clair, Co ; en rose, Fe. (b) Zone de la particule sur laquelle le profil chimique a été effectué.

Afin de confirmer l'hypothèse d'une interdiffusion réduite, nous avons comparé le diagramme de diffraction des rayons X des échantillons cœur-coquille à celui des particules primaires de **RbNiCr-B** qui seront utilisées pour la configuration inverse **RbNiCr@RbCoFe**. Il est important de noter que la composition nominale de l'échantillon **RbNiCr-B** est $\text{Rb}_{0,13}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,78} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mais que cette formule tient compte d'ions chromicyanures de surface en quantité importante du fait d'un rapport surface sur volume élevé (particules cubiques d'environ 28 nm d'arête). Ces ions chromicyanures chimisorbés sont responsables d'un excès de charge. La formule globale ne tenant pas compte de ces ions chromicyanures en excès et pour laquelle l'électroneutralité serait respectée correspond à $\text{Rb}_{0,13}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,71} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *i.e.* comparable aux formulations déduites des mesures de fluorescence X pour les systèmes cœur-coquille. Pour ces derniers, on s'attend également à un excès d'ions chromicyanures chimisorbés sur des sites Ni de surface. Toutefois, le rapport entre sites Ni de surface et sites Ni de volume est alors réduit et ne vaut plus que 5 et 8% respectivement pour les coquilles d'épaisseur 25 et 15 nm, contre 15%

pour les particules de **RbNiCr-B**. Leur influence sur la composition chimique des « coquilles » est alors comparable à la barre d'erreur sur le rapport Cr/Ni donné par la fluorescence X.

II.2.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons **RbCoFe@RbNiCr_25** et **RbCoFe@RbNiCr_15** sont comparés à ceux des composés **RbCoFe** (particules primaires) et **RbNiCr-B** (échantillon de référence) sur la Figure II-24. Pour ce dernier composé, les raies de diffraction peuvent également être indexées suivant un mode de réseau cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille de $10,479 \pm 0,005$ Å. Pour les échantillons cœur-coquille, deux raies sont systématiquement observées pour chaque famille de plan, confirmant leur caractère biphasé. Par ailleurs, les raies des phases « cœur » et « coquille » sont symétriques et bien séparées, suggérant une interdiffusion limitée.

Pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, les paramètres de maille, obtenus par affinement de profil total avec contrainte de maille, valent $9,935 \pm 0,005$ Å et $10,486 \pm 0,005$ Å pour les deux phases en présence, *i.e.* comparables aux valeurs des échantillons monophasés de référence. Pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_15**, des valeurs comparables sont déduites de l'affinement, $9,931 \pm 0,005$ Å et $10,483 \pm 0,005$ Å pour les parties « cœur » et « coquille ». L'existence d'une variation significative du paramètre de maille avec le rapport Ni/Cr dans la série $A_xNi[Cr(CN)_6]_y \cdot zH_2O$, de 10,40 Å pour $Ni[Cr(CN)_6]_{0,69} \cdot 5,2H_2O$ à 10,57 Å pour la stœchiométrie $Cs_{0,91}Ni[Cr(CN)_6]_{0,96} \cdot 2,5H_2O$,^[2] conforte le fait que la composition chimique de la coquille est similaire à celle de l'échantillon **RbNiCr-B**.

De la même façon que pour le composé **RbCoFe** (cf. § I.2.1.1), le rapport des intensités intégrées I_{220}/I_{200} de la phase coquille peut donner une indication sur la teneur en alcalin. Pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, ce ratio vaut 0,8. Si l'on considère que le nickel et le chrome ont des facteurs de diffusion atomique relativement proches de ceux du cobalt et du fer, il est directement possible de relier la valeur obtenue à une stœchiométrie en rubidium.^[1] $I_{220}/I_{200} = 0,8$ est calculé ici, ce qui correspond à un rapport Rb/Ni de 0,2, similaire à celui déduit des mesures de fluorescence X.

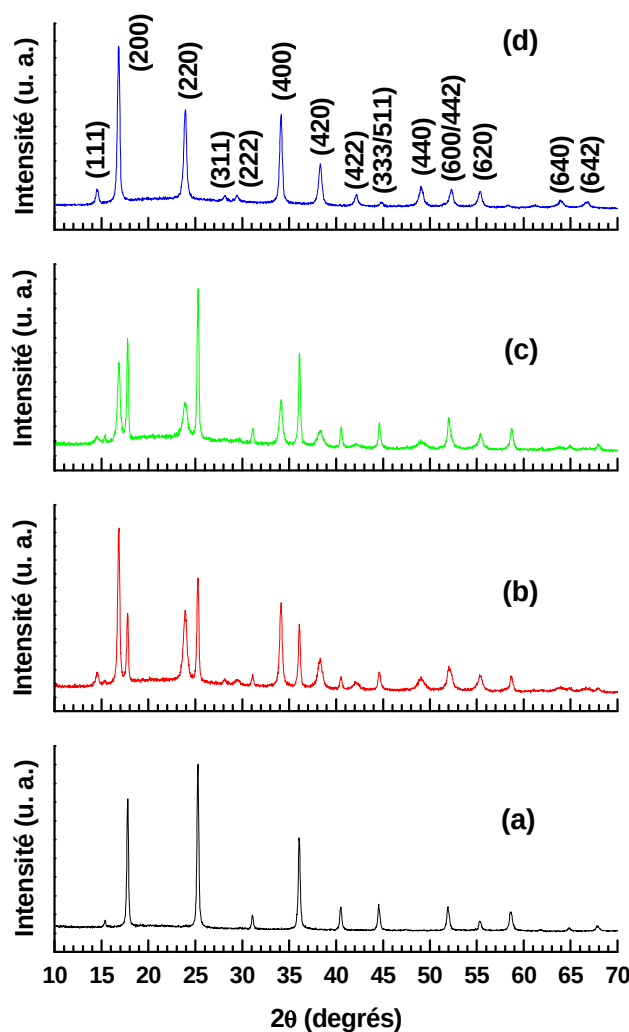


Figure II-24 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons **RbCoFe** (a), **RbCoFe@RbNiCr₂₅** (b), **RbCoFe@RbNiCr₁₅** (c) et **RbNiCr-B** (d), enregistrés sur la gamme angulaire 10-70° en 2θ ($\lambda K_{\alpha}(\text{Cu}) = 1,5418 \text{ \AA}$).

II.2.3.3. Propriétés magnétiques

De la même façon, nous avons cherché à vérifier la possibilité d'une interdiffusion par le biais de mesures magnétiques. Celles-ci sont détaillées dans le chapitre V et nous n'en faisons ici qu'une analyse rapide, principalement basée sur la comparaison des températures critiques para-ferromagnétique. Les aimantations *Field Cooled* mesurées en fonction de la température sous 50 G pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr₂₅** et **RbCoFe@RbNiCr₁₅** ont été comparées à celles des composés de référence **RbCoFe** et **RbNiCr-B**. La Figure II-25 montre des courbes similaires pour l'échantillon **RbNiCr-B** et les hétérostructures cœur-coquille. On observe une diminution de l'aimantation rapportée par gramme d'échantillon dans les systèmes composites, du fait de la contribution paramagnétique du « cœur » de **RbCoFe**. La température de Curie, estimée ici par le point d'inflexion de la courbe FC, est respectivement de 72,0 et 70,0 K pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr₂₅** et **RbCoFe@RbNiCr₁₅**. Elle est donc comparable à celle

du composé de référence pour lequel T_C vaut 71,2 K. Comme dans la série $A_x\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, T_C varie de façon importante avec le rapport Cr/Ni, de 53 K pour $\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ à 89 K pour $\text{Cs}_{0,9}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$,^[2] on peut à nouveau en conclure que la stœchiométrie de la coquille est proche de celle du composé de référence **RbNiCr-B**.

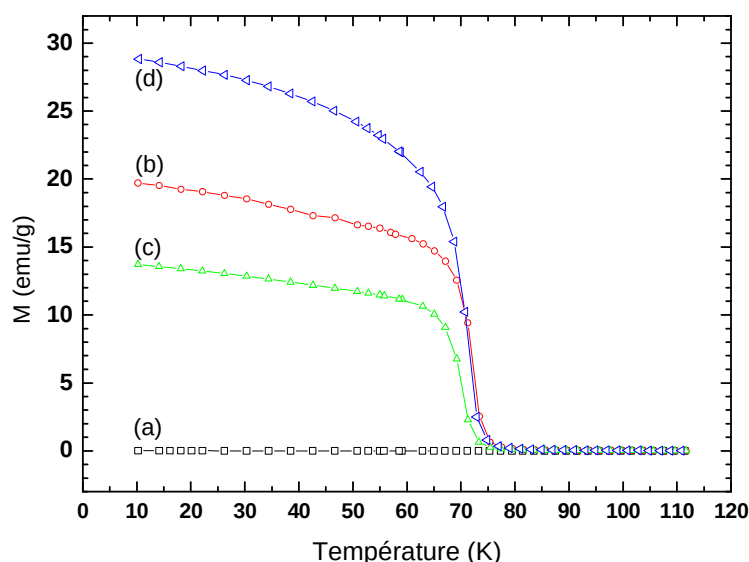


Figure II-25 : Aimantations *Field Cooled* mesurées sous 50 Gauss pour les particules primaires de **RbCoFe** (a), les systèmes cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr₂₅** (b), **RbCoFe@RbNiCr₁₅** (c) et l'échantillon de référence **RbNiCr-B** (d).

II.2.4. Rendement de l'étape de reprise de croissance

Connaissant la composition chimique de la coquille, il est possible d'estimer un rendement pour l'étape de reprise de croissance. En effet, la quantité de nickel consommée peut être calculée via la quantité d'ions $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ mesurée en solution en fin de réaction, par spectroscopie UV-visible. Pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr₂₅**, la quantité de chrome en équilibre avec le solide vaut $1,15 \cdot 10^{-4}$ mol, sachant que $1,75 \cdot 10^{-4}$ mol ont été introduits initialement en tenant compte de la présence de cet élément dans la solution de lavage. Puisque le rapport Cr/Ni est estimé à 0,74 dans la phase solide, on déduit que la quantité de nickel consommée vaut $8,1 \cdot 10^{-5}$ mol. Le rendement correspondant à l'étape de reprise de croissance vaut donc 81%. La concentration résiduelle en Ni^{2+} vaut alors $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. On en déduit que la concentration critique de $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ déterminée au § II.1.4 correspond bien à la barrière d'activation pour la nucléation hétérogène. Néanmoins, pour ce système, il faut tenir compte de la solubilité de la phase **RbNiCr** qui lui est comparable.

La stœchiométrie stabilisée pour la phase constituant la coquille a été déterminée à partir de données de spectroscopie de fluorescence X. Elle correspond aux formules $\text{Rb}_{0,22\pm0,06}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,74\pm0,02} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Rb}_{0,16\pm0,06}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,72\pm0,02} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ respectivement pour les épaisseurs de coquille 25 et 15 nm. Des mesures complémentaires de diffraction des rayons X et d'aimantation montrent une interdiffusion limitée pour les échantillons cœur-coquille car à la fois la valeur du paramètre de maille à température ambiante et à celle de la température de Curie sont comparables à celles d'un échantillon **RbNiCr** monophasé de référence.

III. Conclusion

Ce chapitre présente une approche générale pour l'élaboration de particules multi-composants à base d'analogues de Bleu de Prusse par précipitation en solution aqueuse, en s'attachant à maîtriser la composition chimique des phases en présence.

Pour la première hétérostructure envisagée combinant un « cœur » photo-strictif et une « coquille » piézomagnétique, la synthèse de particules primaires de $\text{Rb}_{0,46}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,79} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ (**RbCoFe**) composées d'une majorité de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ photo-excitable nécessite de se placer dans un large excès des précurseurs de fer et de rubidium. L'élimination par lavages des ions ferricyanures et Rb^+ résiduels provoque alors l'aggrégation des particules. Nous avons montré que c'est la présence de groupements $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de surface qui confèrent leur charge aux particules. Ceux-ci peuvent se désorber au fur et à mesure des lavages conduisant à une déstabilisation du colloïde. Cette aggrégation peut toutefois être évitée lorsque les lavages sont effectués dans une solution contenant un métallo-cyanure précurseur de la coquille, ce qui permet de limiter la contamination de cette dernière lors de la reprise de croissance.

La maîtrise de l'étape de formation de la coquille nécessite, elle, la détermination de conditions de synthèse (mode et vitesse d'ajout des réactifs ainsi que concentration des précurseurs) permettant d'éviter la nucléation parasite de particules de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (**RbNiCr**). Le protocole mis au point permet de déterminer les concentrations critiques $C_{\min}^{\text{hom}}$ et $C_{\min}^{\text{het}}$ respectivement au-delà desquelles les nucléations en phase homogène et hétérogène interviennent. Cette étude a également permis d'évaluer la solubilité de la phase **RbNiCr** qui s'avère être un facteur limitant pour la croissance.

Pour ce premier système **PS@PM**, la caractérisation de l'interface cœur/coquille ainsi que le mode de croissance de cette dernière seront décrits au chapitre V. Le chapitre III est consacré à l'élaboration du système cœur-coquille *inverse* **PM@PS**, dont les conditions de synthèse doivent également être optimisées, la réactivité des précurseurs s'étant avérée très différente.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. Escax, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **2002**.
- [2] V. Gadet, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **1992**.
- [3] D.F. Shriver, P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3ème Edition, Ed. Oxford University Press, **1999**, 706-707.
- [4] J.D. Cafun, G. Champion, M.A. Arrio, C.C.D. Moulin, A. Bleuzen, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 11552.
- [5] J.H. Park, E. Cizmar, M.W. Meisel, Y.D. Huh, F. Frye, S. Lane, D.R. Talham, *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 3797.
- [6] D. Brinzei, L. Catala, N. Louvain, G. Rogez, O. Stephan, A. Gloter, T. Mallah, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 2593.
- [7] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, 192, 55.
- [8] V. Escax, A. Bleuzen, J.P. Itie, P. Munsch, F. Varret, M. Verdaguer, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 4763.
- [9] T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato, K. Hashimoto, *Physical Review B* **1998**, 58, 8257.
- [10] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751.
- [11] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 4405.
- [12] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C.C.D. Moulin, M. Verdaguer, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 6648.
- [13] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 3ème Edition, Ed. Wiley-Interscience, New York, **1978**, 259-267.
- [14] E. Reguera, J.F. Bertran, C. Diaz, J. Blanco, S. Rondon, *Hyperfine Interactions* **1990**, 53, 391.
- [15] M.F. Dumont, E.S. Knowles, A. Guet, D.M. Pajerowski, A. Gomez, S.W. Kycia, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 4295.
- [16] A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *European Physical Journal B* **2000**, 14, 115.
- [17] Logiciel ImageJ: <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
- [18] J.I. Langford, *Accuracy in Powder Diffraction II*, E. Prince & J.K. Stalick, National Institute of Standards and Technology, Special Publication, 846, Washington, **1992**, 110-126.
- [19] M. Ishizaki, M. Abe, Y. Hoshi, M. Sakamoto, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Kurihara, *Chemistry Letters* **2010**, 39, 138.
- [20] V.K. Lamer, R.H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 4847.
- [21] D.M. Pajerowski, J.E. Gardner, D.R. Talham, M.W. Meisel, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 12927.
- [22] S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Chemical Physics Letters* **1999**, 314, 210.
- [23] D. Brinzei, Thèse de l'Université Paris-Sud, Orsay, **2007**.
- [24] L. Catala, D. Brinzei, Y. Prado, A. Gloter, O. Stephan, G. Rogez, T. Mallah, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 183.
- [25] Y. Prado, L. Lisnard, D. Heurtaux, G. Rogez, A. Gloter, O. Stephan, N. Dia, E. Riviere, L. Catala, T. Mallah, *Chemical Communications* **2011**, 47, 1051.

CHAPITRE III

CROISSANCE DE PARTICULES COEUR-COQUILLE DE TYPE PIÉZOMAGNÉTIQUE@PHOTO-STRICTIF

Ce chapitre est consacré à l'élaboration de particules cœur-coquille de type piézomagnétique@photo-strictif (**PM@PS**). La phase ferromagnétique de composition $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (**RbNiCr**) est synthétisée dans une première étape. Les particules primaires obtenues serviront de germes à partir desquels sera effectuée la reprise de croissance d'une coquille dont la stœchiométrie souhaitée est $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ (**RbCoFe**). A la différence de la configuration *directe* **PS@PM**, la maîtrise du taux d'insertion de l'alcalin dans la coquille est ici d'une grande importance car ce taux conditionne la quantité de paires photo-excitable, $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, et l'amplitude de l'effet photo-strictif. Une des difficultés vient des conditions de synthèse à mettre en œuvre pour stabiliser la composition $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$. Lors de l'élaboration des particules primaires pour le système **PS@PM**, les précurseurs de fer et de rubidium avaient été introduits en large excès par rapport au précurseur de cobalt. Par ailleurs, des concentrations élevées avaient été utilisées pour favoriser l'insertion de ces deux éléments dans la structure. De la sorte, une réaction rédox accompagne la formation de la phase solide, conduisant à des paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ à partir de précurseurs Co et Fe qui sont respectivement à l'état d'oxydation +II et +III en solution. De telles conditions pourraient favoriser ici la nucléation de particules de **RbCoFe** en phase homogène. Une seconde difficulté vient de la différence de paramètre de maille entre les phases **RbNiCr** et **RbCoFe**. Comme mentionné dans le chapitre II, le paramètre de maille à température ambiante du composé $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ vaut 10,48 Å, alors que pour un hexacyanoferrate de cobalt, il varie de 9,96 à 10,32 Å suivant la fraction $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$.^[1] Une stœchiométrie de type $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ de paramètre de maille 10,32 Å pourrait donc se former préférentiellement lors de la reprise de croissance puisque le désaccord de paramètre de maille serait alors réduit. Ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des particules primaires de **RbNiCr** et les divers tests de reprise de croissance réalisés dans l'objectif de stabiliser en coquille un hexacyanoferrate de cobalt riche en paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$.

I. Élaboration des particules primaires de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (PM)

Comme mentionné au § I.1.3 du chapitre II, la synthèse de colloïdes monodisperses en taille requiert une différenciation dans le temps de la nucléation et de la croissance des germes. Elle est généralement réalisée par injection rapide des réactifs. La concentration des précurseurs dans le milieu réactionnel augmente alors soudainement au-dessus du seuil de nucléation. La germination réduit immédiatement la sursaturation et, par la suite, aucun nouveau germe ne se forme. Dans un cas idéal, tous les germes de cristaux sont formés au même moment et subissent une croissance identique jusqu'à ce que les précurseurs de la solution soient consommés. À ce stade de la réaction, il est possible d'effectuer des injections successives de précurseurs afin d'augmenter la taille moyenne des particules.

I.1. Synthèse en deux étapes pour obtenir une faible polydispersité en taille

Afin d'obtenir des particules primaires de $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ de taille homogène, nous avons adapté le protocole de synthèse multi-étapes décrit par Catala *et al.*^[2] qui consiste en un mélange rapide des précurseurs de façon à dissocier les phases de nucléation et de croissance, suivi d'une reprise de croissance avec un ajout goutte à goutte pour faire croître les particules jusqu'à la taille souhaitée. Dans la première étape, 250 mL d'une solution aqueuse de NiCl_2 (2 mM) et RbCl (4 mM) sont ajoutés rapidement (en moins de 5 s) à une solution aqueuse de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ (250 mL, 2 mM) sous forte agitation (800 rpm). 400 mL de la solution colloïdale incolore ainsi obtenue sont centrifugés (60 000 g, 30 min) et lavés trois fois avec de l'eau distillée. 31 mg de poudre vert clair du composé **RbNiCr-A** sont ainsi récupérés pour les caractérisations physico-chimiques.

La taille moyenne des particules obtenues à l'issue de cette première étape est de 20 ± 2 nm, d'après les mesures de granulométrie laser (Figure III-1). Elle a ensuite été augmentée à 37 ± 3 nm par reprise de croissance. Pour cela, 10 mL de la solution obtenue à l'étape précédente ont été dilués dans 190 mL d'eau Milli-Q[®] afin de limiter les effets d'agrégation des particules lors de la reprise de croissance.^[2] Deux solutions ont alors été ajoutées goutte à goutte à cette solution diluée (agitation moyenne, 550 rpm) : 80 mL d'une solution aqueuse contenant RbCl (1,4 mM) et NiCl_2 (0,7 mM) et 80 mL d'une solution aqueuse de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ (0,7 mM). L'ajout goutte à goutte est réalisé à l'aide d'une pompe péristaltique à une vitesse de 1,5 mL/min. La température du milieu réactionnel, ajustée à 20°C pour les deux étapes de synthèse, est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté. La solution reste incolore à l'issue de l'ajout. Cette seconde étape est reproduite cinq fois dans le but d'obtenir suffisamment de poudre pour

les caractérisations ultérieures. Un précipité de couleur vert clair est récupéré après trois lavages à l'eau distillée (centrifugation à 26 400 g pendant 30 min), puis il est mis à sécher à l'air libre. On récupère ainsi 8 mg d'échantillon **RbNiCr-B**. Après synthèse, les poudres sont conservées au réfrigérateur.

Les images de microscopie électronique à balayage données en Figure III-2 sont représentatives de la taille et de la dispersion en taille des particules de **RbNiCr-A** et de **RbNiCr-B** en solution. Pour les deux échantillons, les particules sont très facettées et ont une forme cubique marquée. Les clichés MET montrent une faible polydispersité pour les particules primaires, qui est conservée après reprise de croissance. Celle-ci conduit à des particules de 28 nm de côté, avec une déviation standard de 3 nm (**RbNiCr-B**).

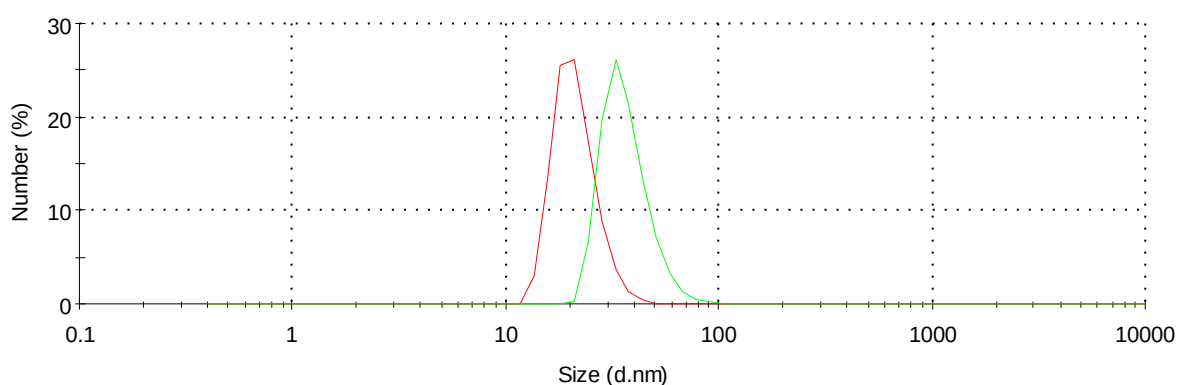


Figure III-1 : Distribution du diamètre hydrodynamique des particules pour les échantillons **RbNiCr-A** (en rouge) et **RbNiCr-B** (en vert), d'après l'analyse en nombre des données de granulométrie laser.

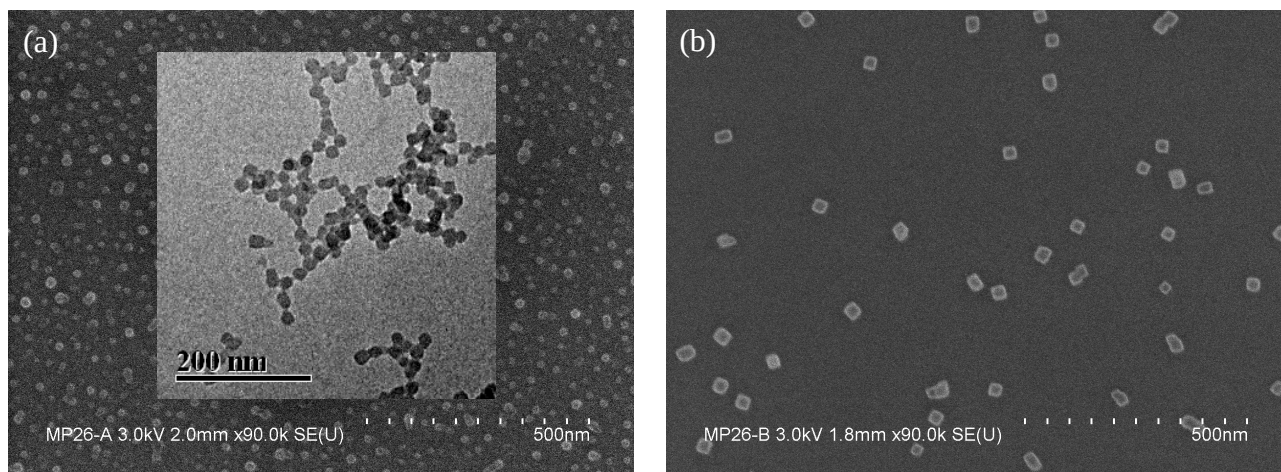


Figure III-2 : Micrographies des particules de **RbNiCr-A**, avec en encart une image MET permettant une meilleure visualisation (a), et des particules de **RbNiCr-B** (b), avant toute étape de lavage. Les solutions colloïdales ont été déposées sur un substrat de Si/SiO₂/PDDAC pour l'imagerie par MEB.

I.2. Caractérisations physico-chimiques

L'ensemble des caractérisations décrites dans cette partie ont été réalisées sur les échantillons **RbNiCr-A** et **RbNiCr-B**, une fois les poudres lavées et séchées.

I.2.1. Analyse élémentaire

La composition de l'échantillon **RbNiCr-A** a été déterminée par analyse élémentaire à partir de données de spectroscopie d'émission atomique et de dosage CHN. Elle correspond à la formule $K_{0,003 \pm 0,001}Rb_{0,13 \pm 0,01}Ni[Cr(CN)_6]_{0,82 \pm 0,04} \cdot 5,1 \pm 0,7H_2O$ qui ne satisfait pas à l'électroneutralité. Une telle observation avait déjà été rapportée par Brinzei *et al.* pour des nanoparticules de $Cs_xNi[Cr(CN)_6]_y \cdot zH_2O$.^[3] Ces auteurs avaient attribué cet effet à la présence d'un excès d'ions chromicyanures localisés en surface des particules, et qui serait à l'origine de leur charge de surface. En considérant des particules cubiques de 18 à 20 nm de côté et une composition $Rb_{0,13}Ni[Cr(CN)_6]_{0,71} \cdot 5H_2O$ pour la phase volumique, on peut estimer que 44 à 49% des sites Ni en surface des particules sont liés à un chromicyanure excédentaire. Pour l'échantillon **RbNiCr-B**, une quantité insuffisante de poudre a été récupérée après reprise de croissance bien que la seconde étape de synthèse ait été reproduite cinq fois. Sa composition a donc été estimée en supposant qu'elle présente la même teneur en Rb que les particules primaires, et qu'à nouveau 47% des sites Ni de surface sont liés à un chromicyanure non pontant. La formule chimique proposée ainsi déduite est $Rb_{0,13}Ni[Cr(CN)_6]_{0,78} \cdot 5H_2O$, en considérant une teneur en eau similaire à celle de l'échantillon **RbNiCr-A**.

I.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des échantillons **RbNiCr-A** et **RbNiCr-B** sont reportés en Figure III-3(a) et (b). Il est possible d'indexer toutes les raies de Bragg observées dans un même système cubique à faces centrées, de sorte que les deux échantillons peuvent être considérés comme monophasés. L'ajustement de la position des pics par affinement de profil avec contrainte de maille permet de déterminer la valeur du paramètre de maille à température ambiante. Il vaut $10,491 \pm 0,005$ Å pour l'échantillon **RbNiCr-A** et $10,479 \pm 0,005$ Å pour l'échantillon **RbNiCr-B**. Ces valeurs sont proches ; la faible différence observée est par ailleurs en accord avec la littérature qui donne des paramètres de maille croissant avec le rapport Cr/Ni, de 10,40 Å pour le composé $Ni[Cr(CN)_6]_{0,69} \cdot 5,2H_2O$ à 10,57 Å pour $Cs_{0,91}Ni[Cr(CN)_6]_{0,96} \cdot 2,5H_2O$.^[4] Les pics, de largeur importante pour l'échantillon **RbNiCr-A**, s'affinent après reprise de croissance confirmant le grossissement des cristallites et le caractère épitaxial de la reprise de croissance.

déjà mis en évidence par Y. Prado pour des particules de $\text{Cs}_{0,52}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,97} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ élaborées suivant un protocole similaire en deux étapes.^[5, 6]

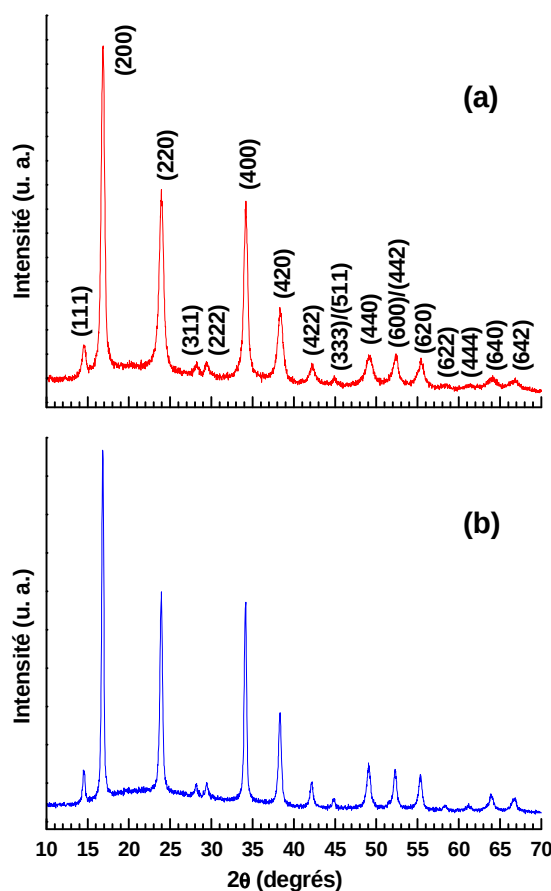


Figure III-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons **RbNiCr-A** (a), et **RbNiCr-B** (b) ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

I.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouge des échantillons **RbNiCr-A** et **RbNiCr-B** sont respectivement représentés en Figure III-4(a) et (b), entre 400 et 4000 cm^{-1} . Ils mettent en évidence la bande de vibration asymétrique des cyanures pontants à 2175 cm^{-1} et celle correspondant à la vibration $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-C}$ à plus basse énergie (492 cm^{-1}). Notons que le coefficient d'extinction pour un enchaînement $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NC-Cr}^{\text{III}}$ est nettement plus faible que pour un enchaînement $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$,^[7] ce qui explique que les absorbances observées ici soient faibles en comparaison des données du chapitre II (§ I.2.1.3). La déconvolution des bandes entre 2000 et 2300 cm^{-1} , relatives à l'élongation de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ des ligands cyanures, révèle trois contributions (Figures III-4(c) et (d)). La première, à 2175 cm^{-1} pour les échantillons **RbNiCr-A** et **RbNiCr-B**, correspond au mode d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$, avec l'atome d'azote lié au nickel de degré d'oxydation +II et l'atome de carbone au chrome de degré d'oxydation +III,^[3] tandis que la deuxième contribution à 2161 cm^{-1} provient de paires $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-CN-Cr}^{\text{III}}$, après

isomérisation du pont cyanure.^[3] La déconvolution montre que la fraction de ponts Ni-NC-Cr isomérisés est identique pour les deux échantillons et ne dépendrait donc pas de la taille des particules. Ce phénomène d'isomérisation est souvent observé pour les hexacyanochromates de fer sous l'influence de la pression,^[8] ou de la température.^[9] Une telle isomérisation n'est pas souhaitable dans le cas présent car elle est supposée conduire à la formation d'entités Ni(CN)₄ diamagnétiques en géométrie plan carré.^[3] Si D. Brnzei a observé qu'il était possible d'éviter l'isomérisation par conservation de particules de Cs_xNi[Cr(CN)₆]_y · zH₂O au congélateur alors qu'elles avaient été synthétisées et récupérées à température ambiante,^[3] il ne semble pas en être de même ici.

Un épaulement de la bande principale est également observé à 2137 cm⁻¹ pour les échantillons **RbNiCr-A** et **RbNiCr-B**. Il correspond à un ligand cyanure non pontant lié par le carbone à un atome de chrome au degré d'oxydation +III.^[3] Cette dernière contribution montre la présence de groupements de surface [Cr(CN)₆]³⁻, en quantité plus importante dans le cas de l'échantillon **RbNiCr-A** pour lequel le rapport surface sur volume est plus élevé. Ces groupements de surface sont aisément détectables à la différence de ce qui avait été observé pour l'hexacyanoferrate Rb_{0,5}Co[Fe(CN)₆]_{0,8} · zH₂O car la fréquence de vibration de la liaison C≡N correspondante est bien séparée des autres contributions et que son coefficient d'extinction molaire est relativement élevé.

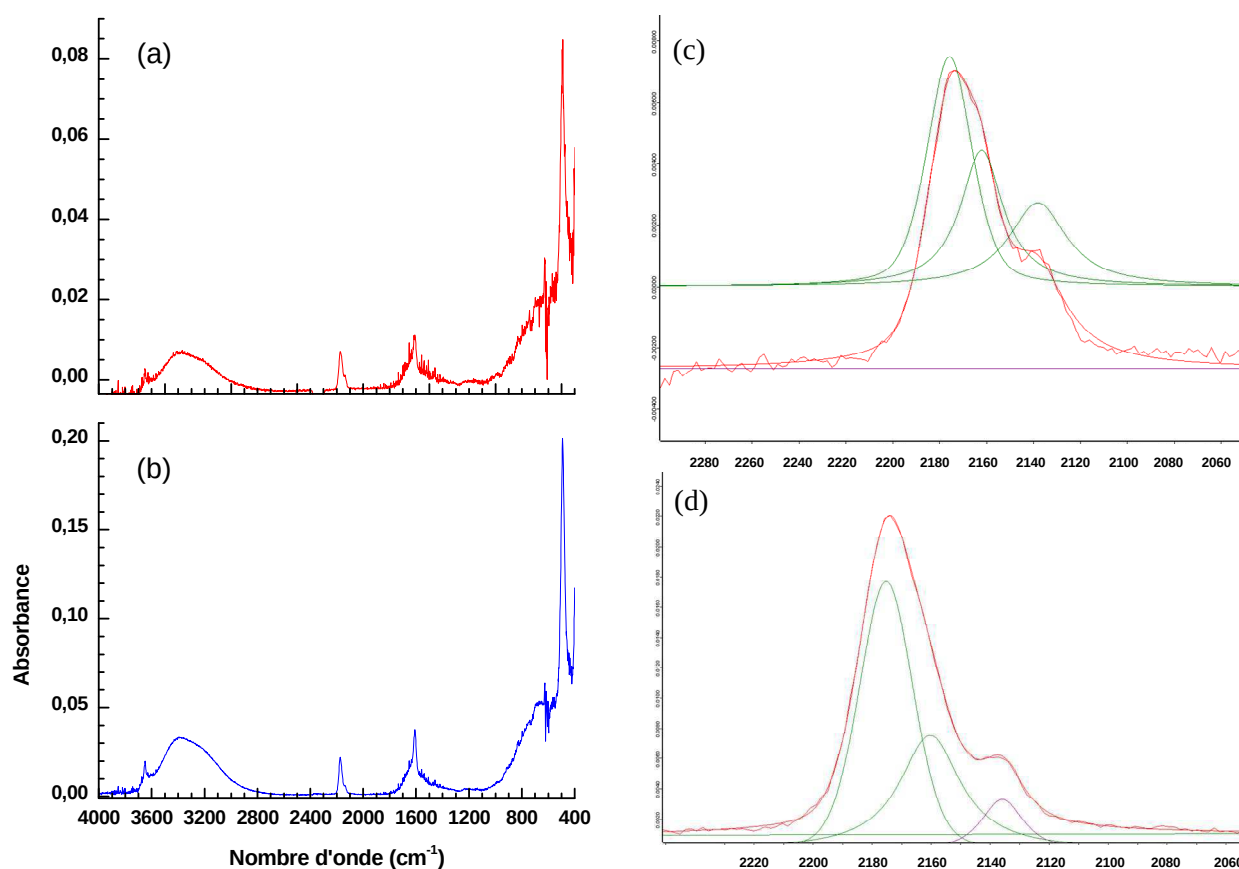


Figure III-4 : Spectres infrarouge mesurés en réflexion sur poudre pour les échantillons **RbNiCr-A** (a) et **RbNiCr-B** (b). Déconvolutions des bandes entre 2000 et 2300 cm⁻¹ pour **RbNiCr-A** (c) et **RbNiCr-B** (d).

I.2.4. Propriétés magnétiques

L'aimantation DC mesurée en fonction de la température sous 2000 G montre pour les échantillons **RbNiCr-A** et **B** une mise en ordre magnétique au-dessous de 90 K (voir la Figure III-5(a) pour le composé **RbNiCr-B**). La nature des couplages est donnée par la variation thermique du produit entre la susceptibilité magnétique molaire et la température ; $\chi_M.T$ augmente lorsque l'on diminue la température de 300 à 100 K, indiquant un alignement parallèle entre moments magnétiques premiers voisins. Ce résultat est conforté par l'ajustement de la courbe $\chi_M(T)$ dans l'état paramagnétique par une loi de Curie-Weiss :

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta}$$

Pour l'échantillon **RbNiCr-B**, la température de Curie-Weiss, θ ainsi déterminée est de 89,6 K (encart de la Figure III-5(a)), confirmant des interactions ferromagnétiques entre ions Ni^{II} et Cr^{III} .^[4, 10] La constante de Curie, C vaut elle 2,70 $\text{cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$. Elle est proche de la valeur théorique attendue. En effet, dans l'état paramagnétique, le produit $\chi_M.T$ peut s'écrire :

$$\chi_M.T = \sum_{\text{atomes}} \frac{N_a \cdot p^2 \cdot \mu_B^2}{3k_B}$$

où N_a est le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr et p le moment effectif de l'atome considéré. Ce moment effectif prend en compte les contributions orbitale et de spin :

$$p = g\sqrt{J(J+1)}$$

avec g le facteur de Landé de l'ion et J son moment total. Pour un hexacyanochromate de nickel $\text{Rb}_x\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et en se limitant à la contribution de spin, $\chi_M.T$ peut s'écrire comme :

$$\chi_M.T = \frac{N_a \cdot \mu_B^2}{3k_B} \left[g_{\text{Ni}^{\text{II}}}^2 S_{\text{Ni}^{\text{II}}} (S_{\text{Ni}^{\text{II}}} + 1) + g_{\text{Cr}^{\text{III}}}^2 y S_{\text{Cr}^{\text{III}}} (S_{\text{Cr}^{\text{III}}} + 1) \right]$$

avec S le moment de spin de l'ion considéré. En prenant des facteurs de Landé égaux à 2,1 et 2 respectivement pour les ions Ni^{II} et Cr^{III} ,^{[11]*} on obtient une valeur théorique $\chi_M.T$ de 2,56 $\text{cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ pour **RbNiCr-B**, similaire à la valeur obtenue expérimentalement compte-tenu des approximations faites concernant la composition chimique de l'échantillon et notamment son taux d'hydratation. Pour l'échantillon **RbNiCr-A**, l'écart est plus faible avec une valeur de constante de Curie de 2,57 $\text{cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ obtenue expérimentalement, à comparer à une valeur calculée de 2,64 $\text{cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$. Si l'on considère que l'écart entre les valeurs théorique et expérimentale est uniquement dû à la présence d'entités $\text{Ni}(\text{CN})_4$ diamagnétiques, leur fraction représente 6% des sites nickel. Pour l'échantillon **RbNiCr-B**, il n'est pas possible d'évaluer la fraction d'espèces Ni^{II} diamagnétiques, ce qui est dû aux approximations faites pour établir sa

* Pour les atomes possédant plus de cinq électrons d, g vaut approximativement 2,1.

composition chimique. Néanmoins, les mesures de spectroscopie infrarouge suggèrent qu'elle est comparable à celle des particules primaires de **RbNiCr-A**.

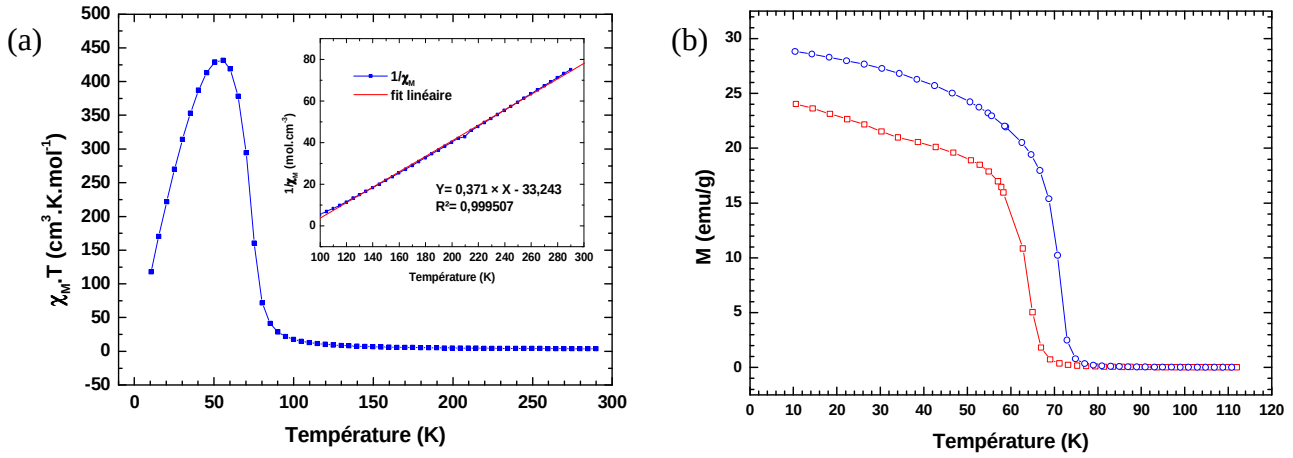


Figure III-5 : Variation thermique du produit entre la susceptibilité magnétique molaire et la température, $\chi_M \cdot T$ pour l'échantillon **RbNiCr-B**, avec en encart la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire, $1/\chi_M$ (a). Aimantation *Field Cooled* mesurée sous 50 G pour les échantillons **RbNiCr-A** (en rouge) et **RbNiCr-B** (en bleu) (b).

Les aimantations *Field Cooled* mesurées en fonction de la température sous 50 G pour les échantillons **RbNiCr-A** et **RbNiCr-B** sont présentées en Figure III-5(b). Les températures de Curie, estimées à partir du point d'inflexion des courbes FC, sont respectivement de 63,7 et 71,2 K pour les échantillons avant et après reprise de croissance. Cette dernière valeur est comparable à celle donnée dans la littérature pour une couche mince de composition $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($T_C \approx 70$ K) élaborée par dépôt séquentiel de monocouches moléculaires.^[12] Les courbes d'aimantation mesurées à 10 K en fonction du champ magnétique appliqué sont reportées en Figure III-6. La présence d'un cycle d'hystérésis confirme l'existence d'un ordre magnétique à longue distance pour les deux échantillons. Les aimantations à saturation valent respectivement 4,12 et 4,10 μ_B par unité formulaire pour les composés **RbNiCr-A** et **RbNiCr-B**, proches des valeurs de 4,56 et 4,44 μ_B calculées. Comme 6% d'espèces $\text{Ni}(\text{CN})_4$ diamagnétiques ne conduiraient qu'à une diminution de 0,13 μ_B par unité formulaire, il est possible que l'écart observé entre valeurs expérimentales et calculées provienne d'effets de surface. Par ailleurs, les valeurs d'aimantation, comparables pour les échantillons **RbNiCr-A** et **RbNiCr-B**, montrent que leur différence de température de Curie n'est pas liée à une teneur différente en atomes magnétiques, mais là encore pourrait être à rapprocher d'un effet de taille.

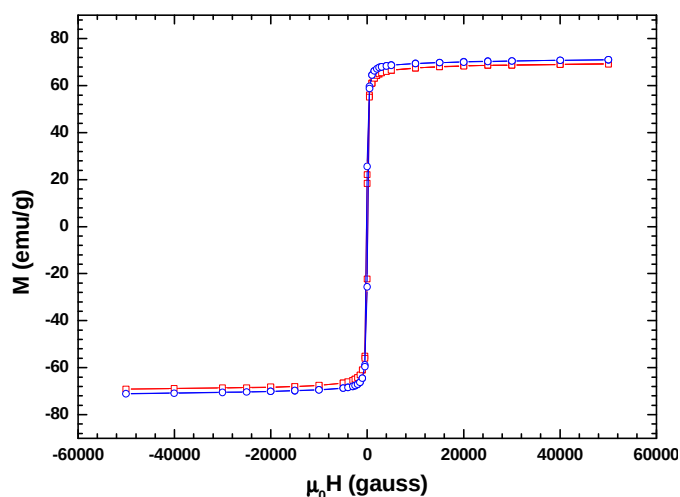


Figure III-6 : Aimantation mesurée à 10 K en fonction du champ magnétique appliqué pour les échantillons **RbNiCr-A** (en rouge) et **RbNiCr-B** (en bleu).

I.3. Lavage des particules primaires par une solution d'ions ferricyanures

A l'issue des synthèses, le potentiel zêta des solutions contenant les particules de **RbNiCr-A** et **RbNiCr-B** vaut respectivement -30 et -25 mV. Les solutions colloïdales sont à nouveau stabilisées par l'existence d'une charge nette à la surface des particules et nous avons observé qu'elles flocculent par lavages répétés à l'eau. Par analogie avec la procédure mise au point pour les particules de **RbCoFe** au chapitre II, la dispersion contenant les particules primaires de **RbNiCr-B** est lavée avec une solution aqueuse contenant le précurseur métallocyanure de la coquille, c'est-à-dire des ions ferricyanures. Pour l'échantillon **RbNiCr-B** auquel on s'intéressera par la suite, la concentration résiduelle en $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ après synthèse est évaluée à 0,2 mM par dosage spectrophotométrique ; elle est donc comparable à celle de la solution de chromicyanures utilisée pour la stabilisation des particules de **RbCoFe** au chapitre II. Comme les dispersions post-synthèse de **RbNiCr-B** s'avéraient stables dans le temps, nous avons choisi de laver les particules correspondantes avec une solution à 0,15 mM en $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ sans étude plus approfondie.

Les particules de **RbNiCr-B** sont d'abord récupérées par centrifugation à 60 000 g pendant 30 min. Le surnageant est alors éliminé et les particules contenues dans le culot compact sont redispersées dans une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 0,15 mM. Une mesure du diamètre hydrodynamique des particules indique alors 90 ± 9 nm. L'agrégation est ici favorisée par la centrifugation. En effet, une fois les agrégats cassés par sonication, on retrouve un diamètre hydrodynamique de 47 ± 3 nm, plus grand que le diamètre initial de 37 nm, mais qui est conservé sur au moins cinq mois. Une micrographie MEB des particules déposées sur un substrat

de Si/SiO₂/PDDAC est montrée en Figure III-7. Sa comparaison avec la Figure III-2(b) confirme une agrégation mais qui reste limitée.

L'élimination des précurseurs en excès est ici limitée à un simple lavage pour ne pas exacerber l'agrégation. Le culot est ensuite redispersé dans le même volume de solution de K₃Fe(CN)₆ à 0,15 mM que la dispersion initiale, puis les agrégats sont cassés par sonication (20 min). Cette étape de lavage devrait permettre d'abaisser la concentration en ions chromicyanures à environ 0,002 mM. Les concentrations résiduelles en Rb⁺ et Ni²⁺ devraient être du même ordre de grandeur. Elles seront encore réduites d'un facteur 10 par dilution avant reprise de croissance. Néanmoins, comme mentionné au chapitre II, les concentrations de ces éléments en équilibre avec la phase solide **RbNiCr** sont plus élevées que celles résultant de la simple dilution des précurseurs en excès.

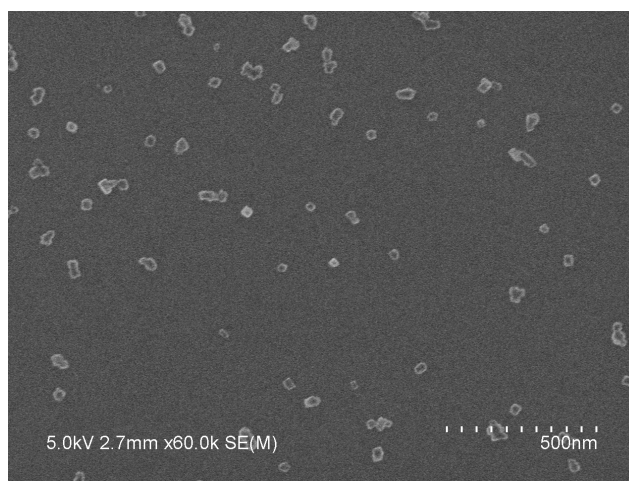


Figure III-7 : Micrographie MEB des particules de **RbNiCr-B** après un lavage par centrifugation à 60 000 g, suivi d'une redispersion dans une solution de K₃Fe(CN)₆ à 0,15 mM et d'une sonication. Les particules ont été immobilisées sur un substrat de Si/SiO₂/PDDAC pour l'imagerie.

Le protocole de synthèse en deux étapes mis au point par Catala et col.^[2] pour élaborer des particules faiblement dispersées en taille a été adapté avec succès à l'analogue Rb_{0,2}Ni[Cr(CN)₆]_{0,7} · zH₂O. La taille des particules a été ajustée au-dessus de la limite du monodomaine magnétique par reprise de croissance. Leurs propriétés magnétiques peuvent alors être simplement déduites de la contribution de spin des ions Ni^{II} et Cr^{III}. Une isomérisation des ponts Ni-NC-Cr a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Elle ne donne toutefois lieu qu'à une faible proportion d'entités Ni(CN)₄ diamagnétiques, environ 6%. Les dispersions colloïdales obtenues peuvent à nouveau être stabilisées par addition d'ions ferricyanures précurseurs de la phase Rb_{0,5}Co[Fe(CN)₆]_{0,8} · z'H₂O que l'on cherche à faire croître en coquille.

II. Croissance d'une coquille de $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (PS)

Une solubilité relativement importante de la phase **RbNiCr** a été mise en évidence au chapitre II ; elle est susceptible de conduire ici à une intercroissance entre phases « cœur » et « coquille » suivant la réactivité des précurseurs. La nucléation homogène de particules mixtes de type $\text{Rb}_x(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)[\text{Fe}_{1-\delta}\text{Cr}_\delta(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ pourrait également en être favorisée.

II.1. Étape de reprise de croissance

Pour conduire à des effets de photo-striction conséquents sous irradiation lumineuse, l'hexacyanoferrate de cobalt stabilisé lors de la formation de la coquille doit contenir une majorité de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ photo-excitables. C'est le cas du composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (**RbCoFe**) pour lequel les conditions d'obtention de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ sont décrites dans la partie I.1.1 du chapitre II. On rappelle qu'il est nécessaire de se placer dans un large excès du précurseur $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et dans une moindre mesure pour le précurseur de rubidium. L'étude de la reprise de croissance pour le système *direct* **RbCoFe@RbNiCr** a montré que des concentrations en précurseur supérieures à 2 mM pour les métaux entraînaient une nucléation homogène de particules de **RbNiCr**. Cette concentration critique n'a pas lieu d'être identique pour le système *inverse* **RbNiCr@RbCoFe**. Une étude systématique des concentrations permettant d'éviter une nucléation parasite aurait donc été nécessaire. Comme la composition chimique de la coquille est primordiale pour les propriétés de photo-striction recherchées, c'est d'abord cet aspect qui a été étudié.

II.1.1. Protocole expérimental

Afin d'éviter que la croissance de la coquille n'entraîne une agrégation,^[2] la dispersion de particules de **RbNiCr-B** est diluée à 10% en volume, en utilisant une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 0,15 mM identique à la solution de lavage. Cinq tests de reprise de croissance ont été réalisés en faisant varier un paramètre à la fois. Le mode opératoire consiste en l'ajout goutte à goutte (0,75 mL/min) et sous agitation moyenne (environ 500 rpm) d'un volume V d'une solution aqueuse de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et d'une solution aqueuse de même volume V de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, à 100 mL de la solution diluée de particules primaires de **RbNiCr-B**. Le précurseur RbCl a été incorporé, soit à la solution de chlorure de cobalt pour un ajout goutte à goutte, soit directement dans le bain réactionnel contenant les particules de **RbNiCr-B**. Le volume des solutions de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ajouté est variable d'un test à l'autre. La température du milieu réactionnel, ajustée à 20°C, est maintenue constante pendant l'addition. A l'issue de l'ajout, la totalité de la

solution contenue dans le bain réactionnel est lavée trois fois à l'eau distillée par centrifugation (26 400 g, 30 min), puis le précipité obtenu est séché à l'air libre.

Le Tableau III-1 regroupe les valeurs des différents paramètres de synthèse tels que les volumes des solutions de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ajoutés, le mode d'ajout et la quantité du précurseur RbCl. Pour la synthèse de l'échantillon **Cs**, l'alcalin rubidium a été remplacé par du césium. Le choix des différents paramètres de synthèse est discuté au paragraphe II.2. Il est important de souligner qu'au début de l'ajout, à chaque goutte de solution de chlorure de cobalt versée, le fer se trouve toujours en large excès (d'un facteur 30 pour les deux premières synthèses et 120 pour les suivantes) car la solution de particules primaires de **RbNiCr-B** contient déjà des ions ferricyanures. Cet excès tend à augmenter au cours de l'ajout car les stoechiométries formées correspondent systématiquement à des rapports Fe/Co inférieurs à 1. A l'inverse, il est important de noter que lorsque l'alcalin est introduit directement dans le bain réactionnel (synthèses **2 à 4** et **Cs**), le ratio Rb/Co diminue au cours de la réaction si l'alcalin est consommé pour former la phase solide.

Synthèse	[Fe] ; [Co] (mM)	Rb (mol)	V (mL)	Ajout Rb
1	2 ; 2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	30	goutte à goutte
2	2 ; 2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	15	milieu réactionnel
3	2 ; 0,5	$2,4 \cdot 10^{-5}$	100	milieu réactionnel
4	2 ; 0,5	$1,2 \cdot 10^{-4}$	60	milieu réactionnel
Cs	2 ; 0,5	$2,4 \cdot 10^{-5}$	70	milieu réactionnel

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres de synthèse pour les échantillons **1 à 4** et **Cs**. Les concentrations des précurseurs de fer et de cobalt correspondent à celles des solutions utilisées pour l'ajout goutte à goutte. La concentration en ions ferricyanures indiquée ne tient donc pas compte de la présence de ce précurseur dans le bain réactionnel. Pour la synthèse **1**, le rapport des concentrations entre précurseurs Rb et Co est d'approximativement 0,45, i.e. le ratio attendu pour la stoechiométrie $\text{Rb}_{0,45}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,80} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ recherchée.

II.1.2. Caractérisation des échantillons après reprise de croissance

Le Tableau III-2 rassemble les paramètres issus des différentes caractérisations des échantillons **1 à 4** et **Cs**. La couleur des poudres récupérées donne une première indication sur la ou les phases en présence. En effet, une coloration violette implique que l'hexacyanoferrate de cobalt formé sera majoritairement constitué de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ alors qu'une couleur ocre est plutôt révélatrice de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$.

Échantillon	Taille moyenne en DDL (nm)	Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne du domaine de cohérence (nm)	Position (cm ⁻¹) des bandes infrarouge	Couleur	Quantité de poudre (mg)
1	150 ± 10	10,302 ± 0,005	65 ± 2	2092 (m), 2115 (f), 2159 (i)	ocre	14
2	260 ± 30	10,27 ± 0,01 9,96 ± 0,01	25 ± 2 5 ± 3	2068 (m), 2110 (i), 2161 (m)	ocre	4
3	140 ± 5	10,305 ± 0,005	60 ± 2	2095 (m), 2118 (m), 2160 (i)	ocre	8
4	165 ± 5	10,28 ± 0,01 10,06 ± 0,01	20 ± 2 10 ± 2	2064 (m), 2111 (i), 2161 (f)	violet	3
Cs	150 ± 10	10,00 ± 0,01	30 ± 2	2065 (f), 2117 (i)	violet	8

Tableau III-2 : Différents paramètres obtenus à partir de caractérisations par diffusion dynamique de la lumière, diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge, ainsi que couleur et masse d'échantillon récupéré pour les synthèses **1** à **4** et **Cs**. Les indices i, m, f pour « intense », « moyen » et « faible » donnent le sens de variation d'intensité pour les bandes d'absorption infrarouge relatives au mode d'élongation de la triple liaison CN.

II.1.2.1. Étude morphologique par microscopie électronique

Nous nous sommes d'abord attachés à suivre l'évolution de la morphologie des particules après reprise de croissance. Pour cela, ce sont directement les particules de la dispersion post-synthèse qui ont été immobilisées sur un substrat de Si/SiO₂/PDDAC (cf. Annexe A.1). Les clichés MEB obtenus pour les échantillons **1** à **4** et **Cs** sont présentés en Figure III-8. Cette étude a été complétée par des observations par MET, réalisées sur de la poudre redispersée dans de l'eau avant dépôt sur la grille. Une sélection de ces images est rassemblée dans l'Annexe A.2. Les morphologies observées par les deux types de microscopie sont assez similaires, indiquant que la récupération des particules par centrifugation n'a pas conduit à l'élimination de la totalité des petites particules éventuellement formées.

Les particules obtenues pour la synthèse **1** présentent une taille relativement homogène, de 160 ± 15 nm, et ont une apparence cubique. A la fois les images MEB et MET confirment l'absence de distribution bimodale en taille comportant une population de très petites particules, qui est systématiquement observée pour toutes les autres synthèses. Les conditions d'ajout utilisées permettent ici de limiter toute nucléation parasite, et les particules observées correspondent donc à des structures cœur-coquille. L'interface entre « cœur » et « coquille » n'a toutefois pu être visualisée par MET, probablement du fait d'une trop faible ou trop graduelle différence de contraste.

Pour l'échantillon **2**, les micrographies montrent des particules cubiques dont la taille moyenne, environ 70 nm, est plus grande que celle des particules primaires de **RbNiCr-B**. Des agrégats ou

agglomérats constitués de particules arrondies de plus d'une centaine de nm sont également visibles. Des structures cœur-coquille pourraient être présentes, mais à nouveau l'imagerie par microscopie électronique en transmission n'a pas permis de les mettre en évidence.

L'échantillon **3** contient principalement des particules cubiques très facettées, de taille moyenne 140 ± 20 nm, et relativement peu dispersées en taille. Là encore, les observations par MET n'ont pas révélé de structure biphasée. Des particules arrondies de taille comparable sont également observées, de même que de très petites particules de 10 à 60 nm, en grand nombre d'après les clichés MET, qui pourraient résulter d'une nucléation homogène.

Dans le cas de la synthèse **4**, la quantité de rubidium présente dans le bain réactionnel a été multipliée par 5. Des particules de taille comparable à celles de l'échantillon **3**, entre 130 et 160 nm, sont à nouveau observées. Néanmoins, les images MET montrent clairement une nucléation parasite plus poussée, probablement du fait de l'augmentation de la sursaturation. Elle donne lieu aux petites particules de forme mal définie du cliché MEB (Figure III-8(4)).

Enfin pour l'échantillon **Cs**, les conditions de synthèse sont analogues au cas **3** en remplaçant l'alcalin rubidium par du césium. Des particules entre 140 et 160 nm sont observées mais de forme plus arrondie que dans le cas de l'échantillon **3**. La distribution en taille est clairement bimodale, avec à nouveau la présence de petites particules révélatrices d'une nucléation parasite. Ces dernières ont des dimensions plus importantes que pour la synthèse **3**, mais peut-être du fait du césium qui tend à augmenter la vitesse de croissance. Cette vitesse, évaluée à partir des données de granulométrie laser en négligeant l'impact de la nucléation parasite, est près de deux fois plus importante que dans le cas de la synthèse **3**. La différence est donc même sous-estimée.

Par comparaison des tailles de particules obtenues par MEB et DDL, il est possible de déduire que, pour les synthèses **1**, **3**, **4** et **Cs**, les agrégats se sont formés lors du dépôt et/ou du séchage de la dispersion sur le substrat de silicium. L'échantillon **2** contient quant à lui des amas ou agglomérats de particules présents en solution, probablement attribuables à un taux de nucléation plus élevé que dans les autres cas. L'ensemble des caractérisations décrites à la suite a été réalisé sur des poudres. Les étapes de lavage et la récupération des particules impliquent des centrifugations réalisées à 26 400 g. Il est donc possible d'avoir induit un tri en taille avec l'élimination d'une partie des particules les plus petites. Ceci pourrait expliquer le faible rendement des synthèses **2** et **4** pour lesquelles les quantités de poudre récupérées sont deux fois moins importantes qu'attendu par comparaison avec les synthèses **1** d'une part et **3** et **Cs** d'autre part, alors que les quantités de précurseurs ajoutées sont similaires. Il sera important de prendre cet aspect en considération lors de la discussion des résultats. On peut déjà noter que les synthèses **2** et **4** correspondent à des cas où la sursaturation a été augmentée et qui, de fait, ont conduit à une forte nucléation parasite.

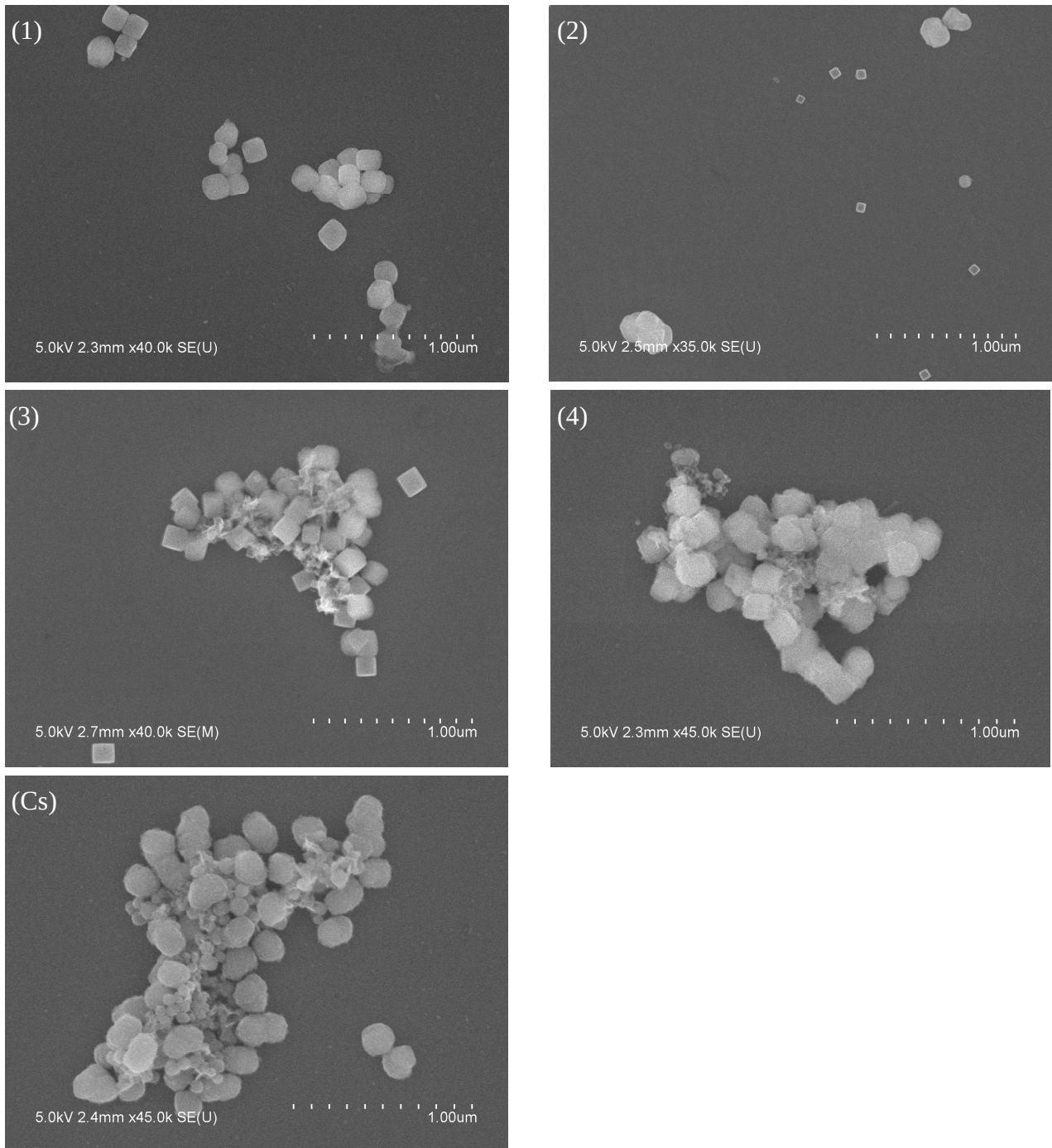


Figure III-8 : Micrographies MEB des particules obtenues à l'issue de la synthèse pour les échantillons **1** (en haut à gauche), **2**, **3**, **4** et **Cs** (en bas à gauche). Pour l'imagerie, les suspensions sont déposées sur un substrat de Si/SiO₂/PDDAC.

II.1.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des échantillons **1** à **4** et **Cs** sont reportés en Figure III-9, les valeurs de paramètre de maille et une estimation de la longueur de cohérence correspondante sont résumées dans le Tableau III-2. Les positions des pics de diffraction pour les synthèses **1** et **3** indiquent pour la phase majoritaire un paramètre de 10,30 Å, *a priori* caractéristique de paires

$\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$. L'échantillon **Cs** ne présente que des pics relatifs à une phase formée principalement de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$, avec un paramètre de maille de 10,00 Å. Les échantillons **2** et **4** montrent quant à eux un mélange de deux phases de grand et de petit paramètre de maille, avec deux contributions systématiquement observées pour chaque famille de plan. Pour tous les échantillons, la contribution des particules primaires de **RbNiCr-B** correspondant à un paramètre de maille de 10,48 Å n'est pas détectée, sa fraction volumique étant trop faible par comparaison aux phases à base d'hexacyanoferrates.

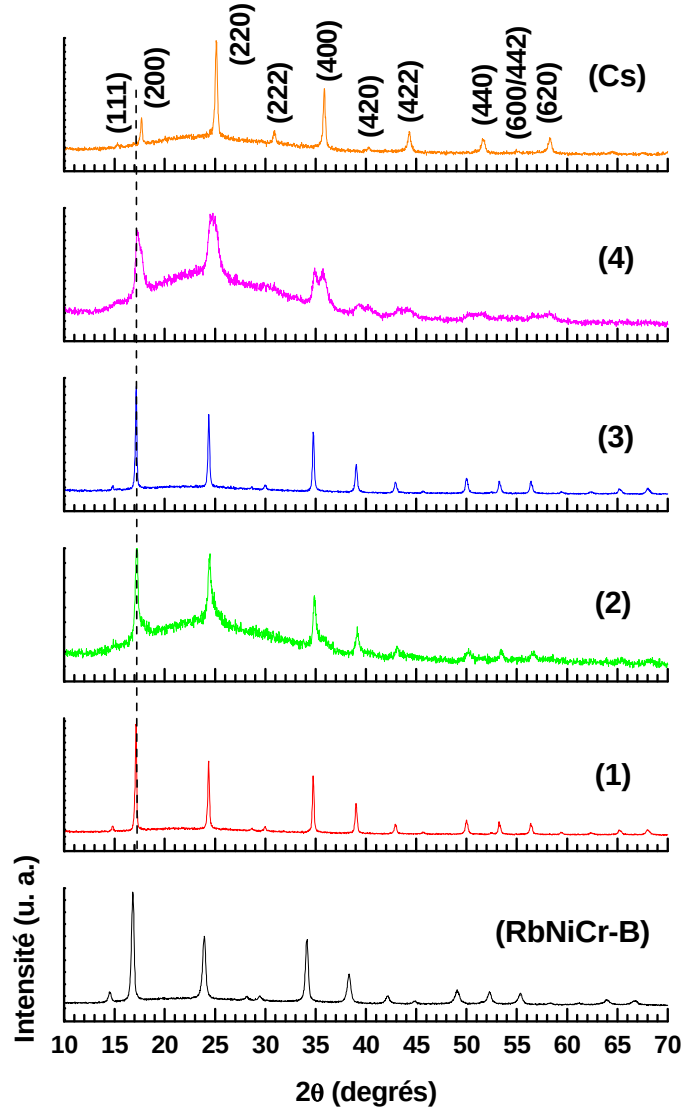


Figure III-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons **1** à **4** et **Cs**, ainsi que des particules primaires de **RbNiCr-B** ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418$ Å). Une ligne verticale en pointillés représente la position des pics de diffraction correspondant à un paramètre de maille de 10,30 Å environ. La bosse centrée vers 23° correspond à la contribution du verre utilisé comme support d'échantillon.

Comme on pourrait envisager la stabilisation d'une phase **RbCoFe** en épitaxie contrainte avec un paramètre de maille en extension à 10,30 Å, il était important de préciser le rapport des intensités intégrées des raies (220) et (200), qui augmente de façon linéaire avec la teneur en

alcalin comme mentionné au chapitre II (cf. § I.2.1.1). En particulier, le rapport I_{220}/I_{200} s'inverse lorsque l'on passe d'une phase $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ majoritairement formée de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ à une phase $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ composée uniquement de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. La Figure III-9 montre que pour les pics correspondant à un paramètre de maille d'environ 10,30 Å, le rapport I_{220}/I_{200} est systématiquement inférieur à 1 indiquant une composition pauvre en alcalin. L'hypothèse d'une phase **RbCoFe** en épitaxie contrainte au sein d'une hétérostructure cœur-coquille est donc à rejeter pour tous les tests de reprise de croissance.

Pour l'échantillon **1**, la longueur de cohérence moyenne déduite de l'analyse des largeurs de raie est de 65 nm, en négligeant la présence de contraintes comme autre source d'élargissement. Il est donc probable que la phase dont le paramètre de maille est de 10,30 Å corresponde à une coquille, car aucune particule de cette taille n'est observée par microscopie électronique.

Dans le cas de la synthèse **2**, l'échantillon apparaît clairement multiphasé, avec une contribution à 10,27 Å et une autre à 9,96 Å. Les longueurs de cohérence correspondantes sont respectivement de 25 et 5 nm. Notons que les particules issues de la nucléation parasite pourraient correspondre à la phase de petit paramètre de maille. Pour la phase majoritaire, la valeur du paramètre de maille de 10,27 Å suggère une insertion de rubidium mais qui reste très partielle. Au vu des dimensions des particules, il est probable que les largeurs de raies associées à cette phase reflètent un gradient de composition chimique dans l'épaisseur de la coquille et/ou le caractère polycristallin de cette dernière.

Le diffractogramme de l'échantillon **3** est très similaire au cas **1** ; la phase formée, de paramètre de maille 10,30 Å, présente une longueur de cohérence de 60 nm qui pourrait à nouveau traduire une épaisseur de coquille. Il est possible que la contribution des petites particules observées sur les clichés MET (cf. Annexe A.2) soit ici en limite de détection.

Pour l'échantillon **4**, une structure de pics dédoublés est détectée. Aucun des paramètres de maille ne correspond aux valeurs extrêmes de 10,32 et 9,96 Å, suggérant une insertion partielle de rubidium dans les deux phases. A nouveau, les valeurs de longueur de cohérence (20 et 10 nm) restent faibles devant les dimensions des particules et sont donc révélatrices de l'existence d'un gradient de composition chimique et/ou du caractère polycristallin des coquilles formées.

Enfin, dans le cas de la synthèse mettant en jeu le césium (**Cs**), l'échantillon présente une seule série de pics larges, de paramètre de maille 10,00 Å, indiquant une incorporation plus importante d'alcalin en comparaison des autres synthèses. Toutefois, la longueur de cohérence réduite à 30 nm pour des particules de 140 à 160 nm laisse supposer un gradient d'insertion de césium dans l'épaisseur de la coquille ou à nouveau un état polycristallin. Notons que pour les synthèses **2**, **4** et **Cs**, le gradient de teneur en alcalin évoqué pourrait avoir pour origine le fait que l'excès du précurseur Rb ou Cs par rapport au cobalt diminue avec l'avancement de la réaction.

II.1.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouge des cinq échantillons obtenus après reprise de croissance sont présentés en Figure III-10 dans la gamme $1900\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$. La contribution des particules primaires de **RbNiCr-B** n'est pas détectée du fait de leur faible rapport volumique par rapport aux phases Co-Fe et de leur section efficace d'absorption, réduite d'un facteur 2 à 3 par rapport à des enchaînements Co-NC-Fe suivant les degrés d'oxydation des métaux.^[7] Des lignes verticales en pointillés sont placées à 2160 , 2120 et 2090 cm^{-1} afin de faciliter la lecture de la figure. Ces positions sont approximativement celles attendues pour l'élongation de la triple liaison $\text{N}\equiv\text{C}$, respectivement dans des enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$.^[1]

Le spectre de l'échantillon **Cs** ne comporte qu'une seule bande centrée à 2117 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la liaison $\text{N}\equiv\text{C}$ dans l'enchaînement $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$, en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. Les échantillons **1** et **3**, qui ne montraient qu'une seule famille de pics de diffraction avec un paramètre de maille de $10,30\text{ Å}$, révèlent des bandes IR correspondant à la fois à des ponts $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$. Notons toutefois que les sections efficaces d'absorption pour ces deux types d'enchaînements sont très différentes. D'après Dumont *et al.*, le coefficient d'extinction molaire de la bande IR correspondant à un pont $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$ est beaucoup plus faible que celui des bandes caractéristiques d'enchaînements $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$.^[7] De la même façon, pour les échantillons **2** et **4**, si la contribution infrarouge des ponts $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ apparaît dominante, les diffractogrammes montrent que la phase majoritaire est systématiquement celle de grand volume de maille et donc riche en paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.

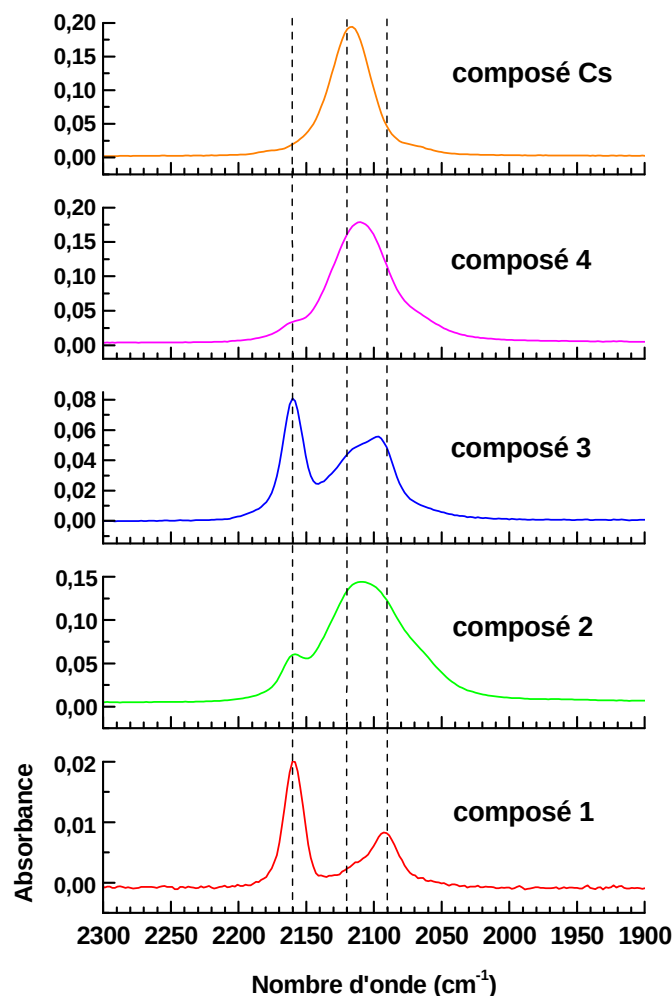


Figure III-10 : Spectres infrarouge des échantillons **1**, **2**, **3**, **4** et **Cs**. Des lignes verticales en pointillés représentent les positions attendues pour l'élongation de la liaison $C\equiv N$ dans les enchaînements $Co^{II}-NC-Fe^{III}$, $Co^{III}-NC-Fe^{II}$ et $Co^{II}-NC-Fe^{II}$ respectivement à 2160, 2120 et 2090 cm^{-1} , d'après la référence [1].

II.2. Choix des paramètres de synthèse et analyse des résultats

Dans le cas de la synthèse **1**, l'analyse combinée des observations de microscopie électronique et des longueurs de cohérence en diffraction des rayons X suggère que les particules cubiques de 160 nm formées à l'issue de la réaction correspondent à des structures cœur-coquille, bien que leur interface n'ait pu être visualisée par MET. Toutefois, la valeur du paramètre de maille indique que les concentrations et/ou les rapports de concentration utilisés ne permettent pas la formation d'une phase riche en paires $Co^{III}-Fe^{II}$ malgré l'excès de fer apporté par la solution de lavage (excès d'un facteur 30 par rapport au cobalt). La croissance s'est effectuée de manière contrôlée, les concentrations et le mode d'ajout des précurseurs ont permis de limiter la sursaturation et d'éviter toute nucléation en phase homogène.

Afin de tester l'influence du cation alcalin sur la stœchiométrie formée, le rubidium a été introduit directement dans le bain réactionnel dans la synthèse **2**. Pour faciliter une comparaison avec l'échantillon **1**, une quantité d'alcalin similaire à celle impliquée dans la synthèse précédente a été utilisée, ce qui correspond à une concentration de 0,24 mM dans le milieu réactionnel. Pour ce nouvel échantillon, la présence d'une phase riche en paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ a été mise en évidence par diffraction des rayons X sous la forme d'un pied de pic, systématiquement détecté aux grands angles. Elle a également été confirmée par spectroscopie infrarouge. Elle est néanmoins présente en faible quantité, la phase majoritaire étant constituée de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Les micrographies MEB montrent également que la reprise de croissance n'est pas contrôlée. Le fait d'avoir introduit l'alcalin dans le milieu réactionnel initial a augmenté la sursaturation de manière brutale. Pour que la concentration en rubidium affecte le taux de nucléation en phase homogène, il est nécessaire que celui-ci soit incorporé dans les nouveaux germes formés. On peut donc anticiper que ceux-ci ont une composition de type **RbCoFe**, riche en paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$. La phase de petit paramètre de maille détectée par diffraction des rayons X pourrait alors correspondre à ces particules monophasées. Dans ces conditions, les particules de grande dimension correspondent à des structures cœur-coquille. Leur paramètre de maille indique qu'elles sont majoritairement formées de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, mais la longueur de cohérence extraite de la largeur des raies de Bragg révèle un gradient de composition chimique dans l'épaisseur et/ou un caractère polycristallin de la coquille. De plus, la valeur du paramètre de maille, 10,27 Å, suggère que du rubidium a été incorporé dans la coquille mais peut-être de façon inhomogène. La question de sa localisation, notamment au voisinage de l'interface, reste ouverte. Dans les conditions de synthèse utilisées, même si le rapport Rb/Co reste supérieur à 0,45 en fin d'ajout, l'excès de rubidium diminue avec l'avancement de la réaction et on peut supposer la formation d'une phase déficitaire en alcalin en périphérie des particules.

Dans un troisième temps, nous avons cherché à diminuer le taux de nucléation des particules d'hexacyanoferrate de cobalt afin de limiter la formation de particules monophasées, et ce en réduisant la sursaturation tout en maintenant les précurseurs $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et Rb dans le bain réactionnel. Pour l'échantillon **3**, la concentration du précurseur de cobalt a été divisée par quatre (les autres paramètres restant identiques à ceux utilisés pour la synthèse **2**). De la sorte, le rapport Rb/Co est également augmenté d'un facteur 4 en début d'ajout. Le processus de reprise de croissance est cette fois mieux maîtrisé, la majeure partie des particules sont de forme cubique et d'environ 140 nm d'arête. Des particules plus petites sont également présentes, mais leur comparaison avec les particules primaires de **RbNiCr-B** suggère qu'elles sont issues d'une nucléation parasite. Si cette dernière a été fortement réduite par rapport à la synthèse **2**, à la fois les mesures de diffraction des rayons X et de spectroscopie infrarouge montrent que la coquille formée autour des particules de **RbNiCr** contient principalement des paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, puisque c'est uniquement cette phase qui est détectée par diffraction des rayons X. Le point surprenant est que pour une quantité de cobalt ajoutée similaire à celle de la synthèse **2**, et un rapport Rb/Co

entre précurseurs plus élevé au début de l'ajout, la phase formée présente un paramètre de maille de 10,30 Å, supérieur à la valeur de 10,27 Å rapportée pour l'échantillon 2.

Afin de forcer l'insertion de rubidium dans la coquille, la quantité de RbCl dans le milieu réactionnel est multipliée par cinq dans la synthèse 4. Le diffractogramme correspondant montre la présence de deux phases en quantité comparable, l'une riche en paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ (observation confortée par la coloration violette de l'échantillon) et l'autre de type $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Les clichés MET montrent des morphologies très similaires à celles de l'échantillon 2, indiquant une nucléation en phase homogène comparable voire plus poussée. La phase de faible paramètre de maille pourrait être associée à ces petites particules. A nouveau, la longueur de cohérence déduite des largeurs de raie pour la phase de grand paramètre de maille n'est pas compatible avec une épaisseur de coquille pour les particules les plus grosses. La vitesse de croissance est ici plus importante que pour l'échantillon 3 et de fait, les particules apparaissent moins facettées.

Ces quatre premières synthèses n'ont pas permis d'obtenir des particules de type cœur-coquille avec à la fois une croissance maîtrisée et une insertion importante d'alcalin dans la coquille. Un dernier essai (échantillon Cs) a été réalisé en remplaçant le rubidium par le césium dont les dimensions sont plus adaptées aux cavités du squelette de polycyanométallate.^[3] Les paramètres de synthèse utilisés sont les mêmes que ceux correspondant à l'échantillon 3 pour lequel la nucléation parasite était limitée. Les micrographies MEB montrent des particules de forme plutôt ronde ; de petites particules sont présentes en grande quantité suggérant un taux de germination en phase homogène supérieur à celui de la synthèse 3. Si les concentrations des précurseurs sont identiques à celles utilisées lors de la synthèse 3, les mesures de diffraction des rayons X et les données de spectroscopie infrarouge montrent que les objets obtenus contiennent une majorité de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, responsables de la couleur violette de l'échantillon. Le paramètre de maille de 10,00 Å semble toutefois indiquer un ratio Cs/Co inférieur à 0,5 pour la stoechiométrie formée.^[1] Ces derniers résultats montrent l'influence de la nature de l'alcalin à la fois sur la vitesse de croissance et donc la forme des particules, et sur le taux de germination en phase homogène. Par ailleurs, la largeur des raies de diffraction des rayons X est beaucoup plus importante que celle attendue d'après la taille des objets. Du fait de l'importante incorporation de Cs, cette largeur reflèterait peut-être plus ici le caractère polycristallin de la coquille.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer ces observations :

- La première vient de la forte différence de paramètre de maille, de 5%, entre les phases $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Si celle-ci tend à augmenter la barrière de nucléation hétérogène par une contribution additionnelle d'origine élastique, il peut être difficile d'éviter une nucléation en phase homogène qui interviendrait de façon concomitante. Ce désaccord de paramètre de maille pourrait par ailleurs favoriser la formation en coquille d'une phase pauvre en alcalin de type $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dont le paramètre de maille (10,32 Å) est plus proche de celui de la phase **RbNiCr** (10,48 Å). Des expériences

complémentaires réalisées par Lili LU dans le cadre de sa thèse ont permis de tester cette première hypothèse. Ces nouvelles synthèses visaient à réaliser une reprise de croissance de $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ sur des particules primaires de même composition chimique. Dans des conditions similaires à celles utilisées pour la synthèse **3**, les mesures de diffraction des rayons X ont montré la formation d'une coquille de paramètre de maille 10,27 Å, supérieur à la valeur de 9,95 Å des particules primaires. Ce n'est donc pas seulement le désaccord de paramètre de maille qui est responsable de la stabilisation d'une phase de type $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dans le cas des hétérostructures **RbNiCr@RbCoFe**. Par ailleurs, ces mêmes expériences montrent une diminution de l'insertion de rubidium dans l'épaisseur de la coquille, qui se traduit par un déplacement des raies de Bragg vers les grands paramètres de maille, de 10,07 Å pour 24 mL de précurseurs ajoutés (rapport Rb/Co toujours supérieur à 2 en cours d'ajout) jusqu'à 10,27 Å pour 100 mL ajoutés (rapport Rb/Co d'environ 0,5 en fin d'ajout). Cet effet est directement lié à l'appauvrissement progressif de ce précurseur quand celui-ci n'est introduit que dans le bain réactionnel. Le rapport Rb/Co a donc bien une influence déterminante sur la stœchiométrie formée.

- Les hypothèses alternatives tiennent de la stabilité relative des phases $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, et du caractère thermodynamique ou cinétique de leur formation. Les résultats précédents semblent indiquer que pour des vitesses de croissance lentes (synthèses **1** et **3**), favorables à une hétéro-épitaxie de la coquille, c'est une phase majoritairement $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ qui est formée en surface des particules primaires de **RbNiCr**. Ainsi, la comparaison des échantillons **2** et **3** montre que la sursaturation, ici modifiée par le biais de la concentration en cobalt, augmente fortement la vitesse de croissance. Pour la synthèse **2**, même si le rapport Rb/Co entre précurseurs est réduit d'un facteur 4 par rapport à la synthèse **3**, cette vitesse de croissance élevée favorise l'incorporation du rubidium dans la phase solide. Néanmoins, il est difficile dans ces conditions de dissocier vitesse de croissance élevée et fort taux de germination. Il est donc possible que la nucléation en phase homogène qui intervient alors de façon concomitante consomme une grande partie du rubidium conduisant à une coquille dont la teneur en alcalin est réduite. Ceci pourrait expliquer pourquoi des valeurs de paramètre de maille de 10,27 Å environ sont observées à la fois pour les synthèses **2** et **4**, alors que le rapport Rb/Co entre précurseurs au début de l'ajout a été multiplié par 20 dans le cas **4**.

- En parallèle à ces tests de reprise de croissance, une observation importante a été faite en lien avec la synthèse de particules de **RbCoFe** dont nous voulions réduire la dispersion en taille par une technique d'ajout rapide. Les concentrations utilisées étaient les mêmes que pour la synthèse des particules de **RbCoFe** décrites dans le chapitre II et une phase majoritairement $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ a été obtenue. Juste après l'ajout, la couleur de la solution était plutôt rouge. Après une journée, la même solution avait pris une coloration violet foncé. Cette observation semble indiquer que la phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ est celle cinétiquement favorisée, à l'inverse de l'hypothèse précédente. Des processus de dissolution-reprécipitation sont alors susceptibles de se produire

pour donner lieu à la phase $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ thermodynamiquement stable. Néanmoins, cette reprécipitation ne peut conduire à la phase **RbCoFe** recherchée que dans des conditions particulières de concentration pour les différents précurseurs. Or, celles-ci pourraient ne pas être réunies dans ces tests de reprise de croissance puisque pour limiter la nucléation parasite, il faut se placer dans des conditions de sursaturation faible.

En l'absence d'expériences complémentaires, il est difficile de trancher entre ces deux dernières hypothèses et la question de la stabilité relative des phases $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ reste ouverte. Elle nécessiterait notamment une étude plus approfondie des conditions de synthèse pour former le composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ en phase homogène.

Les différents tests de reprise de croissance réalisés n'ont pas abouti à la formation d'hétérostructures pour lesquelles la coquille présente une majorité de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ photo-excitables. Ces expériences montrent qu'un excès du précurseur ferricyanure n'est pas suffisant pour stabiliser la phase $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ recherchée. Le rapport Rb/Co entre précurseurs, mais également la concentration en Co et/ou les vitesses de nucléation et de croissance semblent déterminantes. Pour de faibles sursaturations et donc des vitesses de croissance lentes, la phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ est stabilisée en coquille. Cette stœchiométrie est d'autant plus favorisée que le désaccord de paramètre de maille avec les particules primaires de **RbNiCr** est réduit à 2% contre 5% pour une phase de type $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$. Au contraire, lorsque des sursaturations plus élevées sont utilisées pour tenter de stabiliser une phase riche en alcalin, le taux de germination est également augmenté et provoque une nucléation de particules en phase homogène. Le caractère cinétique ou thermodynamique de la phase $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ doit jouer ici un rôle déterminant, mais le nombre trop limité d'essais réalisés ne permet pas de conclusions définitives.

III. Conclusion

L'objet de ce chapitre était de préciser les conditions de synthèse permettant la croissance contrôlée d'hétérostructures cœur-coquille de type piézo-magnétique@photo-strictif (**PM@PS**). La synthèse de particules primaires de $\text{Rb}_{0,13}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,78} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**RbNiCr**) peu dispersées en taille a été réalisée en suivant le protocole en deux étapes proposé par Catala *et al.*^[2] Il consiste en une nucléation avec croissance réduite par ajout rapide des différents précurseurs, suivi d'une reprise de croissance au-dessous du seuil de nucléation en phase homogène par ajout goutte à

goutte. Les propriétés magnétiques des particules obtenues sont similaires à celles de la phase « coquille » du système *direct* **PS@PM** et devaient permettre une comparaison des configurations **PM@PS** et **PS@PM**. Par analogie avec la procédure mise en place pour le système *direct*, les particules de **RbNiCr** ont été lavées avec une solution contenant des ions métallocyanures précurseurs de la coquille, *i.e.* des ions ferricyanures, évitant ainsi la floculation de la dispersion post-synthèse.

L'étape de reprise de croissance a fait l'objet de plusieurs essais. La maîtrise de la composition chimique de la coquille est primordiale puisque les propriétés de photo-striction dépendent de la quantité de paires photo-excitables $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ présentes. Ces tests montrent qu'un large excès du précurseur ferricyanure n'est pas suffisant pour stabiliser la composition $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Le ratio Rb/Co entre précurseurs n'est pas non plus déterminant. Un paramètre critique pourrait être la cinétique de la réaction d'incorporation des précurseurs. Or, modifier celle-ci revient à modifier la cinétique de croissance mais également le taux de nucléation en phase homogène.

Même si les conditions expérimentales mises en œuvre lors des différents tests réalisés ne sont pas exhaustives, l'analyse de ces données aboutit à la conclusion que la phase $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ a une origine soit cinétique, soit thermodynamique, sur laquelle il est difficile de se prononcer davantage à ce stade. Dans le premier cas, il serait impossible d'envisager sa croissance en épitaxie sur des particules primaires de **RbNiCr**, sauf à employer des modes de synthèse alternatifs, notamment hors équilibre, comme la croissance couche par couche par adsorption séquentielle des différents précurseurs. Dans le cas où la phase **RbCoFe** serait cette fois-ci thermodynamiquement favorisée, un processus de dissolution de la phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ initialement déposée en coquille pourrait conduire à la reprécipitation de particules de **RbCoFe**. Dans la suite de ce manuscrit, nous ne ferons plus référence qu'au premier système cœur-coquille élaboré de type **RbCoFe@RbNiCr**.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. Escax, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **2002**.
- [2] L. Catala, D. Brinzei, Y. Prado, A. Gloter, O. Stephan, G. Rogez, T. Mallah, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 183.
- [3] D. Brinzei, Thèse de l'Université Paris-Sud, Orsay, **2007**.
- [4] V. Gadet, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **1992**.
- [5] Y. Prado, Thèse de l'Université Paris-Sud, Orsay, **2010**.
- [6] Y. Prado, L. Lisnard, D. Heurtaux, G. Rogez, A. Gloter, O. Stephan, N. Dia, E. Riviere, L. Catala, T. Mallah, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 1051.
- [7] M.F. Dumont, E.S. Knowles, A. Guet, D.M. Pajerowski, A. Gomez, S.W. Kycia, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 4295.
- [8] E. Coronado, M.C. Gimenez-Lopez, G. Levchenko, F.M. Romero, V. Garcia-Baonza, A. Milner, M. Paz-Pasternak, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4580.
- [9] D. Papanikolaou, W. Kosaka, S. Margadonna, H. Kagi, S. Ohkoshi, K. Prassides, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 8086.
- [10] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, P. Veillet, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 9213.
- [11] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, **1993**, 14.
- [12] D.M. Pajerowski, M.J. Andrus, J.E. Gardner, E.S. Knowles, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4058.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS DE PHOTO-STRICTION DE RbCoFe ET EXPANSION THERMIQUE

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés structurales des particules primaires de $\text{Rb}_{0,46}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,79} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ (**RbCoFe**) et du système cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr_25**. L'objectif initial était de préciser l'expansion du volume de maille pour les particules primaires de **RbCoFe**, ainsi que la mise en évidence d'un couplage mécanique entre les phases « cœur » et « coquille » sous irradiation dans les hétérostructures. Le suivi en température permet la détermination de la température de relaxation du système, c'est-à-dire la température jusqu'à laquelle la phase **RbCoFe** est susceptible d'appliquer des contraintes sur la phase **RbNiCr**. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'expansion thermique des deux phases constitutives des systèmes cœur-coquille. Leur connaissance est importante car si celles-ci s'avéraient très différentes, la conséquence pourrait être la création de défauts à l'interface, préjudiciables au bon couplage mécanique des phases **RbCoFe** et **RbNiCr**. Les effets photo-magnétiques se manifestant à basse température pourraient largement en être affectés, les défauts pouvant alors jouer le rôle de points de relaxation des contraintes.

I. Propriétés de photo-striction de l'échantillon RbCoFe

Les propriétés de photo-striction de l'échantillon **RbCoFe** ont été précisées par le biais de mesures de photo-cristallographie. Celles-ci consistent à suivre l'évolution des raies de Bragg par diffraction des rayons X au cours de la photo-excitation. L'irradiation s'effectue à basse température, *i.e.* au-dessous de la température de retour thermique de la phase photo-excitée, déterminée à 105 K à partir de mesures de réflectivité (cf. § I.2.1.4, chapitre II). Outre l'amplitude de l'effet photo-strictif, ce type de mesures pourrait permettre d'apporter des informations sur les processus microscopiques associés à la photo-excitation.

I.1. Photo-commutation sous lumière

Les expériences de photo-cristallographie ont été réalisées au laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations de l'Institut Jean Barriol de l'Université de Nancy, avec le concours de P. DURAND et S. PILLET. La longueur d'onde excitatrice a été choisie à 647 nm, dans le pied de la bande à transfert de charge $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$ de l'échantillon **RbCoFe**, en utilisant une puissance de 30 mW/cm².

L'échantillon est déposé en fine couche sur un support métallique qui assure la thermalisation ; sa préparation est détaillée dans l'Annexe A.1. Un cryostat à circulation d'hélium est utilisé pour le contrôle de la température qui implique que l'échantillon soit placé sous vide secondaire. Dans ces conditions, les premiers essais d'irradiation réalisés à 10 K n'ont pas conduit à la formation d'une phase photo-excitée. L'absence de commutation a très probablement pour origine une déshydratation totale ou partielle, déjà mise en évidence par d'autres auteurs.^[1] Elle pourrait être associée à une modification du champ de ligand autour des ions Co^{II} par départ des molécules d'eau coordonnée. De nouveaux essais d'irradiation ont été réalisés en se limitant à une température de 70 K et à un pompage primaire. La pression dans la chambre échantillon est alors de 2 mbar,* tandis qu'au-dessous de 70 K, la pression chute à 0,05 mbar du fait du cryopompage.

I.1.1. Suivi de la photo-excitation

L'échantillon **RbCoFe** a été irradié pendant 15h à 70 K. La Figure IV-1 montre l'évolution de la raie de diffraction (220) en fonction du temps. En l'absence d'éclairement, le paramètre de maille évalué à partir de la seule raie (220) vaut environ 10,015 Å ; il est caractéristique de la phase « basse température » à l'équilibre. Sous irradiation, le pic correspondant est décalé vers les petits angles, indiquant une dilatation de la maille d'environ 0,3%. Au bout de 25 min, un

* A titre de comparaison, la pression d'hélium dans la chambre échantillon est de 10 mbar pour les mesures magnétiques.

second pic apparaît, représentatif de la phase photo-excitée. Sa position correspond à un paramètre de maille d'environ 10,36 Å, toujours estimé à partir de la raie (220). Elle traduit donc la formation de domaines majoritairement constitués de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. L'intensité intégrée du pic relatif à la phase « basse température » diminue avec la durée d'irradiation tandis que celle du pic lié à la phase photo-excitée croît. Dans le même temps, les pics ne se décalent quasiment pas.

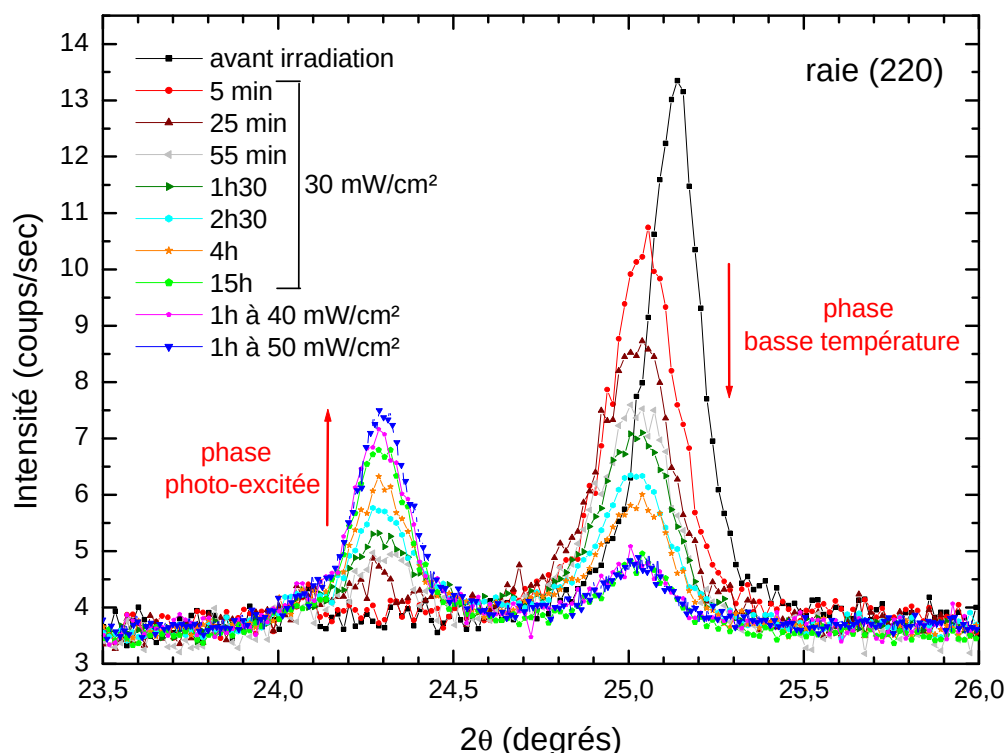


Figure IV-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X centrés sur la raie (220) de l'échantillon **RbCoFe** montrant l'évolution de l'intensité de cette raie au cours de l'irradiation à 70 K (647 nm, 30 mW/cm²), puis après une heure d'excitation supplémentaire à 40 mW/cm², suivie d'1h à 50 mW/cm², $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$.

L'évolution de l'intensité intégrée des raies (220) pour les phases à l'équilibre et photo-excitée est précisée sur la Figure IV-2. Elles sont rapportées à la somme des intensités des deux phases en présence. La figure montre des variations opposées pour les deux phases. On peut noter une conversion très rapide en début d'irradiation, puis beaucoup plus lente au-delà de 300 min. Après 15h d'irradiation, le pic correspondant à la phase « basse température » est toujours présent, révélant qu'une partie non négligeable de l'échantillon n'a pas été transformée. Ces données suggèrent un taux de conversion d'environ 70%. Il faut toutefois noter que cette quantification de la fraction transformée sur la base d'une simple comparaison des intensités de raie pourrait être erronée. En effet, les facteurs de structure pourraient différer entre les phases à l'équilibre et photo-excitée, du fait d'un changement de symétrie. Des travaux relativement récents suggèrent une symétrie orthorhombique ou plutôt rhomboédrique pour les phases de type $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$,^[2, 3] qu'il serait difficile de résoudre ici du fait des largeurs de raie. Par ailleurs, l'intensité pour l'une

ou l'autre de ces deux phases pourrait être fortement diminuée par la création d'un désordre statique, en plus de l'échauffement lié à l'absorption du rayonnement.

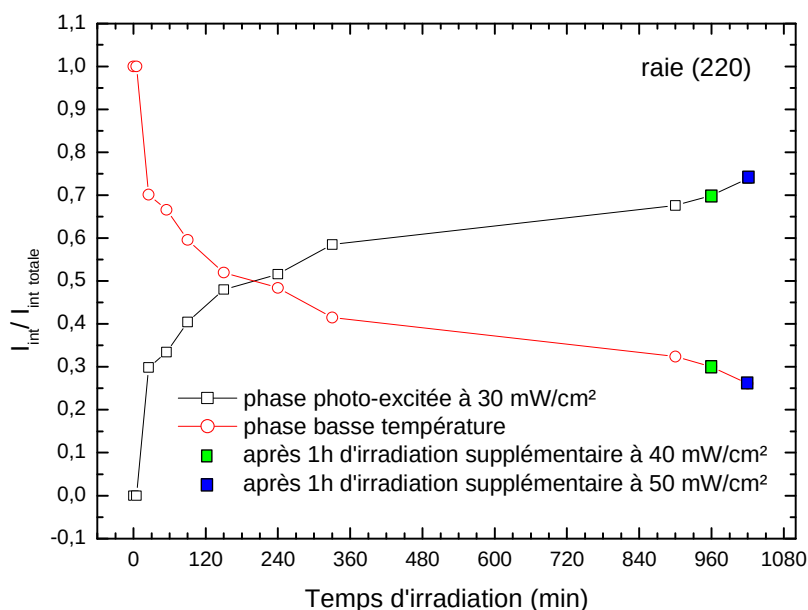


Figure IV-2 : Intensité intégrée de la raie (220) pour les phases « photo-excitée » et « basse température » de l'échantillon **RbCoFe**, au cours de l'irradiation.

Le caractère très progressif de la transformation après 300 min d'irradiation et l'augmentation du taux de conversion lorsque la puissance d'irradiation est augmentée à 40 puis 50 mW/cm² laisse penser à une photo-excitation non homogène, probablement liée à une diminution de l'intensité d'irradiation dans l'épaisseur de l'échantillon. Un tel processus frontal avait déjà été mis en évidence par Goujon *et al.* sur le composé Rb_{0,52}Co[Fe(CN)₆]_{0,84} · 2,3H₂O à partir de mesures combinées d'aimantation et de réflectivité.^[4, 5] Alors que ces dernières ne sondent que les couches superficielles de l'échantillon et montrent une saturation rapide de l'intensité réfléchie, les données magnétiques indiquent une transformation très progressive dans le volume. Du fait de ce caractère inhomogène, il est difficile de tirer des conclusions définitives sur l'ordre de la transition de phase induite sous éclaircissement.

Un point important à préciser est l'origine du fort décalage observé pour le pic relatif à la phase « basse température » dès que l'irradiation commence. Cette dilatation n'est pas un simple effet thermique car elle n'est pas réversible lorsque l'on coupe la lumière. Elle traduirait donc la formation de paires Co^{II}-Fe^{III} dans une matrice globalement Co^{III}-Fe^{II}. Comme c'est l'ensemble du pic qui est décalé, le processus de photo-excitation apparaît homogène à ce stade. Pour rendre compte du ralentissement observé aux temps longs, il faut donc soit supposer que la phase photo-excitée absorbe davantage à 647 nm que la phase « basse température », soit faire l'hypothèse de contraintes internes créées au fur et à mesure de l'irradiation et qui bloqueraient la commutation de certaines paires Co^{III}-Fe^{II}.

La Figure IV-3 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur, FWHM (*Full Width at Half Maximum*) des pics de diffraction (220) correspondant aux phases « basse température » et « photo-excitée » au cours de l'irradiation. Pour la première, sa largeur à mi-hauteur augmente de 0,17 à 0,25° environ après les 5 premières minutes d'irradiation. Elle traduit alors probablement des contraintes internes créées par la formation de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ de grand volume dans une matrice majoritairement $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, et non pas une modification de la taille des domaines de phase « basse température ». En effet, cette largeur ne change quasiment plus au cours de l'irradiation alors que les intensités relatives des pics correspondant aux phases « basse température » et « photo-excitée » continuent d'évoluer (Figures IV-1 et IV-2).

Pour la phase « photo-excitée », la largeur à mi-hauteur en fin d'irradiation est comparable à celle de la phase à l'équilibre avant éclaircissement. Ceci suggère que les cristallites sont totalement transformées. Pour des temps d'irradiation inférieurs à 4h, l'évolution de cette largeur de raie, de 0,42 à 0,20°, rend compte du fait que la transformation au sein d'une même cristallite n'est pas complète.

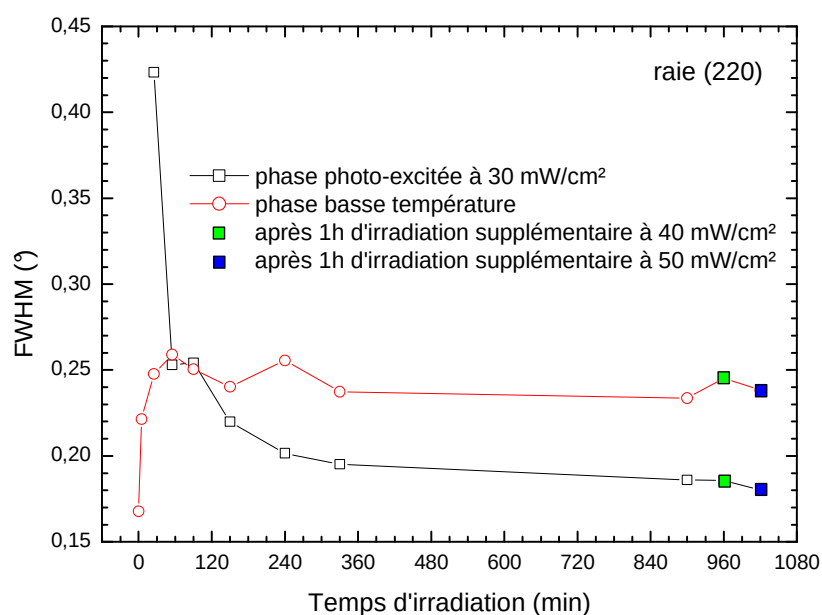


Figure IV-3 : Largeurs à mi-hauteur FWHM de la raie (220) pour les phases « photo-excitée » et « basse température » de l'échantillon **RbCoFe**, au cours de l'irradiation.

I.1.2. Amplitude des effets de photo-striction

Le paramètre de maille des phases « basse température » et « photo-excitée » a été évalué à partir des raies (220). Celui de la phase « basse température » vaut 10,01 Å avant éclaircissement. Il augmente légèrement dans les premières minutes d'irradiation et se stabilise autour de 10,06 Å après 25 min (cf. Figure IV-4). Celui de la phase « photo-excitée » vaut 10,36 Å pour 25 min d'irradiation puis diminue légèrement et se stabilise à 10,35 Å dès 55 min.

L'expansion du volume de maille entre la phase « basse température » avant irradiation et la phase « photo-excitée » doit être évaluée une fois la lumière coupée. Le paramètre de maille avant irradiation était de 10,01 Å ; celui de la phase « photo-excitée » vaut 10,34 Å en l'absence d'éclairement. Le changement de volume de maille est donc de 10,2%. Notons toutefois que si la fraction non convertie correspond à un effet intrinsèque et n'est pas liée à l'atténuation de la pénétration de la lumière dans l'épaisseur de l'échantillon, la dilatation en volume des particules pourrait être plus faible que 10%.

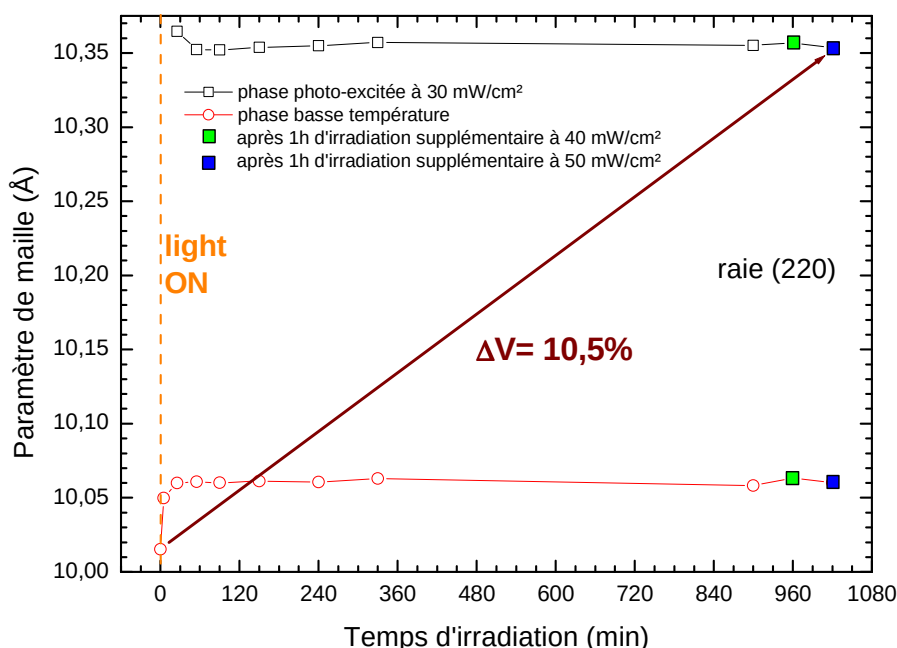


Figure IV-4 : Paramètres de maille déterminés à partir de la raie (220) pour les phases « photo-excitée » et « basse température » de l'échantillon **RbCoFe**, au cours de l'irradiation.

I.2. Relaxation de la phase photo-excitée

Des diffractogrammes ont ensuite été enregistrés, toujours en l'absence d'éclairement, en température croissante afin de suivre la relaxation de la phase photo-excitée. Les mesures ont été restreintes à la gamme angulaire 16-26° en 2θ , en réalisant un scan tous les 2 K de 70 à 130 K puis un scan tous les 5 K de 135 à 290 K. Chaque scan dure 60 min pendant lesquelles la température est maintenue constante. L'ensemble de ces diagrammes est reporté en Figure IV-5 ; ils montrent l'évolution des familles de plans (200) et (220). A 70 K, deux contributions sont présentes pour chaque raie, l'une intense à bas angle et l'autre moins intense à grand angle, correspondant respectivement aux phases « photo-excitée » et « basse température ».

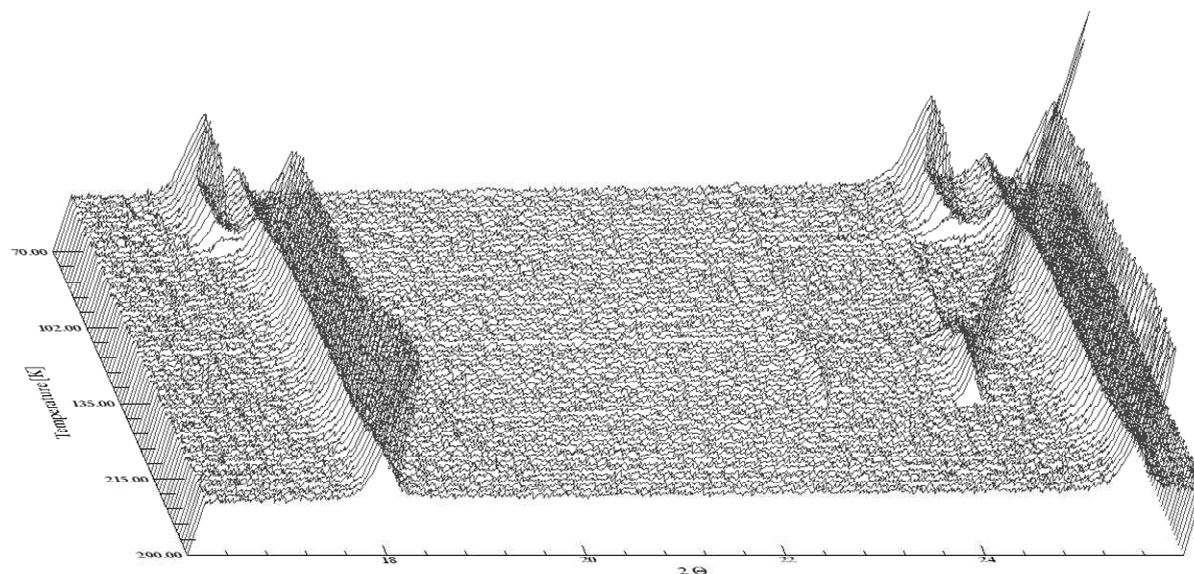


Figure IV-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'évolution des raies pour les familles de plans (200) et (220), au cours de la relaxation de la phase « photo-excitée » pour l'échantillon **RbCoFe**.

Notons que des pics parasites, d'intensité assez faible à basse température, sont observés vers $22,6^\circ$, $24,0^\circ$ et $25,6^\circ$ (cf. Figure IV-5). L'intensité du second pic augmente progressivement à partir de 130 K pour atteindre une intensité maximale à 200 K, alors que les deux autres pics conservent une intensité constante quelle que soit la température. Au-dessus de 200 K, la signature des trois pics parasites n'est plus visible. Leur angle de diffraction nous permet de les associer à des pics provenant de glace formée dans la chambre échantillon. Leur disparition soudaine à 200 K laisse supposer un changement d'état. Les différentes conformations possibles de la glace sont très dépendantes des conditions de température et de pression. Ainsi, l'augmentation de l'intensité du pic à $24,0^\circ$ pourrait être due à un changement de conformation.

L'intensité de la contribution à bas angle, représentative de la phase « photo-excitée », décroît progressivement de 70 à 90 K comme le montre la Figure IV-6(a) pour la raie (220). A 92 K, son intensité chute tandis que celle de la contribution à grand angle correspondant à la phase « basse température » croît de manière brutale. La Figure IV-6(b) présente la largeur à mi-hauteur, FWHM des deux phases en présence, toujours pour la raie (220). Au fur et à mesure que la température augmente, celle de la phase « photo-excitée » augmente et diverge quasiment à l'approche de la température de relaxation, tandis que celle correspondant à la phase basse température passe de $0,23^\circ$ à $0,18^\circ$ à cette même transition. Cette dernière information confirme que la phase résiduelle de type « basse température » observée en fin d'irradiation ne correspond pas à la contribution d'une couche profonde ou enterrée qui n'aurait pas été photo-excitée.

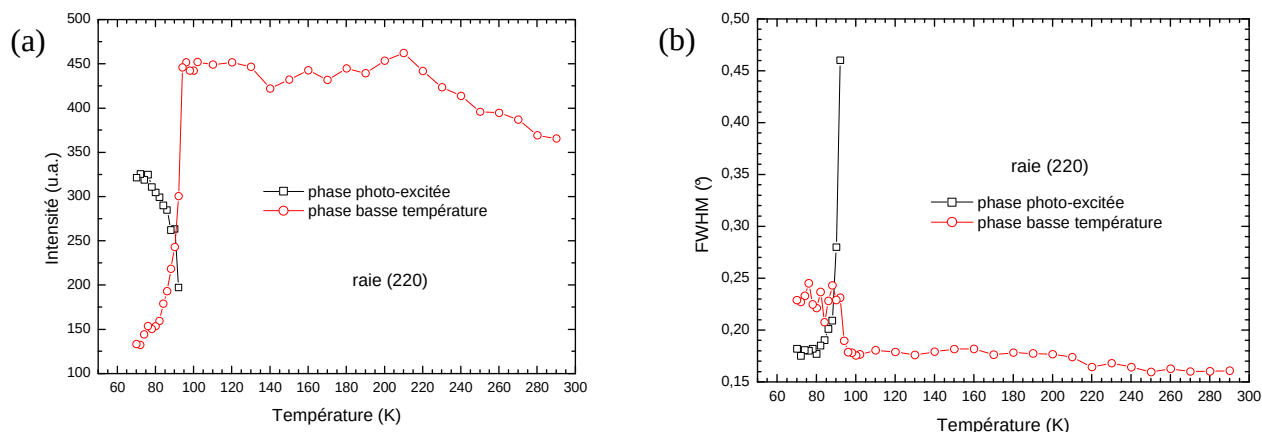


Figure IV-6 : Intensité intégrée (a) et largeur à mi-hauteur FWHM (b) des pics de diffraction correspondant aux phases « basse température » et « photo-excitée » pour la raie (220).

A partir des Figures IV-5 et IV-6(a), la température de retour de la phase « photo-excitée » est estimée à 96 K ; elle correspond à la température à partir de laquelle on n'observe plus qu'un unique pic de diffraction. Elle est plus faible que celle évaluée à partir des mesures de réflectivité, soit 105 K (cf. § I.2.1.4, chapitre II). Cette différence est liée à la vitesse de rampe en température : $0,7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ pour les mesures optiques et $0,03 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ dans le cas présent. Par ailleurs, la température de retour est évaluée ici en l'absence d'éclairement alors que pour les mesures de réflectivité, l'échantillon est éclairé en continu, le faisceau lumineux servant à la fois de source d'excitation et de sonde.

La Figure IV-7 présente les paramètres de maille, déduits de la raie (220), des phases « basse température » et « photo-excitée » au cours de la relaxation thermique. Entre 70 et 92 K, celui de la phase « photo-excitée » diminue progressivement de 10,34 à 10,25 Å, alors que celui de la phase « basse température » garde une valeur constante de 10,04 Å environ. Une fois que la phase « photo-excitée » a totalement relaxé, la valeur du paramètre de maille de la phase « basse température » est abaissée à 10,02 Å. Une cassure est observée à 200 K et sera discutée en partie II.2.

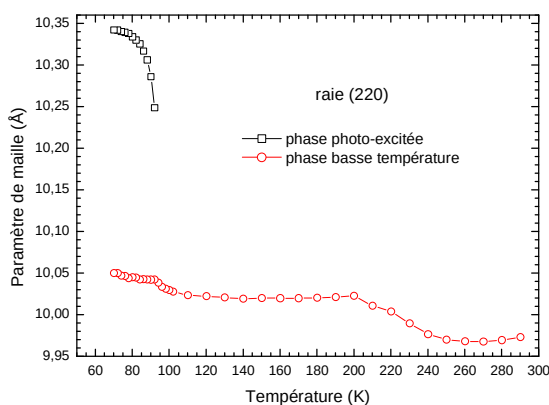


Figure IV-7 : Paramètres de maille déterminés à partir de la raie (220) pour les phases « photo-excitée » et « basse température » au cours de la relaxation de l'échantillon **RbCoFe**.

I.3. Test de photo-commutation sur l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**

Les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées pour réaliser les expériences de photo-commutation sur le composé cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr_25**, soit une température d'irradiation de 70 K et une excitation à 647 nm. Malgré plusieurs tentatives en faisant varier la puissance du laser entre 50 et 80 mW/cm², aucun signe de commutation n'a été observé pour cet échantillon.

Les mesures de photo-cristallographie, dont l'interprétation reste à finaliser, montrent que les propriétés de commutation des particules primaires de **RbCoFe** sont conformes à celles attendues avec une augmentation du volume de maille d'environ 10% sous éclairage. Nous avons observé qu'un vide poussé pouvait totalement bloquer la commutation. Sous un vide plus limité, la photo-excitation reste efficace. Néanmoins, une phase résiduelle de type « basse température » est toujours présente après quinze heures d'irradiation. Son origine pourrait provenir d'un effet d'atténuation de la pénétration de la lumière, ou d'effets de contraintes internes, qui restent à préciser. La photo-commutation du composé biphasé **RbCoFe@RbNiCr_25** n'a pas été observée, probablement du fait de la température, trop haute, à laquelle les expériences ont été réalisées (70 K), ou du confinement des particules photo-strictives dans une coquille.

II. Expansion thermique des phases **RbCoFe** et **RbNiCr**

Comme montré précédemment, la photo-striction intervient typiquement au-dessous de 110 K pour le composé **RbCoFe**. Pour conserver la possibilité d'un couplage mécanique entre parties « cœur » et « coquille », il est nécessaire que l'expansion thermique des phases **RbCoFe** et **RbNiCr** soit similaire. Si cela n'était pas le cas, des défauts de type fractures pourraient se former à l'interface lors du refroidissement, limitant de fait la propagation des contraintes d'une phase à l'autre.

II.1. Comparaison entre les composés de référence et l'échantillon cœur-coquille

II.1.1. Composés de référence RbCoFe et CsNiCr

Dans un premier temps, nous avons suivi l'expansion thermique de deux échantillons monophasés $\text{Rb}_{0,46}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,79} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ (**RbCoFe**) et $\text{Cs}_{0,59}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,87} \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}$ (**CsNiCr**). Ce dernier composé présente un paramètre de maille de 10,52 Å à température ambiante, proche de la valeur de 10,48 Å correspondant à la phase $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (**RbNiCr**).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons **CsNiCr** et **RbNiCr** ont été enregistrés au LCRMM. Les mesures ont été réalisées en température décroissante entre 295 et 75 K, afin de limiter les risques de déshydratation liés au cryopompage. Le même dispositif de mesure que lors des expériences de photo-commutation a été utilisé. Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement de profil total en considérant les raies de Bragg comprises entre 10 et 60° en 2θ . La Figure IV-8(a) présente leur évolution en fonction de la température pour l'échantillon **RbCoFe**. De façon surprenante, on observe une dilatation d'environ 0,03 Å au refroidissement, avec un paramètre de maille qui passe de 9,893 Å à température ambiante à 9,925 Å à 190 K. Au-dessous de cette température, le paramètre de maille n'évolue quasiment plus. Nous reviendrons au paragraphe II.2 sur l'origine possible de ce comportement.

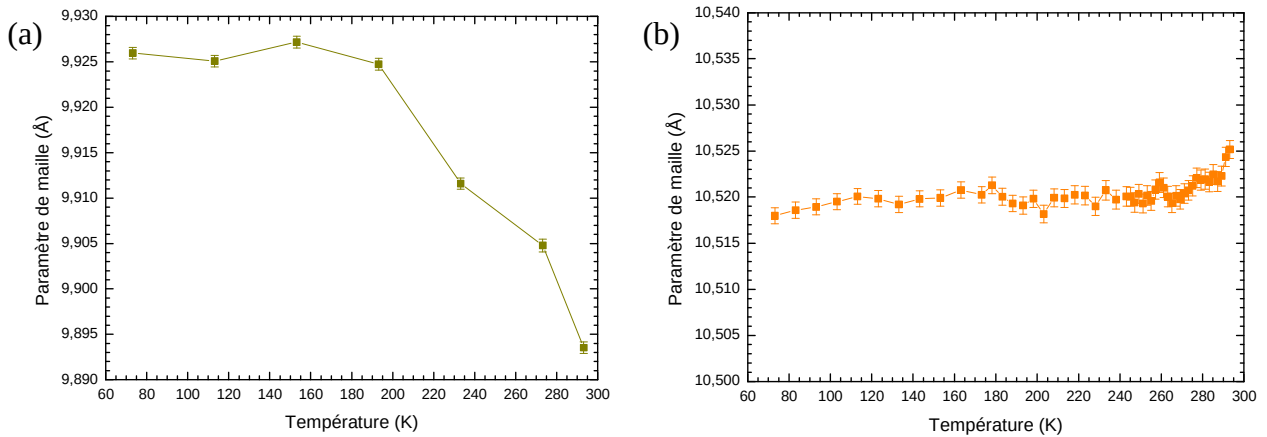


Figure IV-8 : Variation du paramètre de maille des échantillons **RbCoFe** (a) et **CsNiCr** (b) mesuré au refroidissement entre 295 et 75 K. Notons que seules les variations des paramètres de maille en température doivent être considérées ici, leur valeur absolue étant fortement influencée par l'affinement d'un paramètre lié au décalage en angle (zéro shift) des pics de Bragg.

L'échantillon **CsNiCr** présente quant à lui un comportement plus habituel. Son paramètre de maille diminue de 10,525 à 10,518 Å entre 295 K et 70 K (Figure IV-8(b)). Entre ces deux températures, l'expansion thermique est d'environ -0,07% pour la phase **CsNiCr** et de +0,32%

pour l'échantillon **RbCoFe**. Sachant que ce dernier composé est capable d'accommoder des variations de volume de maille de près de 10% associées à la transition $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ thermo ou photo-induite, il est probable qu'une telle différence d'expansion thermique soit trop faible pour découpler les deux phases dans les architectures cœur-coquille.

II.1.2. Échantillon cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr_25**

Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr_25** ont également été enregistrés sur la même gamme de températures. Les paramètres de maille des phases **RbCoFe** et **RbNiCr** ont été déterminés à partir de l'affinement individuel des raies (200) et (220). La variation thermique des paramètres de maille est présentée respectivement en Figures IV-9(a) et (b) pour les phases **RbCoFe** et **RbNiCr**.

Les deux phases présentent un comportement similaire à celui observé pour l'échantillon monophasé **RbCoFe**. En effet, les paramètres de maille calculés à partir des raies (200) et (220) augmentent entre 290 et 175 K, puis se stabilisent entre 175 et 75 K. Notons que les points de mesure à 295 K correspondent à des paramètres de maille systématiquement plus élevés. Dans ce cas, la chambre échantillon n'était pas sous vide primaire, suggérant une influence de la teneur en eau du cristal sur la valeur du paramètre de maille. Le fait que la phase **RbNiCr** de l'échantillon cœur-coquille présente le même « accident » entre 200 et 300 K, alors que celui-ci n'apparaît pas dans le composé de référence **CsNiCr**, peut être intrinsèque au matériau et venir d'une différence de teneur en eau et/ou d'une forte influence de la nature de l'alcalin sur l'expansion thermique. Ce comportement pourrait également refléter un fort couplage mécanique entre « cœur » et « coquille ». Notons toutefois que la variation de paramètre de maille est près de deux fois plus importante pour la phase **RbNiCr** que pour la phase **RbCoFe** impliquant que le désaccord de paramètres de maille augmente lorsque l'on abaisse la température. Il passe alors de 4,8% à température ambiante à 5,2% à 75 K lorsqu'il est évalué à partir des seules raies (200).

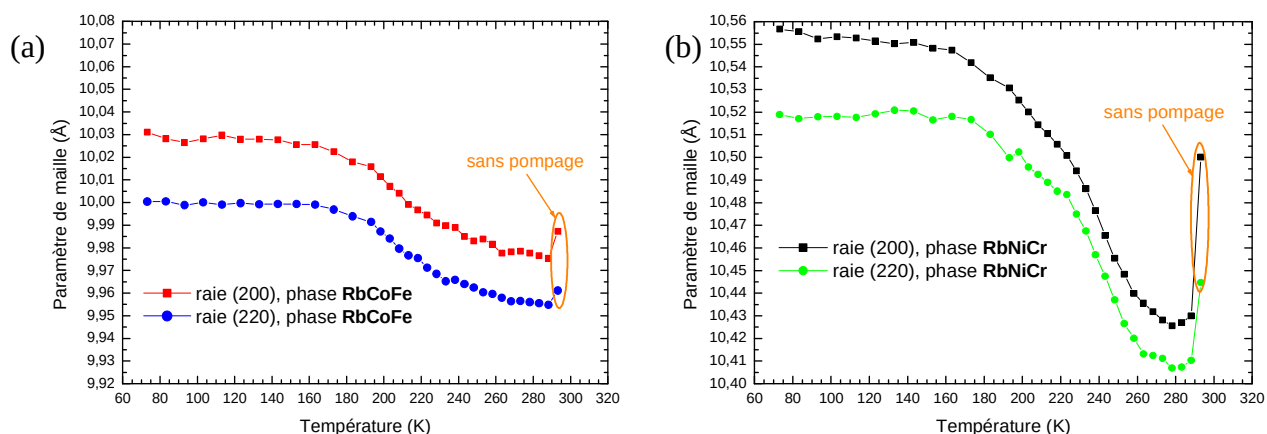


Figure IV-9 : Variation du paramètre de maille des phases **RbCoFe** (a) et **RbNiCr** (b) pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, calculé à partir des raies (200) et (220) au refroidissement.

II.2. Anomalie du paramètre de maille entre 200 et 300 K

Nous avons cherché à comprendre l'origine du comportement particulier du paramètre de maille observé à la fois au refroidissement et au réchauffement (cf. Figures IV-7, IV-8 et IV-9) pour l'échantillon **RbCoFe** monophasé et le système cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr_25**. A cette fin, nous avons analysé des données de diffraction des rayons X, mesurées à différentes températures, pour des composés riches en paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ ($\text{Rb}_{0,45}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Cs}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$) ou ne comportant que des paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ comme pour la phase sans alcalin $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ces compositions ont été choisies car les échantillons correspondants ne présentent pas de transfert de charge thermo-induit, et ce sur une large gamme de températures de 5 à 300 K. Ces données avaient été enregistrées à l'ESRF sur la ligne SNBL BM1a entre 2005 et 2007. Elles correspondent à des mesures en transmission (géométrie de type Debye-Scherrer) réalisées sur des échantillons en poudre montés en capillaire. Notons que ces capillaires avaient été scellés sous atmosphère d'hélium, en se plaçant délibérément dans des conditions proches de celles utilisées pour les mesures magnétiques ou photo-magnétiques. La température était alors régulée entre 90 et 300 K par un cryo-jet d'azote. Les trois échantillons décrits ci-dessous ont été synthétisés par le groupe de A. BLEUZEN.

II.2.1. Une hystérésis à caractère cinétique

Pour le composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, de composition chimique similaire à celle de l'échantillon **RbCoFe** synthétisé dans le cadre de cette thèse, la variation thermique du paramètre de maille est donnée en Figure IV-10(a). Elle fait référence à des mesures réalisées d'abord au refroidissement, puis au réchauffement avec une vitesse de balayage de $0,75 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. A l'inverse de ce qui avait été rapporté précédemment, on observe une évolution monotone au refroidissement, avec un coefficient d'expansion thermique $\Delta a / \Delta T$ positif. Au réchauffement, les valeurs du paramètre de maille se superposent à celles issues des données enregistrées en température décroissante, puis elles augmentent de façon brutale. Si ces nouvelles données diffèrent de celles présentées en partie II.1, les anomalies se produisent dans la même gamme de températures.

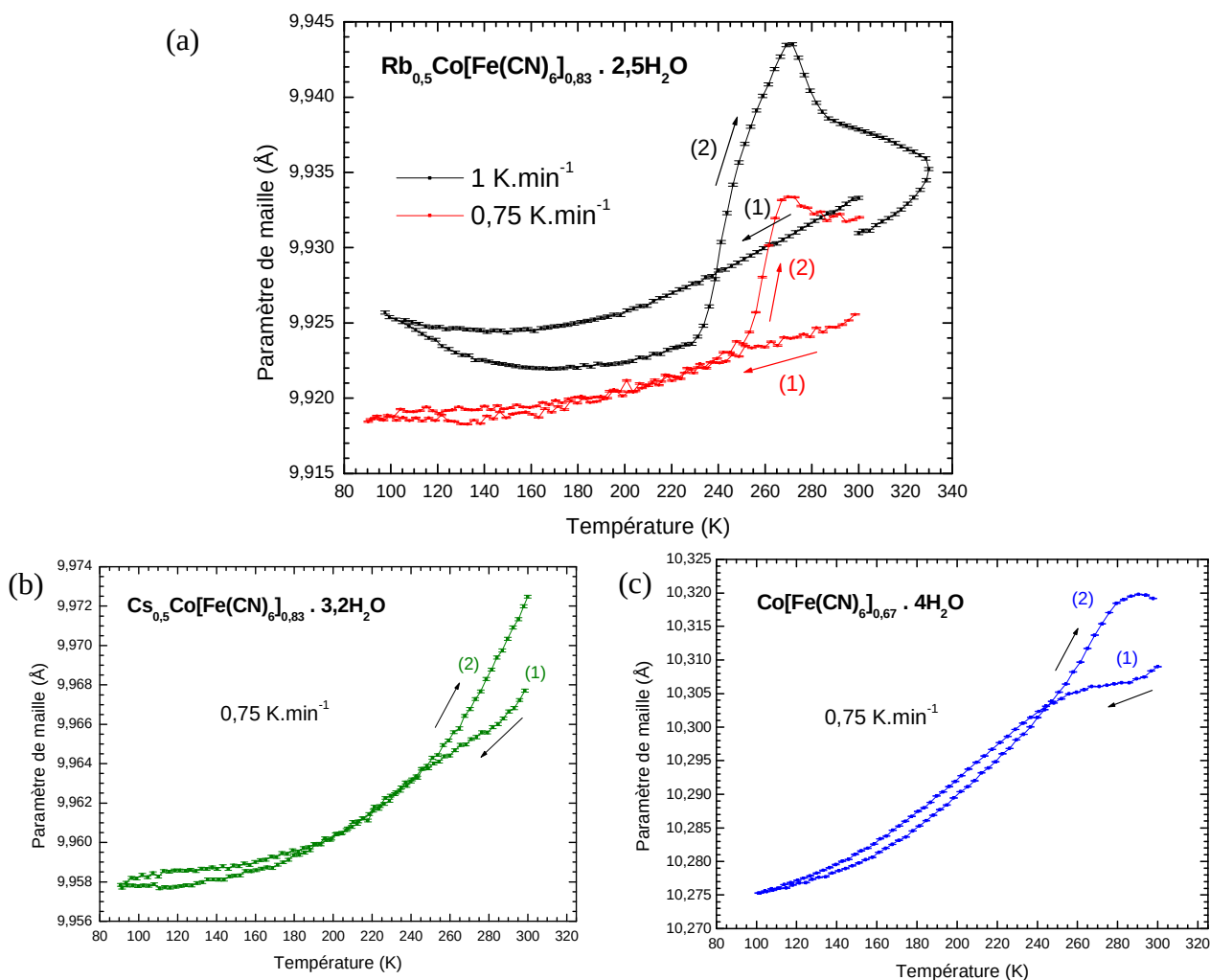


Figure IV-10 : Variation du paramètre de maille, mesuré au refroidissement (1) puis au réchauffement (2), dans le domaine 90-300 K, pour les composés $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Cs}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ (b) et $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (c), avec une rampe en température de 0,75 K.min⁻¹. Pour l'échantillon $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, les mesures à 0,75 ou 1 K.min⁻¹ ont été effectuées lors de campagnes différentes. Le décalage du paramètre de maille observé entre les deux séries de mesures pourrait venir de la calibration de la distance échantillon/détecteur.

Des effets similaires ont été observés pour les composés $\text{Cs}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figures IV-10(b) et (c)), montrant que l'hystérésis thermique observée entre 250 et 300 K n'est pas liée à la nature de l'alcalin, ni même à sa présence. Notons toutefois qu'à la fois le coefficient d'expansion thermique et l'amplitude de l'hystérésis sont plus faibles pour les analogues riches en paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, probablement du fait d'une plus grande compacité de la maille. Pour l'échantillon $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, l'amplitude de l'hystérésis (de l'ordre de 0,08%) est même plus importante que l'expansion thermique mesurée au refroidissement, soit 0,06%. Par ailleurs, cette hystérésis a un caractère cinétique très marqué, comme montré par la comparaison de données enregistrées avec des vitesses de balayage de 0,75 ou 1 K.min⁻¹ (Figure IV-10(a)). Dans ce dernier cas, les mesures au refroidissement et au réchauffement ne sont plus superposables sur l'ensemble de la gamme de températures,

90-300 K. Au réchauffement, la brusque dilatation de la maille est aussi décalée de 250 à 230 K. On peut également noter, pour les expériences réalisées avec une vitesse de rampe de $0,75 \text{ K.min}^{-1}$, que le paramètre de maille évolue avec le temps après réchauffement, lorsque la température est maintenue à 300 K ; il passe de $9,932 \text{ \AA}$ à $9,929 \text{ \AA}$ après une heure alors qu'il valait $9,925 \text{ \AA}$ en début d'expérience. La cinétique du ou des processus impliqués est donc assez lente.

Ce comportement atypique du paramètre de maille rappelle donc celui observé pour les échantillons **RbCoFe** et **RbCoFe@RbNiCr_25**. Il se produit dans une gamme de températures un peu différente, mais pourrait avoir la même origine. Les différences pourraient provenir d'une rampe en température plus lente pour les mesures réalisées au LCRMM, mais également de l'atmosphère (mesures réalisées sous pompage, avec une pression d'environ 2 mbar dans la chambre échantillon).

II.2.2. Analyses structurales par la méthode de Rietveld

Plusieurs hypothèses pouvaient être évoquées pour expliquer cette hystérésis, (i) des rotations dynamiques des unités $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (ii) une adsorption/désorption d'eau ou (iii) une dynamique des molécules d'eau, leur nombre restant constant dans le cristal. Afin de tester ces alternatives, nous avons cherché à modéliser les diffractogrammes expérimentaux par la méthode de Rietveld^[6] (méthode explicitée dans l'annexe A.1). Pour rendre compte d'une modification de l'angle Co-NC-Fe, nous avons utilisé des paramètres de déplacement anisotropes pour les atomes de carbone et d'azote. La détection d'une densité électronique hors de l'axe de la liaison Fe-Co pour ces deux atomes serait alors représentative d'un cou dage. Notons que les rotations des octaèdres $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ si elles sont avérées, doivent être dynamiques, ou statiques mais alors désordonnées, de façon à maintenir la symétrie $Fm\bar{3}m$.

Le désordre affecte l'intensité des raies. Il est traduit par le facteur d'atténuation de Debye-Waller, et est gouverné par deux contributions, l'une statique, l'autre dynamique car liée à l'agitation thermique. Ce facteur est introduit dans le calcul du facteur de structure comme un terme multiplicatif qui s'écrit comme :

$$\exp\left[-8\pi^2 U_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$$

où U_j est le paramètre de déplacement de l'atome j et traduit son déplacement quadratique moyenné dans toutes les directions, θ est l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Ce paramètre peut être remplacé par un tenseur dans le cas où les déplacements ne sont pas équivalents dans toutes les directions, on parle alors de paramètre de déplacement anisotrope.

Pour le composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, les facteurs d'accord obtenus à l'issue de l'ajustement ne sont pas sensiblement différents avec des modèles de déplacement isotrope ou anisotrope pour C et N. La densité électronique hors axe reste faible pour ces deux atomes et aurait tendance à diminuer lorsque la température est abaissée. Par la suite, nous avons conservé des paramètres de déplacement isotrope pour tous les atomes et testé les deux hypothèses alternatives, celle d'une dynamique particulière des molécules d'eau en conservant leur taux d'occupation constant ou bien en faisant varier leur nombre dans la maille élémentaire.

Rappelons tout d'abord les principaux paramètres structuraux : la structure cristalline adoptée est de type pérovskite double. Elle consiste en un enchaînement tridimensionnel d'ions Co et $\text{Fe}(\text{CN})_6$ reliés par des ponts cyanures (Figure IV-11(a)). La maille élémentaire est cubique et le groupe d'espace associé est $Fm\bar{3}m$. L'ion Fe se trouve en position de Wyckoff 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), et l'ion Co se trouve en position 4a (0,0,0). Des lacunes de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sont présentes dans la structure. Une molécule d'eau OH_2 vient alors remplacer le ligand NC dans la sphère de coordination du cobalt, l'atome d'oxygène venant se substituer à l'atome d'azote. Une lacune de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ revient à introduire six molécules d'eau additionnelles, dites eau coordonnée (ou de type O1) (Figure IV-11(b)).

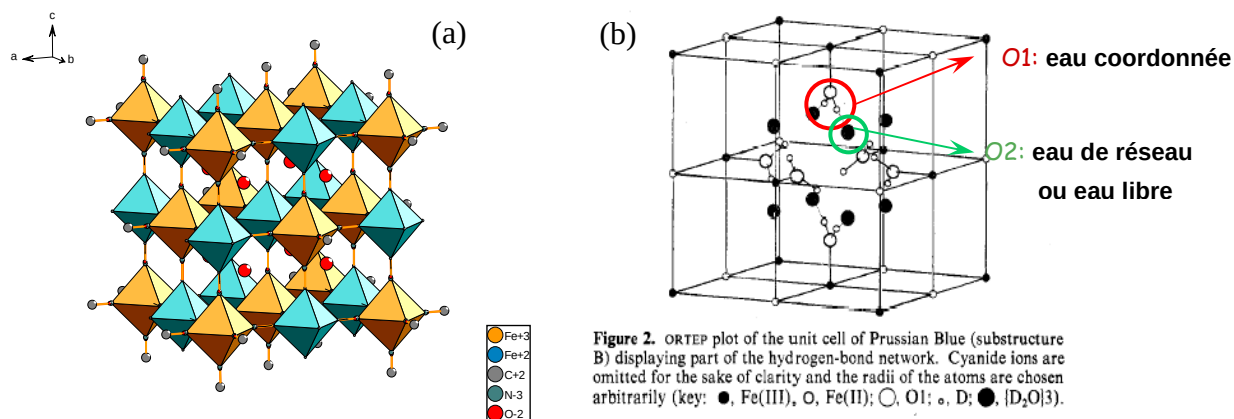


Figure IV-11 : Représentation en polyèdres de coordination de la structure du Bleu de Prusse. Alternance d'octaèdres $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_6$ liés par leur sommet. Maille élémentaire du Bleu de Prusse avec une lacune $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ au centre, d'après la référence [7].

Le cation alcalin est localisé dans les sous-octants de la maille cubique à faces centrées en position 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). Deux autres types de molécules d'eau sont observés dans la structure.^[7] Des molécules d'eau dite libre ou zéolitique se placent en position 8c en l'absence de cation alcalin. Lorsque ces molécules d'eau interagissent avec les molécules d'eau coordonnées *via* des liaisons hydrogènes ou lorsqu'elles sont plus d'une par sous-octant, elles se trouvent légèrement excentrées de la position ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). Ces molécules seront dites de réseau. Pour simplifier l'ajustement et limiter les corrélations, nous n'avons pas fait de distinction entre ces deux derniers types de molécules d'eau (dites de type O2). Cette contrainte sera répercutée sur le

paramètre d'agitation isotrope de ces molécules qui sera artificiellement augmenté, pour rendre compte de leur position moyenne dans les sous-octants.

II.2.2.1. Paramètres de l'affinement

Différents modèles ont été mis en œuvre. Néanmoins un certain nombre de paramètres sont communs à tous. Le taux d'occupation des atomes, sauf pour les atomes d'oxygène de type O2, a été fixé à partir de la composition chimique de l'échantillon $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ déterminée par analyse élémentaire. Les atomes d'hydrogène, trop légers, n'ont pas été introduits dans le modèle structural. Les différents types de molécules d'eau ont été modélisés par deux types d'atomes d'oxygène : O1 correspond au cas d'une molécule d'eau coordonnée, et O2 correspond au cas d'une molécule d'eau de réseau ou d'eau libre. Les positions des atomes de cobalt et de fer ont été fixées respectivement à (0,0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Seule la coordonnée x des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène de type O1 a été ajustée, les autres coordonnées valant 0 (atomes localisés sur les arêtes de la maille). La longueur de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ a été imposée à $0,140 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Le rubidium a été fixé en position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Les paramètres de déplacement isotropes U du cobalt et du fer ont été laissés libres d'évoluer. Ceux du carbone, de l'azote et de O1 ont été ajustés mais avec la contrainte qu'ils prennent la même valeur. Il est réaliste de poser $U(\text{C})=U(\text{N})$ au vu de la rigidité de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$. On s'attendrait toutefois à ce que $U(\text{O1})$ soit supérieur à $U(\text{C})$ et $U(\text{N})$, mais l'affinement est instable si ce paramètre est ajusté sans contrainte.

La différence entre les modèles réside uniquement dans les paramètres liés à O2, ainsi qu'à $U(\text{Rb})$ du fait de corrélations importantes. Dans un premier test, l'oxygène de type O2 a été fixé en position $x=0,212$, en coordonnée fractionnaire. Les paramètres de déplacement isotropes de O2 et Rb ont été ajustés indépendamment l'un de l'autre, et le taux d'occupation de O2 a été fixé à 1,35. Du fait de la stœchiométrie du composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, celui-ci devrait présenter 1,02 molécules d'eau coordonnée de type O1 et 1,48 molécules d'eau de type O2. Nous avons cependant choisi de fixer le taux d'occupation de O2 à 1,35 car tous les tests d'affinement réalisés conduisaient à une valeur moyenne de 1,35.

Dans un second test, à la fois la position de O2 (x,x,x), son taux d'occupation et son paramètre de déplacement isotrope ont été ajustés. Ce dernier a néanmoins été contraint à prendre la même valeur que le paramètre de déplacement isotrope de Rb. Les différences de paramètres d'affinement entre les modèles relatifs aux tests 1 et 2 sont résumées dans le Tableau IV-1.

	(x,x,x) pour O2	U(O2)	Taux d'occupation de O2
Test 1	0,212	libre	1,35
Test 2	libre	$U(\text{O2}) = U(\text{Rb})$	libre

Tableau IV-1 : Paramètres d'affinement pour O2 dans les tests 1 et 2.

II.2.2.2. Résultats des affinements

Les résultats communs aux deux tests portent tout d'abord sur les paramètres d'agitation isotropes de Co, Fe, C, N et O1, qui diminuent de façon monotone lorsque l'on abaisse la température, comme le montrent les Figures IV-12 et IV-13(a) respectivement pour le premier et le second test. Ce comportement est parfaitement réversible au réchauffement. Pour le premier test, $U(\text{Rb})$ montre la même évolution et vaut $0,027 \text{ \AA}^2$ en moyenne entre 90 et 300 K. Dans le test 2, $U(\text{Rb})$ et $U(\text{O2})$ ont été contraints à prendre la même valeur. Ces paramètres ne présentent pas d'anomalie en température et valent $0,029 \text{ \AA}^2$ en moyenne. Le second test révèle également une évolution monotone de la position de O2, qui diminue au refroidissement et augmente lorsque l'on élève la température, avec une valeur moyenne de 0,212 sur la gamme de températures étudiée (cf. Figure IV-13(b)). La distance $\text{C}\equiv\text{N}$ qui avait été contrainte à la valeur $1,140 \pm 0,005 \text{ \AA}$, ne varie pas beaucoup en température et vaut en moyenne 1,131 et 1,133 $\text{\AA}$ respectivement pour les tests 1 et 2. Ces valeurs sont semblables à celles mesurées à température ambiante pour des composés de compositions similaires, riches en paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ [8].

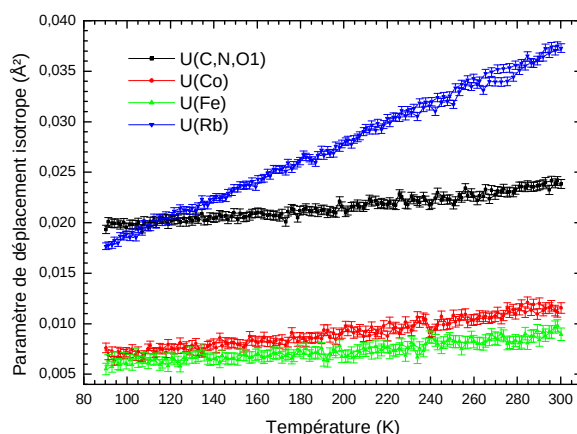


Figure IV-12 : Variation en température du paramètre de déplacement isotrope de C, N, O1, Co, Fe et Rb pour le composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, test 1.

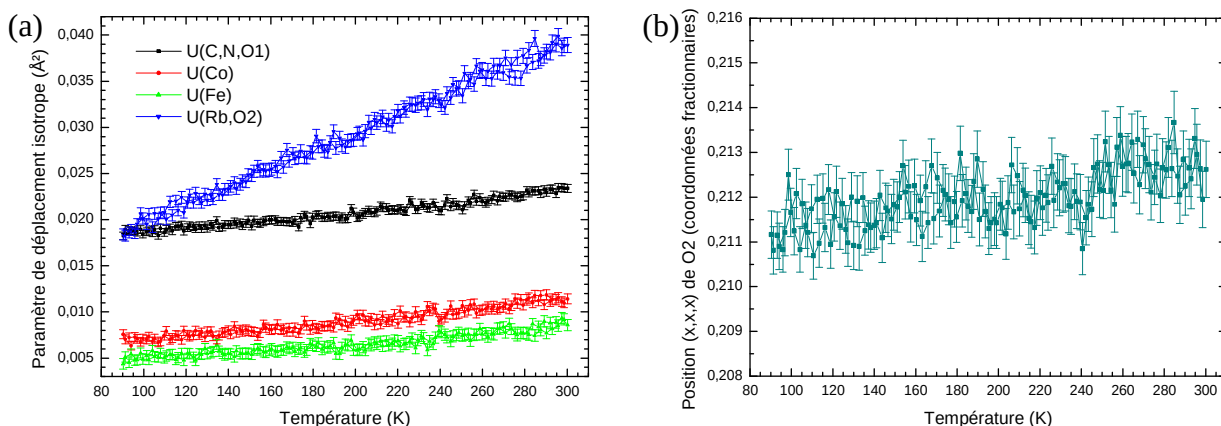


Figure IV-13 : Variation en température du paramètre de déplacement isotrope de C, N, O1, Co, Fe, Rb et O2 (a) et de la position de O2 (x,x,x) (b) pour le composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, test 2.

Les autres résultats montrent une influence nette des molécules d'eau zéolitique ou de réseau sur l'anomalie du paramètre de maille observée entre 250 et 300 K. Cela se traduit par un « accident », soit sur le paramètre de déplacement isotrope des oxygènes de type O2 dans le cas du premier test, soit sur leur taux d'occupation dans le second test. Dans le cas où c'est le paramètre de déplacement isotrope $U(O2)$ qui présente une anomalie, sa valeur croît légèrement de 0,076 à 0,085 Å² lorsque l'on diminue la température, traduisant probablement un désordre statique accru pour les molécules d'eau zéolitique, dont la contribution est plus importante que celle liée à l'agitation thermique (Figure IV-14(a)). Au réchauffement, l'évolution est réversible de 90 à 250 K, puis la valeur de $U(O2)$ chute brusquement à 0,039 Å² entre 250 et 270 K et réaugmente ensuite à 0,054 Å². La forte diminution de $U(O2)$ entre 250 et 300 K pourrait ne refléter qu'un déplacement des molécules d'eau au sein des sous-octants. Elles auraient alors tendance à se rapprocher du centre du sous-octant.

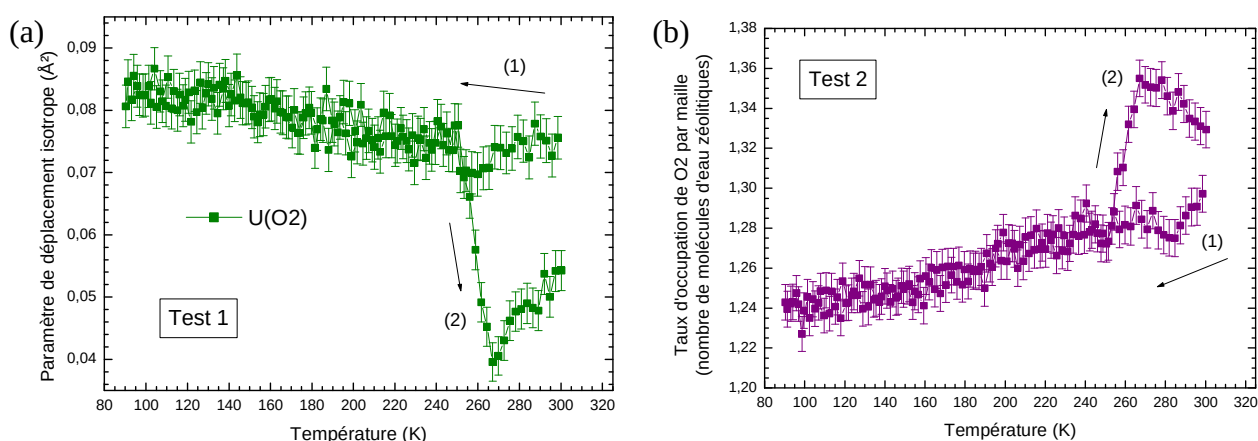


Figure IV-14 : Variation du paramètre de déplacement isotrope, $U(O2)$ (a) et du taux d'occupation (b) des atomes d'oxygène O2 appartenant aux molécules d'eau zéolitique, pour le composé $Rb_{0.5}Co[Fe(CN)_6]_{0.83} \cdot 2.5H_2O$. Les mesures ont été réalisées au refroidissement (1) et au réchauffement (2), dans le domaine 90-300 K, avec une vitesse de balayage de 0,75 K.min⁻¹.

Lorsque c'est le taux d'occupation des molécules d'eau O2 qui montre une anomalie (Figure IV-14(b)), celui-ci diminue de 1,30 à 1,24 au refroidissement. Ce comportement est réversible jusqu'à 250 K au réchauffement, puis le nombre de molécules d'eau croît à 1,35 à 270 K, pour redescendre à 1,33 à 300 K. Une absorption de molécules d'eau supplémentaires par l'échantillon doit se produire entre 250 et 300 K, provoquant par la même l'augmentation du paramètre de maille. A ce stade, et sans une analyse plus approfondie de données permettant de diminuer le nombre de paramètres contraints (corrélations fortes entre $U(O2)$, $U(Rb)$ et la position de O2 notamment), il n'est pas possible de trancher sur l'une ou l'autre des hypothèses.

III. Conclusion

L'étude des propriétés structurales de l'échantillon **RbCoFe** sous irradiation à 70 K a révélé une expansion de son volume de maille d'environ 10%. La température de relaxation de la phase photo-excitée a été déterminée à 96 K. Les tentatives de photo-excitation des systèmes cœur-coquille ont quant à elles échoué, soit parce qu'à la température à laquelle les expériences ont été réalisées, 70 K, la compétition entre photo-excitation et relaxation de la phase photo-excitée est trop importante ; soit parce que la photo-commutation de la phase **RbCoFe** est intrinsèquement impossible lorsque celle-ci est confinée à l'intérieur d'une coquille rigide.

L'expansion thermique des phases **RbCoFe** et **RbNiCr** a également été précisée. Un comportement particulier a été mis en évidence pour les échantillons **RbCoFe** et **RbCoFe@RbNiCr_25**, entre 200 et 300 K. Des anomalies avaient déjà été observées dans la gamme 250-300 K, sur différents hexacyanoferrates de cobalt. La conclusion d'analyses par la méthode de Rietveld effectuées sur un composé $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, de composition chimique similaire à l'échantillon **RbCoFe**, est que les molécules d'eau jouent un rôle déterminant sur l'hystérésis thermique du paramètre de maille dans cette gamme de température. Il pourrait s'agir d'une dynamique particulière des molécules d'eau zéolitique ou bien de leur absorption/désorption réversible. Dans les hétérostructures cœur-coquille, la même anomalie est observée pour les phases « cœur » et « coquille », suggérant un couplage mécanique efficace entre les deux phases.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, A. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8251.
- [2] I. Maurin, D. Chernyshov, F. Varret, A. Bleuzen, H. Tokoro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Physical Review B* **2009**, *79*, 064420.
- [3] A. Bleuzen, J.D. Cafun, A. Bachschmidt, M. Verdaguer, P. Munsch, F. Baudalet, J.P. Itie, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 17709.
- [4] A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *European Physical Journal B* **2000**, *14*, 115.
- [5] A. Goujon, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **2001**.
- [6] H.M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, *2*, 65.
- [7] H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 2704.
- [8] T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato, K. Hashimoto, *Physical Review B* **1998**, *58*, 8257.

CHAPITRE V

HÉTÉROSTRUCTURES CŒUR/COQUILLE CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE & PROPRIÉTÉS PHOTO-MAGNÉTIQUES

Comme mentionné dans le chapitre introductif, le couplage entre propriétés piézomagnétique (**PM**) et photo-strictive (**PS**) dans les hétérostructures **RbCoFe@RbNiCr** et **RbNiCr@RbCoFe** dépend de l'arrangement cristallin à l'interface. Pour que les déformations générées dans la phase photo-active soient efficacement transférées à la phase magnétique, il est préférable que « cœur » et « coquille » soient monocristallins. L'étude du mode de croissance de la coquille est donc un premier pré-requis. La présence d'un gradient de composition chimique à l'interface, susceptible de dissiper une partie des contraintes, est également à préciser. Ces études préliminaires devraient permettre une meilleure compréhension des propriétés de commutation et des effets photo-magnétiques dans les hétérostructures **RbCoFe@RbNiCr (PS@PM)** qui sont abordés dans une dernière partie. Pour l'élaboration du système *inverse* **PM@PS** qui faisait l'objet du chapitre III, les essais réalisés n'ont pas abouti à l'obtention d'une coquille de composition chimique maîtrisée. Cette configuration ne sera donc pas évoquée dans ce chapitre.

I. Caractérisation de l'interface cœur/coquille

Les effets de couplage envisagés pour induire des effets photo-magnétiques dans des hétérostructures combinant des composés photo-strictif et piézomagnétique sont basés sur le transfert de contraintes mécaniques au travers de l'interface entre ces deux matériaux. Les études antérieures relatives aux multiferroïques artificiels ont montré une sensibilité de ce couplage à la présence de pores, fractures ou phases secondaires ségréguées à l'interface.^[1] La qualité de cette interface, en termes d'arrangement structural et de gradient de composition chimique, était donc un pré-requis aux études de photo-commutation.

I.1. Étude du mode de croissance pour le système PS@PM

Comme rappelé au chapitre I (§ II.1.1), une hétéro-épitaxie entre phases magnétostrictive et piézoélectrique n'est pas une condition *sine qua non* pour l'observation d'effets magnéto-électriques dans les hétérostructures multiferroïques artificielles. Elle favorise néanmoins la formation d'interfaces mieux définies, avec une densité réduite de défauts qui pourraient dissiper une partie des contraintes générées par la déformation de la phase électro ou magnéto-strictive. C'est ce premier aspect que nous avons cherché à préciser sur la base d'observations de microscopie électronique en transmission couplées à l'analyse des largeurs de raies de diffraction des rayons X. Plusieurs questions ont été abordées comme la mise en évidence d'une hétéro-épitaxie et la direction de croissance correspondante, le caractère contraint ou relaxé de la coquille et l'état cristallin de celle-ci.

I.1.1. Direction de croissance et hétéro-épitaxie

Comme mentionné au chapitre II (§ II.2.3), les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons **RbCoFe@RbNiCr_25** et **RbCoFe@RbNiCr_15** montrent deux séries de pics, chacune correspondant à un réseau cubique à faces centrées de paramètre de maille comparable à celui des composés de référence **RbCoFe** et **RbNiCr-B**. S'il y a hétéro-épitaxie, une relaxation structurale doit donc intervenir dans l'épaisseur de la coquille. Le mode de croissance de la coquille a été précisé par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR). Les clichés ont été réalisés par E. LARQUET à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés de l'Université Pierre et Marie Curie, sur un microscope électronique en transmission JEOL 2100F, muni d'un canon à émission de champ assistée, fonctionnant à 200 kV, et d'une pièce polaire permettant une haute résolution (0,19 nm). Pour limiter l'endommagement sous le faisceau électronique, les échantillons cœur-coquille ont été imagés en mode « *low dose* », correspondant à un maximum de 10 électrons par Å² et par sec.

Les particules d'hexacyanochromate de nickel ont en effet tendance à s'amorphiser sous irradiation électronique, comme observé par d'autres auteurs.^[2]

La Figure V-1 présente un cliché MET-HR d'une particule cœur-coquille correspondant à l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**. Comme mentionné au chapitre II, la différence de contraste entre parties « cœur » et « coquille » est principalement d'origine chimique, la phase **RbNiCr** présentant une teneur en alcalin près de deux fois plus faible que celle des particules primaires de **RbCoFe**. Ce contraste permet de mieux visualiser l'interface. Bien que le pourtour de la coquille apparaisse plus flou et présente des parties amorphes probablement dues à l'endommagement sous le faisceau, la particule centrale de forme cubo-octaédrique semble avoir imposé sa morphologie à la coquille.

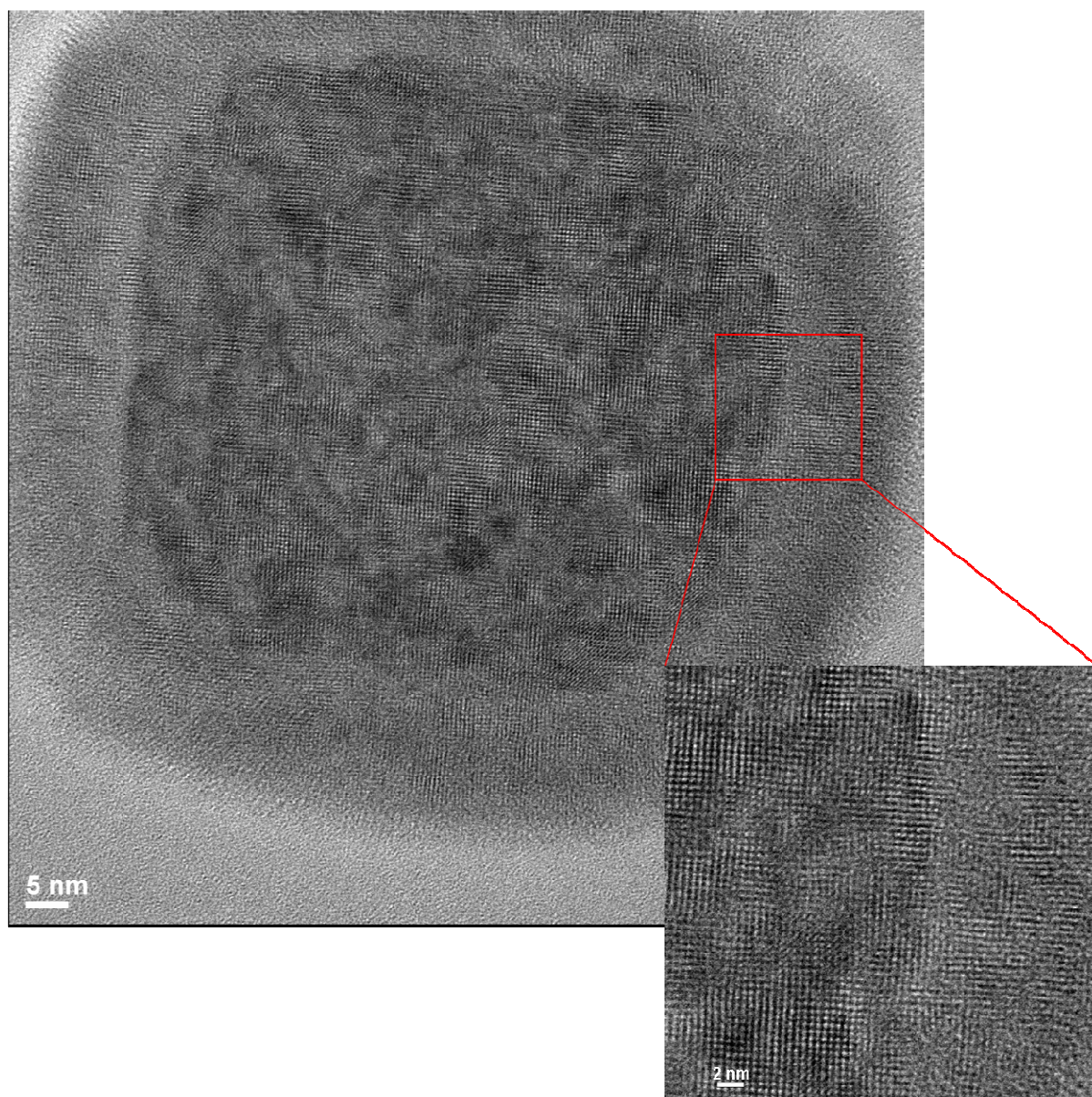


Figure V-1 : Cliché MET-HR, réalisé en mode « *low dose* », d'une particule cœur-coquille de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, et vue élargie de l'interface entre cœur et coquille.

Des colonnes atomiques sont clairement visibles, à la fois dans les parties centrale et externe. Les micrographies révèlent de façon systématique une continuité des plans cristallins au travers de l'interface (voir l'encart de la Figure V-1), mais qui pourrait ne refléter que la contribution de la coquille. Dans le cas de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, la contribution de la coquille représente en effet près de 50% du volume sondé.

Afin de déterminer la nature des faces terminales des particules cœur-coquille, nous avons réalisé à l'aide du logiciel DigitalMicrograph® la transformée de Fourier (TF) de l'image d'une particule cœur-coquille (Figure V-2(a)). L'image obtenue est l'analogue d'un cliché de diffraction électronique (Figure V-2(b)), dont les taches mettent en évidence une symétrie d'ordre 4 en accord avec le réseau cubique des particules. La distance mesurée entre la tache centrale et celle entourée dans l'espace réciproque (4,99 Å dans l'espace réel) permet l'indexation de cette dernière en faisant l'hypothèse d'un paramètre de maille compris entre 9,95 Å et 10,50 Å (*i.e.* intermédiaire entre ceux des phases **RbCoFe** et **RbNiCr**). L'attribution de la tache sélectionnée à la famille de plans (200) indique ici que les faces principales des particules cœur-coquille sont de type {100}. La Figure V-2(a) montre que ces faces sont parallèles à celles des particules primaires, ce qui suggère une direction de croissance privilégiée avec les relations d'épitaxie suivantes : 001**RbCoFe**//001**RbNiCr**. Il faut rappeler que la possibilité d'une croissance en épitaxie dans des hétérostructures cœur-coquille à base d'analogues du Bleu de Prusse a déjà été mise en évidence par Catala *et al.*, sur des dérivés $\text{Cs}[\text{FeCr}(\text{CN})_6]@\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67}$ ou même $\text{Cs}[\text{CoCr}(\text{CN})_6]@\text{Cs}[\text{FeCr}(\text{CN})_6]@\text{Cs}[\text{NiCr}(\text{CN})_6]$.^[2] Notons que pour ces systèmes, les épaisseurs de coquille sont systématiquement faibles, de l'ordre de 10 nm ; les relations d'épitaxie pouvaient alors être établies directement à partir des clichés MET-HR.

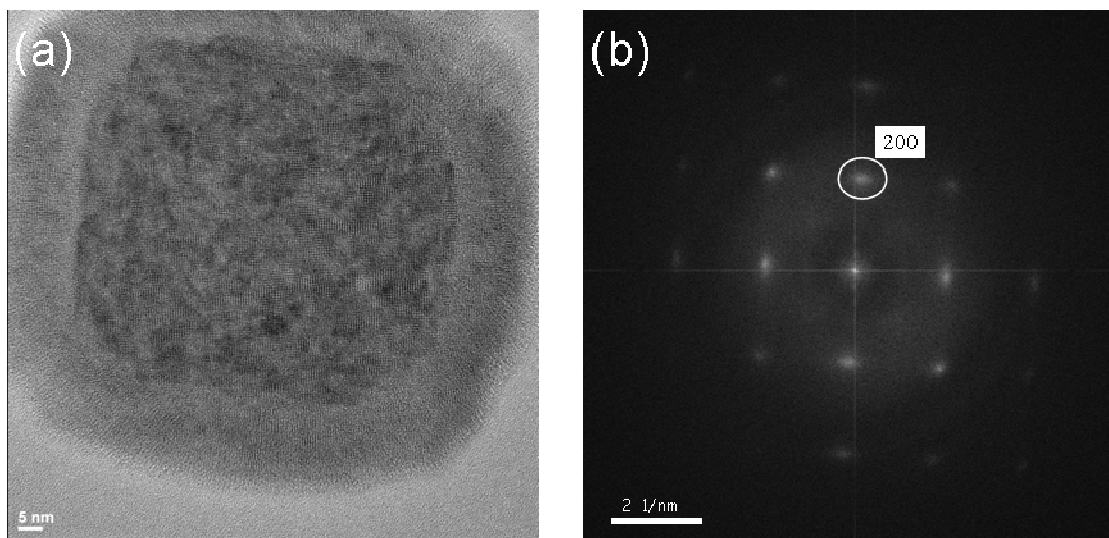


Figure V-2 : Cliché MET-HR, réalisé en mode « low dose », d'une particule cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr_25** (a) et transformée de Fourier (TF) correspondante (b).

Par ailleurs, l'analyse de la transformée de Fourier ne montre pas d'anneaux de diffraction, indiquant que la coquille est soit monocristalline, soit polycristalline mais qu'elle est alors constituée de grains présentant les mêmes orientations cristallographiques. Cela conforte le fait que la croissance de la coquille s'est effectuée de manière orientée. Nous avons cherché à confirmer ces résultats par le biais de l'étude des largeurs de raies de diffraction des rayons X. La Figure V-3 présente le diffractogramme de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**. Son analyse fait apparaître que les raies correspondant au cœur (contribution à grand angle) ont quasiment toutes la même largeur tandis que celles relatives à la coquille (contribution à bas angle) présentent un élargissement anisotrope. Les pics ($hk0$) sont en effet beaucoup plus larges que les pics ($00l$).

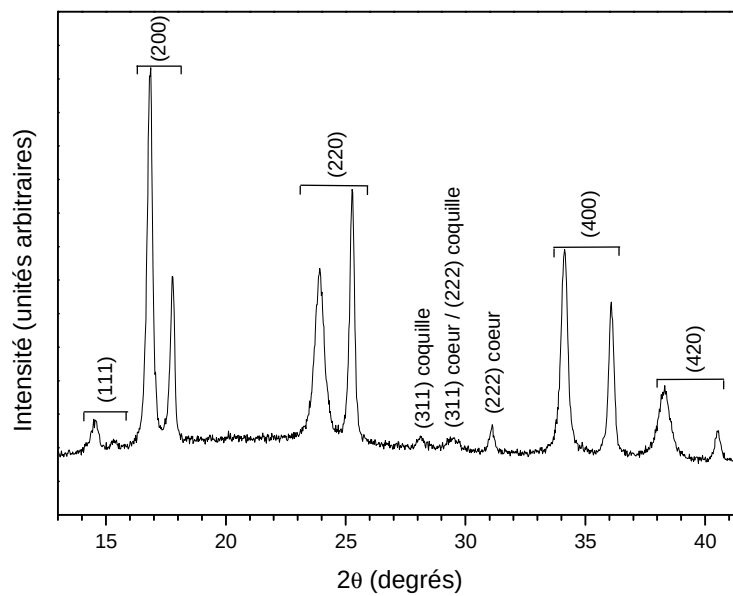


Figure V-3 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, H peut être reliée à la « taille apparente », t des cristallites selon la formule de Scherrer^[3] :

$$H = \frac{\alpha \lambda}{t \cos(\theta)}$$

où α est un coefficient qui dépend de la façon dont est évaluée la largeur de raie ($\alpha = 0,9$ pour la largeur à mi-hauteur), λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, θ est l'angle de diffraction, et t la « taille apparente » des cristallites. Pour une poudre constituée de grains monocristallins et uniformes de 1 à 100 nm, cette dernière est une bonne approximation de la dimension réelle des grains. Par exemple, si la poudre est constituée de grains homogènes de forme sphérique et de diamètre D , la direction du plan réflecteur n'intervient pas et l'on trouve $t = 0,75 D$.^[4] En toute rigueur, la forme des raies correspond au produit de convolution d'une fonction de résolution instrumentale et d'une fonction caractéristique de l'échantillon. La

première provient uniquement de l'optique du diffractomètre (dimension des fentes de divergence et d'analyse, monochromaticité imparfaite du faisceau de rayons X, défauts de focalisation ...). La seconde contribution, liée à l'échantillon, tient compte de la taille finie du cristal mais également de l'existence de micro-déformations. Celles-ci reflètent des variations locales de distances inter-réticulaires associées à des distorsions non-uniformes dues à des contraintes externes, à des défauts étendus ou à des fluctuations de composition chimique.

Les largeurs à mi-hauteur, H de quelques raies caractéristiques du cœur et de la coquille pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** sont reportées en Figure V-4, au moyen d'un tracé de type Williamson-Hall qui consiste à représenter :

$$\frac{H \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{t} + \varepsilon \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

où θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et H est la largeur de raie à mi-hauteur corrigée de la réponse instrumentale en faisant l'approximation d'un profil de raie lorentzien. L'inverse de l'ordonnée à l'origine et la pente de la régression linéaire pour la courbe obtenue donnent respectivement la taille moyenne des domaines de cohérence, t , et le taux de déformation ε .

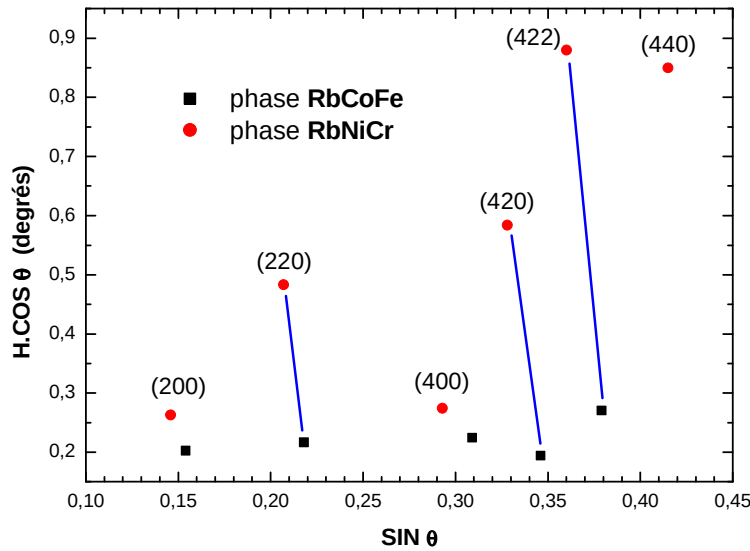


Figure V-4 : Tracé de type Williamson-Hall pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, montrant l'évolution du produit $H \cdot \cos \theta$ en fonction de $\sin \theta$.

- **Largeur des raies pour la phase RbCoFe :**

L'analyse des largeurs de raies pour la phase **RbCoFe** fait apparaître une valeur expérimentale H_{exp} d'environ $0,21^\circ$, quasiment indépendante de l'angle de diffraction. Si l'on considère que les particules de cœur sont monocristallines, comme montré par les clichés de MET-HR, leur taille moyenne, de 50 nm environ, devrait correspondre à une largeur à mi-hauteur de $0,16^\circ$ ($H_{\text{théo}}$). La

différence entre ces valeurs de H rend compte de la fonction de résolution instrumentale, que l'on peut décrire ici par une fonction de pseudo-Voigt* de largeur $0,09^\circ$ et de paramètre de mélange $\eta = 0,8$.

- **Largeur des raies pour la phase RbNiCr :**

La largeur des raies de diffraction pour la phase **RbNiCr** n'est, elle, pas constante. Les raies de type $(hk0)$ ou (hkl) sont deux à trois fois plus larges que les raies $(h00)$ (cf. Figure V-4). Si la coquille n'était pas en épitaxie sur le cœur, elle serait alors constituée de domaines d'orientation aléatoire dont la taille apparente serait au maximum l'épaisseur de la coquille, soit 25 nm. Cette valeur correspond à une largeur à mi-hauteur de $0,401^\circ$, *i.e.* trois fois plus grande que celle obtenue pour les raies du cœur. Cette valeur serait alors quasiment indépendante des indices du plan réflecteur considéré. Or, ce n'est pas ce que l'on observe puisque, pour les raies relatives aux plans $(h00)$, la largeur à mi-hauteur est à peine plus élevée que celle correspondant aux pics de Bragg du « cœur » pour lesquels la longueur de cohérence est de 47 ± 2 nm. La largeur des raies $(h00)$ ne peut donc s'expliquer que si la coquille est en épitaxie sur les particules primaires, avec les relations $001\text{RbCoFe}/001\text{RbNiCr}$. L'analyse des largeurs de raies de diffraction des rayons X confirme donc le caractère orienté de la croissance de la coquille.

I.1.2. Une coquille en épitaxie relaxée ?

Si l'étude précédente a montré le caractère épitaxial de la reprise de croissance dans les conditions de synthèse mises en œuvre, se pose la question du caractère contraint ou relaxé de la coquille. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont montré l'existence d'une partie relaxée à la fois pour des épaisseurs de coquille de 25 et 15 nm. Notons que dans le cas des images MET, le faisceau électronique traverse une même épaisseur des phases « cœur » et « coquille ». Si les colonnes atomiques observées au centre des particules reflètent bien une contribution du cœur, il ne faudrait pas considérer une différence de 5% entre distances inter-réticulaires pour les deux phases, mais plutôt 2,5%. Étant donnée la largeur des taches de diffraction comparée à la distance inter-tache, il n'est probablement pas possible de résoudre deux familles de taches. La transformée de Fourier d'images de différentes particules montre alors systématiquement un réseau cubique unique (un exemple est donné en Figure V-2(b)).

Pour trancher quant à l'épaisseur sur laquelle se produit la relaxation de la coquille, nous avons donc analysé les données de diffraction des rayons X pour les deux échantillons

* Une fonction de pseudo-Voigt est la combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne. Elle est caractérisée par un paramètre de mélange η , où η et $1-\eta$ représentent les proportions relatives des contributions de Cauchy et de Gauss.

RbCoFe@RbNiCr synthétisés, en s'intéressant plus particulièrement aux intensités intégrées des raies pour la phase de grand paramètre de maille et à leur évolution avec l'épaisseur de coquille. Dans l'hypothèse d'une coquille totalement relaxée, ces intensités devraient augmenter linéairement avec l'épaisseur de coquille. En l'absence de référence interne pour les intensités de pics, nous avons fait le choix de reporter le rapport d'intensités entre les phases de grand et de petit paramètre de maille en fonction du rapport atomique entre les éléments Ni et Co déterminé par spectrométrie de fluorescence X pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr** d'épaisseur de coquille 15 et 25 nm. Les régressions linéaires de la Figure V-5 correspondant au rapport des intensités de la raie (200) ou (400) indiquent une valeur très faible pour l'ordonnée à l'origine, suggérant une épaisseur très faible pour la zone en épitaxie contrainte.

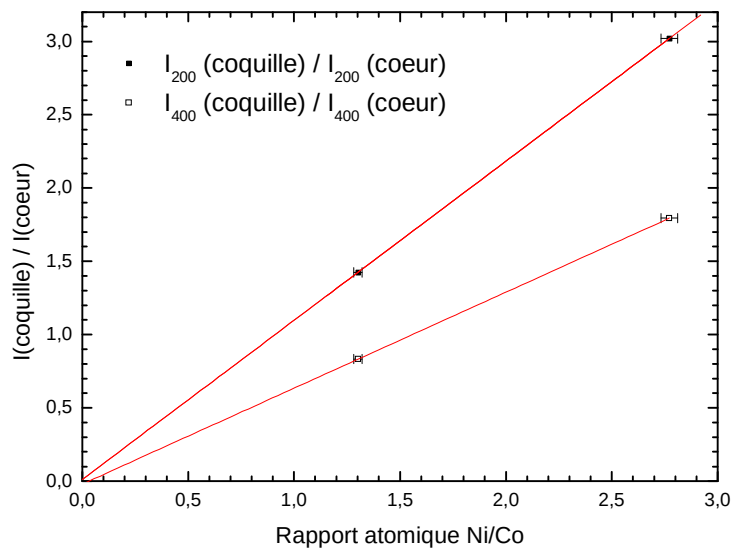


Figure V-5 : Rapport des intensités intégrées entre les phases « coquille » et « cœur » pour les raies (200) et (400), tracé en fonction du rapport atomique Ni/Co déterminé par spectrométrie de fluorescence X pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr_15** et **RbCoFe@RbNiCr_25**.

L'efficacité de la relaxation structurale vient probablement du fait que le réseau cyanométallate est très flexible. Une illustration de cette flexibilité est justement donnée par les fortes variations de volume de maille, près de 10%, qui interviennent de façon réversible sous irradiation dans le domaine visible ou des rayons X dans différents analogues Co-Fe,^[5] Fe-Cr^[6] ou Mn-Fe^[7] comme évoqué au chapitre I.

I.1.3. Caractère polycristallin de la coquille

Le caractère cristallin de la coquille est aussi une donnée importante, pour aider à la compréhension de son mode de croissance, et à l'éventuelle propagation des déformations lors des expériences d'irradiation.

Les clichés de microscopie électronique en transmission des particules cœur-coquille révèlent systématiquement des zones floues, qui pourraient être associées à des domaines cristallins. Nous avons également constaté la présence de ces zones floues sur les particules primaires de **RbCoFe**. Pour mieux comprendre ces variations locales de contraste, nous avons effectué la reconstruction du réseau par transformée de Fourier inverse. Un exemple de ces reconstructions à partir des taches (200) et (220) est donné respectivement en Figure V-6(b) et (c), avec le cliché MET-HR correspondant (Figure V-6(a)). Comme pour les échantillons cœur-coquille, l'aspect flouté provient systématiquement de la présence de dislocations coin.[†] On peut également noter qu'un grand nombre de ces dislocations sont couplées, probablement pour minimiser leur énergie, avec des vecteurs de Burgers de même direction, mais de sens opposé et positionnés dans un même plan de glissement ou dans des plans de glissement séparés de quelques distances interatomiques. La densité de défauts semble plus élevée dans les plans (220), mais peut-être uniquement parce que la densité de plans cristallins y est plus élevée. Ces observations confortent le fait que les particules primaires sont monocristallines, comme évoqué au chapitre II. L'analyse des largeurs de raie de diffraction des rayons X pour l'échantillon **RbCoFe** avait alors conduit à une longueur de cohérence de 47 ± 2 nm en négligeant l'influence de micro-déformations comme source supplémentaire d'élargissement. Cette longueur de cohérence correspond à la taille moyenne des particules de **RbCoFe** déterminée par microscopie électronique à balayage. Il est donc probable que la forte densité de défauts observés sur les clichés MET soit ici un effet extrinsèque. Il viendrait d'une déshydratation de l'échantillon dans le vide poussé de la colonne conduisant à une forte contraction de la maille.

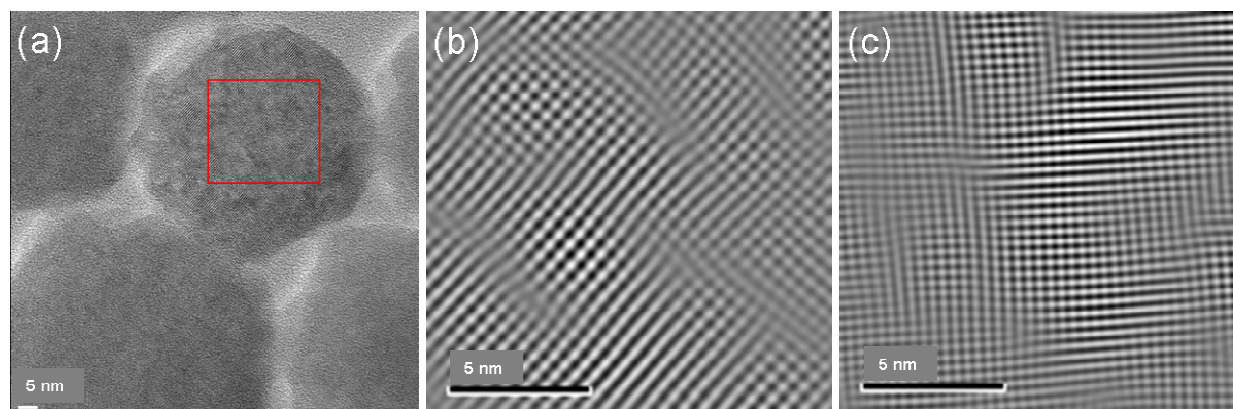


Figure V-6 : Cliché MET-HR d'une particule de **RbCoFe** (a), réseau de diffraction reconstruit dans la direction [200] après TF inverse (b) et réseau de diffraction reconstruit dans la direction [220] (c).

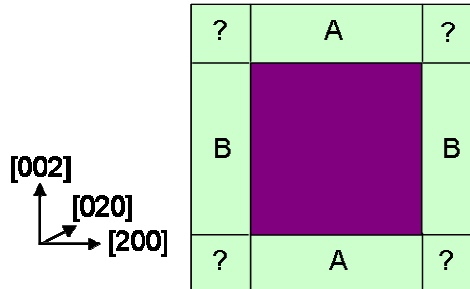
[†] Une dislocation coin peut être comprise comme résultant de l'introduction d'un plan atomique supplémentaire à l'intérieur d'un cristal parfait. Le vecteur de Burgers représente la direction de propagation de la déformation associée. Il est perpendiculaire à la ligne de dislocation dans le cas d'une dislocation coin.

La question de la cristallinité de la coquille a donc été abordée par le biais de l'analyse des largeurs de raie par diffraction des rayons X. Si la coquille est polycristalline, les domaines cristallins doivent présenter les mêmes relations d'épitaxie avec le cœur et ne peuvent donc qu'être faiblement désorientés les uns par rapport aux autres. L'existence de différents grains dans la coquille devrait permettre de libérer une partie des contraintes liées au désaccord de paramètres de maille entre « cœur » et « coquille ». Pour tester cette hypothèse, nous avons cherché à reproduire les largeurs de raie observées en tenant compte des relations d'épitaxie déterminées par microscopie électronique. Cette modélisation a été réalisée avec le concours de R. CORTÈS.

Considérons une particule cœur-coquille « modèle » pour laquelle le cœur est un cube de côté 50 nm entouré d'une coquille d'épaisseur 25 nm. Puisque la croissance de la coquille s'est effectuée selon une direction [100], il y a alors deux longueurs (de cohérence) caractéristiques entre plans (200) :

- une longueur de 25 nm (au dessus et en dessous du cube central) : type A,
- une longueur de 50 nm (sur les côtés du cube central) : type B.

Les arêtes de la coquille peuvent appartenir à l'un ou l'autre type. Au total, sur les trois directions de l'espace, le volume des domaines de type B est deux fois plus important que celui des domaines de type A.



➤ Modèle pour les raies ($h00$) :

Comme la direction de croissance est [100], tous les plans cristallins perpendiculaires à cette direction contiennent exactement le même nombre d'atomes. La valeur théorique de la largeur H est directement calculable à partir des dimensions de la coquille. En effet, pour un cristal de forme parallélépipédique et de symétrie cubique, la raie relative à la famille de plans {200} est la superposition des trois réflexions (200), (020) et (002).

Pour modéliser les raies de type ($h00$), on utilise donc une fonction pV_2 qui correspond au produit de convolution entre une fonction de pseudo-Voigt (pV_1) représentative de la résolution instrumentale, et la somme de deux fonctions gaussiennes G_1 et G_2 :

$$pV_2 = pV_1 \otimes (G_1 + G_2)$$

où G_1 et G_2 représentent les domaines de type A et B et dont les amplitudes respectives sont $A_1=1$ et $A_2=2$. La fonction obtenue est alors ajustée par une fonction de pseudo-Voigt de largeur à mi-hauteur notée H_{cal} et de paramètre de mélange, η .

La fonction pV_1 a été déterminée précédemment sur la base des largeurs de raie du « cœur ». Les Tableaux V-1 et V-2 regroupent les paramètres issus de l'ajustement des raies de diffraction pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr** dont les épaisseurs de coquille valent 25 ou 15 nm, ainsi que ceux venant de la modélisation.

Raies « coquille »	Expérience		Modélisation	
	$H_{exp} (^\circ)$	η	$H_{cal} (^\circ)$	η
(200)	0,27	0,72	0,23	0,54
(400)	0,29	0,93	0,24	0,54

Tableau V-1 : Paramètres expérimentaux et issus de la modélisation pour les raies ($h00$) de la phase **RbNiCr** dans l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**.

Raies « coquille »	Expérience		Modélisation	
	$H_{exp} (^\circ)$	η	$H_{cal} (^\circ)$	η
(200)	0,33	0,92	0,23	0,81
(400)	0,38	0,81	0,23	0,81

Tableau V-2 : Paramètres expérimentaux et issus de la modélisation pour les raies ($h00$) de la phase **RbNiCr** dans l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_15**.

Les résultats de la modélisation montrent que si chaque face de la coquille correspond à un domaine cristallin unique, la largeur de raie est essentiellement donnée par la dimension la plus longue du domaine, soit 50 nm. Pour les épaisseurs de coquille considérées ici, leur influence est négligeable sur la largeur à mi-hauteur et affecte principalement les pieds de pic, ce qui se traduit par une augmentation du paramètre η .

Les largeurs expérimentales sont systématiquement plus élevées que celles obtenues à partir du modèle, ce qui montre le caractère polycristallin de la coquille pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr_15** et **RbCoFe@RbNiCr_25**. Dans le cas d'une épaisseur de coquille de 15 nm, les largeurs de raies sont plus importantes que pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**. Ce résultat est contre-intuitif si l'on suppose un taux de germination et donc une densité de germes par particule primaire similaires pour les deux échantillons. Une explication probable est que la nucléation ne se produit pas instantanément de sorte que, au cours de la croissance de la coquille, certains domaines cristallins issus de germes préexistants se développent davantage que les domaines issus des nouveaux germes formés. Dans le cas de la coquille d'épaisseur 25 nm, des cristallites se seraient développées au détriment d'autres, augmentant ainsi la taille moyenne des domaines de cohérence.

➤ Modèle pour les raies ($hk0$) :

Nous avons également cherché à modéliser les raies de type ($hk0$). Pour ce type de raies, t est une fonction compliquée des dimensions des parallélépipèdes constituant la coquille puisque le nombre d'atomes contribuant à la diffraction est différent d'un plan à l'autre. Nous avons donc considéré l'amplitude diffusée par chaque atome, et fait varier le nombre de plans et le nombre d'atomes par plan pour des raies de type ($hk0$). Les résultats de ce modèle ont montré que ces raies étaient au maximum 20 à 30 % plus larges que les raies de type ($h00$). Il n'est donc pas possible de rendre compte des largeurs de $0,49^\circ$ ou $0,62^\circ$ rapportées respectivement pour les raies (220) et (420) dans le cas de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**.

Les modèles établis pour les raies ($h00$) et ($hk0$) font l'hypothèse d'un cristal parfait, ils ne tiennent donc pas compte d'un élargissement supplémentaire dû à la présence de défauts cristallins. Le tracé de type Williamson-Hall reproduit en Figure V-4 indique que cette source d'élargissement est pourtant dominante pour la coquille comme le montre le taux de déformation important des raies de type ($hk0$). La diffraction des rayons X étant une mesure de volume, cela implique que les contraintes observées dans la phase de type « coquille » ne sont pas uniquement localisées à l'interface mais sont réparties sur toute son épaisseur. Ces défauts probablement associés à des fautes d'empilement servent alors à relâcher les contraintes induites par l'épitaxie, afin d'accommoder le désaccord de paramètre de maille entre « cœur » et « coquille ».

Pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr**, les vitesses de croissance utilisées (environ 0,15 nm/min) ont conduit à une épitaxie de la coquille sur les particules primaires, et ce malgré un fort désaccord de paramètre de maille, de près de 5,5%, entre les composés **RbCoFe** (9,95 Å) et **RbNiCr** (10,48 Å). Les directions d'épitaxie correspondantes sont $001\text{RbCoFe} // 001\text{RbNiCr}$. L'analyse des intensités de raie en diffraction des rayons X montre par ailleurs qu'une relaxation structurale intervient dès les premières couches atomiques. L'étude des largeurs de raie semble, elle, indiquer que la coquille est polycristalline. Ses pics de Bragg révèlent un fort élargissement anisotrope associé à la présence de défauts étendus, ségrégés dans toute son épaisseur, probablement pour accommoder le fort désaccord de paramètre de maille. Ceci suggère un couplage mécanique efficace entre « cœur » et « coquille ».

I.2. Présence d'un gradient de composition chimique à l'interface

Un gradient de composition chimique à l'interface pourrait résulter soit d'une intercroissance entre phases **RbCoFe** et **RbNiCr** lors de la reprise de croissance ou d'une interdiffusion entre parties « cœur » et « coquille » qui interviendrait en phase solide et serait assimilable à des effets de vieillissement.

Les premières synthèses de particules cœur-coquille réalisées au début de cette thèse ne faisaient pas l'objet de conditions optimisées pour limiter l'intercroissance lors de la formation de la coquille. Le diffractogramme reporté en Figure V-7 montre l'exemple d'un échantillon cœur-coquille constitué de particules primaires à base de césium, de nickel et de chrome. Le procédé de reprise de croissance n'impliquait pas d'étape préalable de lavage pour éliminer les précurseurs en excès, mais une simple dilution à 10% en volume. Les précurseurs utilisés pour la coquille comprenaient le rubidium, le cobalt et le fer. La composition des particules primaires obtenue par spectroscopie de fluorescence X correspondait à $\text{Cs}_{0,6}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,9} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (abrégé en **CsNiCr**). Celle de la coquille était plus difficile à préciser et sera notée **{Cs,Rb}CoFe** par la suite, bien qu'elle puisse également contenir des ions Ni^{II} et Cr^{III} . Sur le diagramme de diffraction des rayons X mesuré juste après synthèse (Figure V-7(a)), deux contributions apparaissent (bien résolues pour la raie (400)). Cinq mois après synthèse, nous avons observé la disparition du pic de diffraction correspondant à la phase minoritaire, et une augmentation de 9% de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la phase majoritaire (Figure V-7(b)). Seul un épaulement reste visible, ce qu'ont confirmé des mesures de diffraction réalisées à l'ESRF. La disparition des pics liés à la phase minoritaire pourrait être attribuée à des effets d'interdiffusion et/ou d'amorphisation.

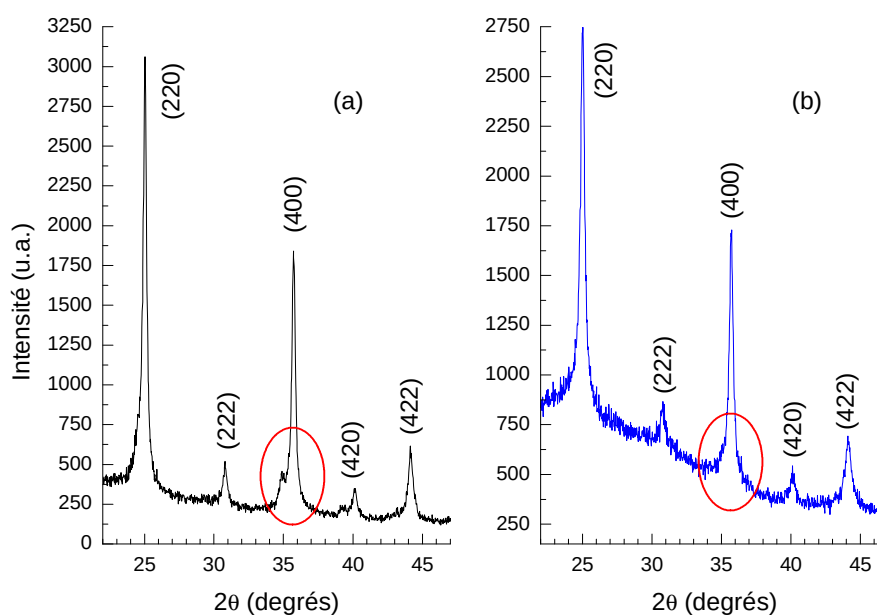


Figure V-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon $\text{CsNiCr}@{\text{Cs,Rb}}\text{CoFe}$ après synthèse (a) et après cinq mois de conservation au réfrigérateur (b), $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$.

I.2.1. Analyse des données magnétiques après croissance

Pour ce qui est de la possibilité d'une intercroissance qui interviendrait lors de la formation de la coquille, c'est essentiellement la solubilité de la phase **RbCoFe** qui serait en cause puisque nous nous sommes attachés à stabiliser les particules primaires de **RbCoFe** dans une solution ne contenant que des précurseurs de la coquille. Nous avons cherché à mettre en évidence un gradient de composition chimique à l'interface par le biais de mesures indirectes basées sur l'analyse des données magnétiques des échantillons **RbCoFe@RbNiCr** obtenus après synthèse.

La littérature mentionne des températures critiques de 46 K pour les composés $\text{CsCo}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$,^[8] et environ 23 K pour $\text{Na}_{0,27}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,75} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[9] ou $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$.^[10] Une phase mixte pourrait être présente à l'interface. Elle se manifesterait alors par une pente marquée au-dessous de la température de mise en ordre (T_C) et/ou une transition plus graduelle. Toutefois, il est difficile de tirer des conclusions à partir des seules courbes d'aimantation FC de la Figure V-8(A) car la transition magnétique est plus abrupte pour les systèmes cœur-coquille que pour l'échantillon de référence **RbNiCr-B** supposé monophasé.

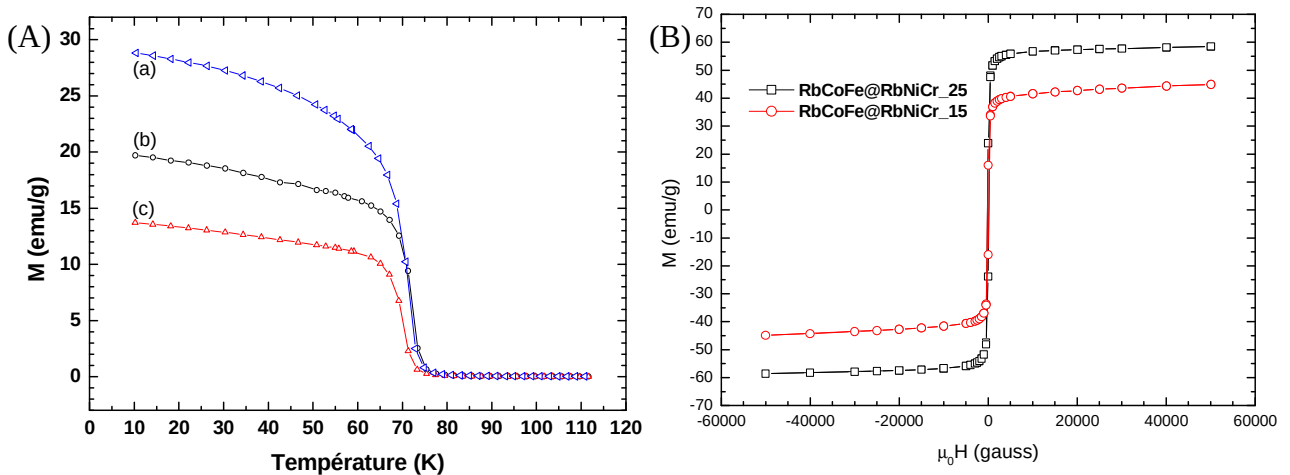


Figure V-8 : (A) Aimantation *Field Cooled* mesurée sous 50 Gauss pour les échantillons **RbNiCr-B** (a), **RbCoFe@RbNiCr_25** (b) et **RbCoFe@RbNiCr_15** (c). (B) Aimantation à 10 K en fonction du champ magnétique appliqué, rapportée en emu par gramme d'échantillon pour **RbCoFe@RbNiCr_15** et **RbCoFe@RbNiCr_25**.

Les aimantations rapportées en emu par gramme d'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué sont présentées en Figure V-8(B). Il y a ouverture d'un cycle d'hystérésis caractéristique d'un ordre magnétique à longue distance pour les deux épaisseurs de coquille. Notons la pente à haut champ plus importante dans le cas de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_15**, qui traduit la contribution paramagnétique des particules primaires en proportion plus importante. En soustrayant cette contribution à partir de données expérimentales correspondant aux particules primaires, il est possible de remonter à la valeur de l'aimantation à saturation pour la phase **RbNiCr** dans les systèmes composites. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau V-3 et comparées aux valeurs calculées à partir des compositions chimiques déduites

des mesures de fluorescence X, soit $\text{Rb}_{0,22\pm0,06}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,74\pm0,02} \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Rb}_{0,16\pm0,06}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,72\pm0,02} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ pour les coquilles d'épaisseur 25 et 15 nm. De cette manière on détermine une valeur de $M_{\text{sat}}^{\text{exp}}$ de $4,14 \mu_B$ pour la coquille dans l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** et de $4,02 \mu_B$ pour **RbCoFe@RbNiCr_15**, un peu plus faibles que les valeurs théoriques attendues qui sont respectivement de $4,32$ et $4,26 \mu_B$. Des écarts assez similaires avaient été rapportés pour les échantillons **RbNiCr-A** ($4,12 \mu_B$ à comparer aux $4,56 \mu_B$ calculés) et **RbNiCr-B** ($4,10 \mu_B$, contre $4,44 \mu_B$). Ces différences pouvaient s'expliquer d'une part par l'isomérisation d'une partie des ponts Ni-NC-Cr conduisant à des entités $\text{Ni}(\text{CN})_4$ diamagnétiques, et d'autre part par des effets de surface. Dans le cas des hétérostructures cœur-coquille, les différences entre valeurs calculées et mesurées pourraient également provenir des approximations faites pour établir la composition chimique de la coquille, notamment la teneur en rubidium et en eau. La possibilité d'une zone d'intercroissance au voisinage de l'interface n'est pas à exclure, mais son étendue ne peut pas être évaluée sur la base de ces seules données. En effet, si l'on supposait une interdiffusion de type **RbCoFe** + **RbNiCr** $\rightarrow$ **RbCoCr** + **RbNiFe**, cela devrait également conduire à une diminution de l'aimantation à saturation (cf. Tableau V-3). Toutefois, pour les échantillons cœur-coquille, les transitions magnétiques sont abruptes, les valeurs d'aimantation à saturation sont proches de celles attendues et les raies de Bragg observées en diffraction des rayons X sont symétriques, suggérant une intercroissance limitée.

Échantillon	ion A ^{II}	ion B ^{III}	T_C (K)	$M_{\text{sat}}^{\text{th}}$ (μ_B par unité formulaire)	$M_{\text{sat}}^{\text{exp}}$ (μ_B par unité formulaire)
RbNiCr-B	Ni ^{II}	Cr ^{III}	71,2	4,35	4,10
coquille dans RbCoFe@RbNiCr_25	Ni ^{II}	Cr ^{III}	72,0	4,32	4,14
coquille dans RbCoFe@RbNiCr_15	Ni ^{II}	Cr ^{III}	70,0	4,26	4,02
$\text{Rb}_{0,19}\text{Co}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,73} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Co ^{II}	Cr ^{III}	-	0,96	-
$\text{Rb}_{0,19}\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,73} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Ni ^{II}	Fe ^{III}	-	2,83	-

Tableau V-3 : Valeurs théoriques et expérimentales des aimantations à saturation pour les échantillons **RbNiCr-B**, **RbCoFe@RbNiCr_15** et **RbCoFe@RbNiCr_25** et valeurs de M_{sat} pour des compositions fictives $\text{Rb}_{0,19}\text{Co}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,73} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Rb}_{0,19}\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,73} \cdot z'\text{H}_2\text{O}$.

I.2.2. Évolution dans le temps

Pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr_15** et **RbCoFe@RbNiCr_25**, des images de microscopie électronique en transmission ont montré que les particules possédaient toujours une structure biphasée huit mois après synthèse, sans évolution de contraste par rapport aux images effectuées juste après leur élaboration. Comme celui-ci a principalement pour origine une variation de teneur en rubidium, une interdiffusion impliquant les ions de transition pourrait

néanmoins intervenir. Elle se manifesterait alors par une modification des diagrammes de diffraction, comme dans l'exemple de la Figure V-7, et des propriétés magnétiques des hétérostructures.

I.2.2.1. Mesures de diffraction des rayons X

La Figure V-9 montre les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés après la synthèse, puis après quatre, sept et douze mois pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**. Sont également reportés sur cette même figure, les diffractogrammes de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_15** enregistrés après élaboration et douze mois de stockage.

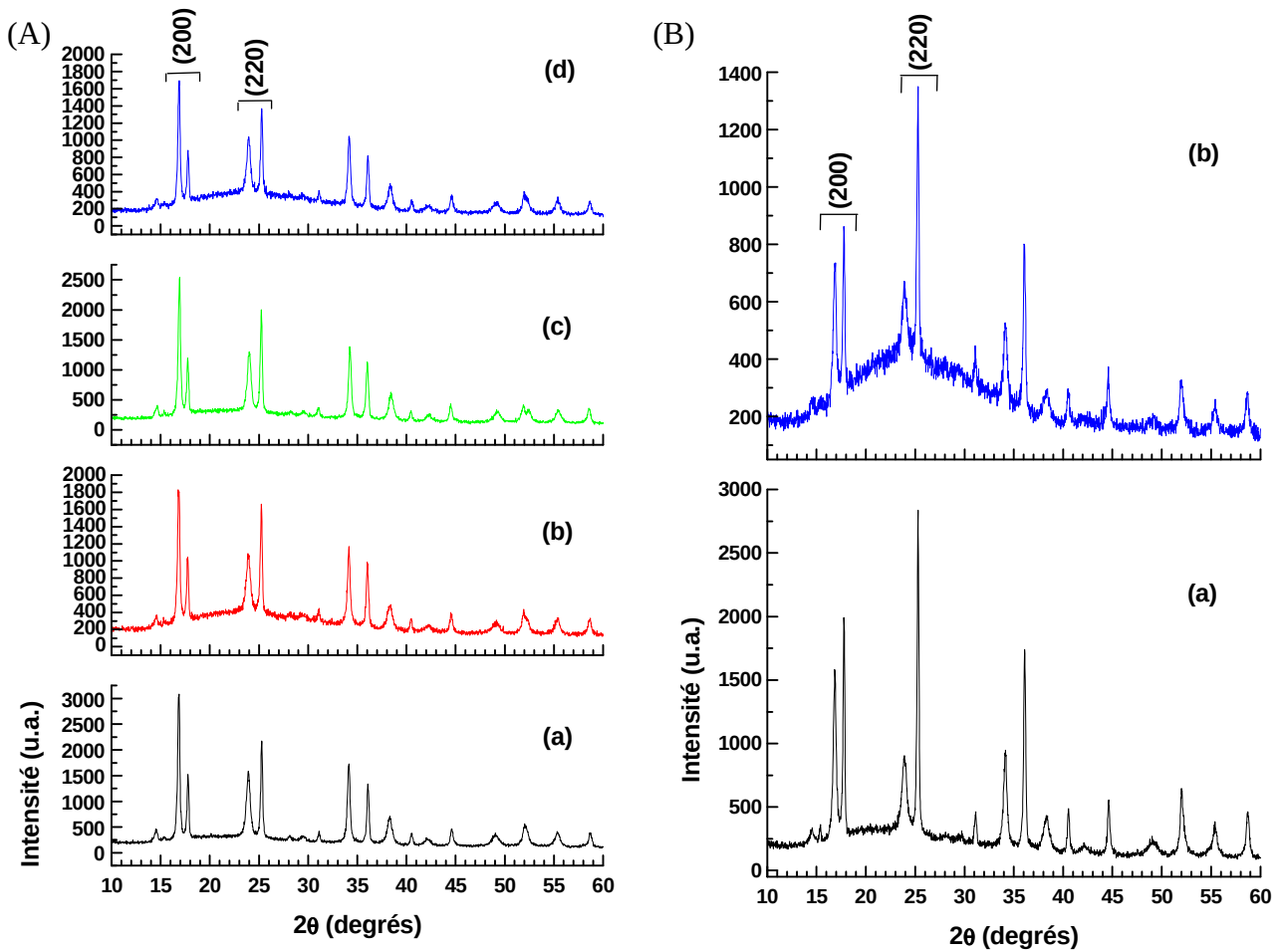


Figure V-9 : (A) Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** après synthèse (a), et après quatre mois (b), sept mois (c) et douze mois (d) de stockage. (B) Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_15** après synthèse (a) et douze mois après synthèse (b). $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1,5418 \text{ \AA}$. La bosse centrée vers 23° correspond à la contribution du verre utilisé comme support d'échantillon.

Le rapport des intensités intégrées entre les raies de la coquille (contribution à bas angle) et du cœur (contribution à grand angle) (Figure V-10(a)) ou les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction (Figures V-10(b) et (c)) ne montrent quasiment pas d'évolution pour les deux

échantillons, indiquant que sur une période de douze mois il ne se produit pas ou très peu d'interdiffusion, ni d'amorphisation à l'inverse de ce qui avait été observé pour l'échantillon **CsNiCr@{Cs,Rb}CoFe** de la Figure V-7. Ceci semble indiquer que la maîtrise de l'intercroissance lors de la formation de la coquille, liée à la procédure de lavage et de stabilisation des particules primaires, a une influence déterminante sur le vieillissement de ces hétérostructures. Notons toutefois qu'une forte différence de solubilité des composés **RbCoFe** et **CsNiCr** pourrait également être responsable de ces différentes évolutions dans le temps.

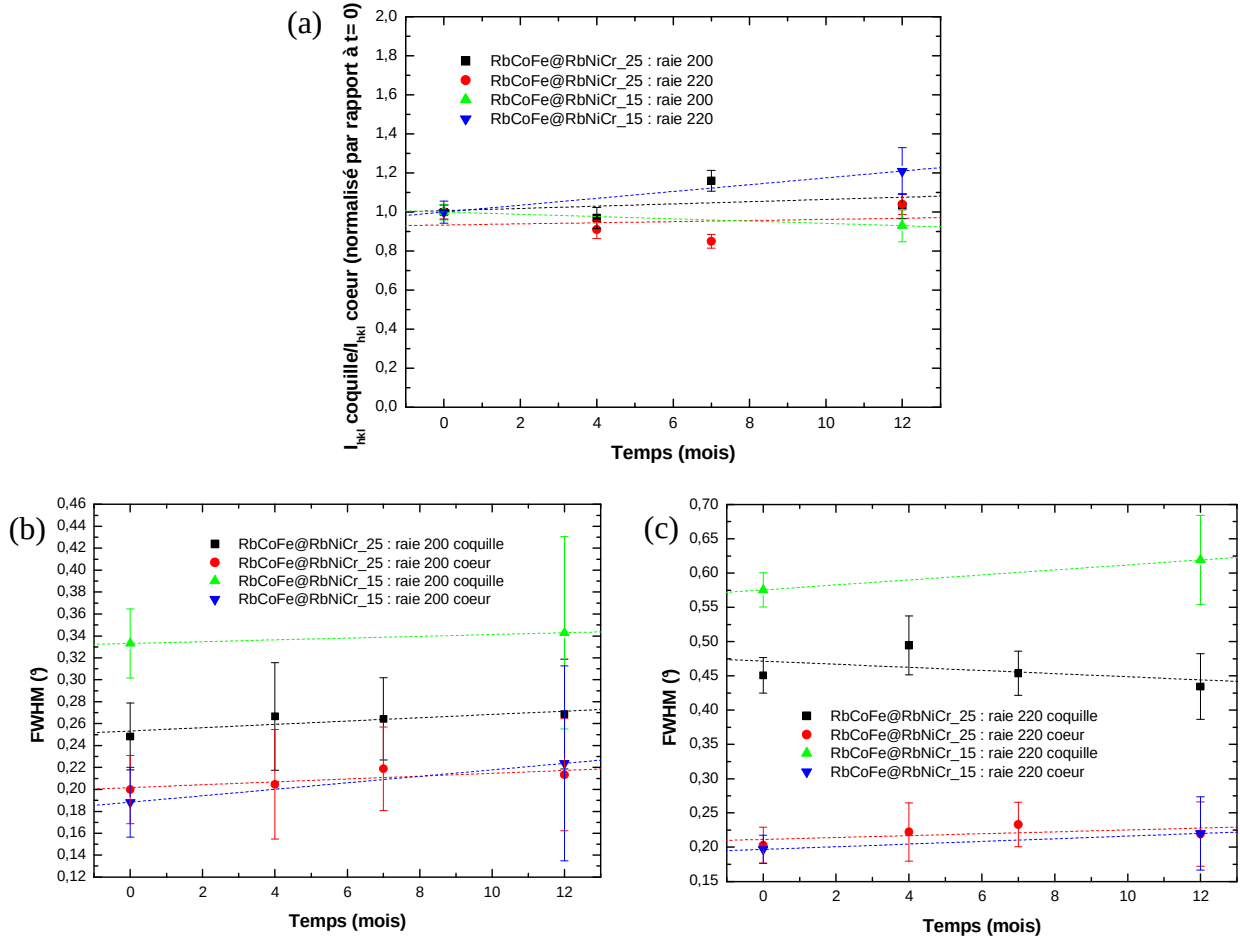


Figure V-10 : Rapport des intensités intégrées des raies de diffraction de la coquille et du cœur pour les raies (200) et (220) (a), et largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies (200) (b) et (220) (c) pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr_15** et **RbCoFe@RbNiCr_25**.

I.2.2.2. Mesures magnétiques

Les études magnétiques ont été réalisées sur un même échantillon conservé au réfrigérateur entre les différentes mesures. Les aimantations *Field Cooled* enregistrées sous 50 G après la synthèse et neuf mois de stockage sont présentées respectivement en Figures V-11(a) et (b) pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr_15** et **RbCoFe@RbNiCr_25**. Les températures de mise en

ordre sont similaires après synthèse et neuf mois de stockage puisqu'elles passent respectivement de 70,0 à 69,1 K, et de 72,0 à 71,6 K.

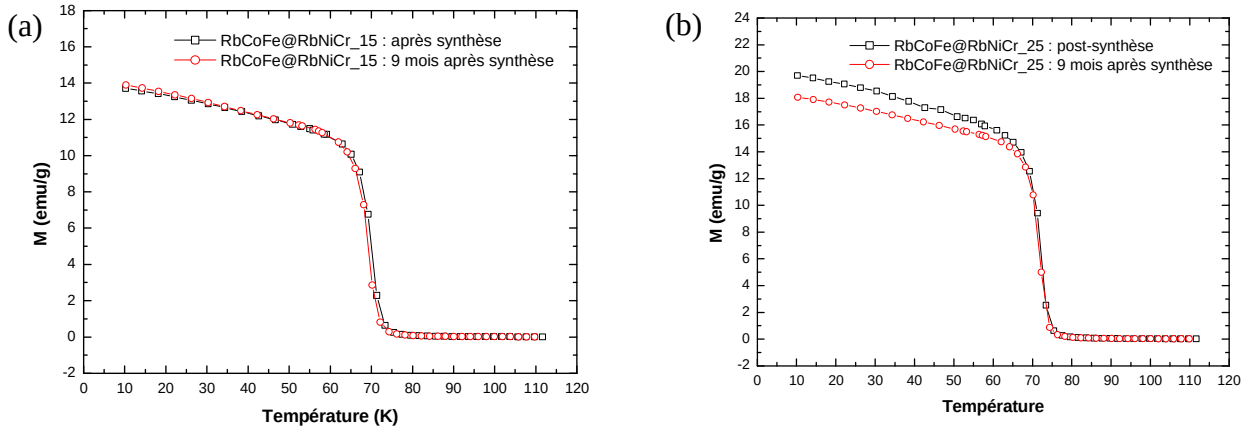


Figure V-11 : Aimantation *Field Cooled* mesurée sous 50 Gauss pour les échantillons **RbCoFe@RbNiCr_15** (a) et **RbCoFe@RbNiCr_25** (b), après synthèse et neuf mois de stockage.

De la même façon, l'aimantation à saturation de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_15** ne présente aucune variation huit mois après sa synthèse avec une valeur de $4,02 \mu_B$ pour la contribution de la phase « coquille » (Figure V-12(a)). Le cas de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** est différent puisqu'une différence d'aimantation est observée avec le temps, à la fois pour la mesure *Field Cooled* et celle en fonction du champ magnétique (Figures V-11(b) et V-12(b)). De façon surprenante, l'aimantation *FC* diminue alors que l'aimantation à saturation augmente de 2,5%. On note par ailleurs une forte diminution du champ coercitif qui diminue quasiment de moitié. Ces évolutions restent à expliquer.

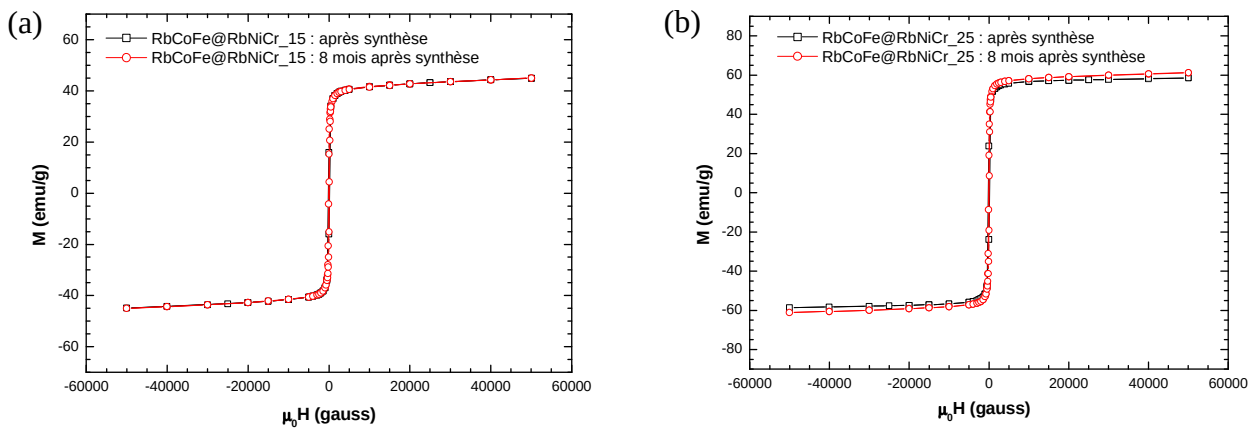


Figure V-12 : Aimantation à 10 K en fonction du champ magnétique appliqué et rapportée en emu par gramme d'échantillon pour **RbCoFe@RbNiCr_15** (a) et **RbCoFe@RbNiCr_25** (b). Les données après synthèse sont comparées à celles obtenues après huit mois de stockage.

Les données magnétiques révèlent que si une intercroissance s'est produite lors de la formation de la coquille, celle-ci reste réduite. La maîtrise des conditions de reprise de croissance a également permis de limiter l'interdiffusion des ions au sein des structures biphasées. Les échantillons **RbCoFe@RbNiCr_15** et **RbCoFe@RbNiCr_25** conservés sous forme de poudre ne présentent quasiment pas d'effet de vieillissement un an après leur élaboration.

II. Propriétés de commutation sous lumière des échantillons **RbCoFe** et **RbCoFe@RbNiCr_25**

Il s'agissait dans un premier temps de caractériser les propriétés de commutation de l'échantillon constitué des particules primaires de **RbCoFe**, afin de tester leur éventuelle modification dans les hétérostructures **RbCoFe@RbNiCr**. Même si l'interdiffusion s'est avérée limitée, leur confinement dans une coquille rigide pourrait favoriser la relaxation de l'état métastable créé sous lumière. L'influence de la coquille serait alors analogue à des effets de pression hydrostatique qui stabilisent la phase de petit volume.^[11] Par ailleurs, la photo-striction du composé **RbCoFe** s'accompagne de modifications des propriétés magnétiques. Il était nécessaire de les préciser afin de les distinguer des effets photo-magnétiques recherchés basés eux sur un couplage élastique entre la phase **RbNiCr** piézomagnétique et le composé **RbCoFe** photo-strictif.

II.1. Propriétés photo-magnétiques des particules de **RbCoFe**

Les mesures de réflectivité mentionnées dans le chapitre II, comme les données de photo-cristallographie du chapitre IV, ont révélé une température de relaxation proche de 100 K pour l'état photo-excité créé sous irradiation à 70-80 K, dans le rouge/proche infrarouge. Aucune de ces techniques ne permet toutefois de quantifier le nombre de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ converties sous lumière, qui fait l'objet de l'étude suivante.

II.1.1. Expériences d'irradiation

Les propriétés photo-magnétiques des différents échantillons ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS-5, équipé d'une fibre optique multibrins en silice connectée à une diode laser. Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université Paris-Sud avec l'aide d'E. RIVIÈRE. Une fine couche de poudre est

dispersée sur un support en carton à l'aide de scotch double face. Les échantillons sont en effet très absorbants à la longueur d'onde utilisée pour l'excitation, à la fois dans la forme à l'équilibre et dans la forme photo-excitée.^[5, 12] On est ainsi limité par la profondeur de pénétration de la lumière. Pour une même longueur d'onde, celle-ci varie avec la composition chimique de l'échantillon, de moins de 50 μm pour un dérivé au sodium^[13] à plus de 50 μm pour un analogue au potassium^[14] d'après des expériences de photo-cristallographie réalisées en capillaire de 100 μm de diamètre. La masse d'échantillon utilisée ici, 137 μg , a été déterminée par ajustement d'une courbe d'aimantation $M(H)$ mesurée à 10 K avec celle mesurée pour une masse connue (10,1 mg) du même échantillon. Notons que pour cette calibration, la contribution magnétique de la pastille de carton peut être considérée comme négligeable. Par la suite, nous nous intéresserons principalement à des différences de valeurs d'aimantation entre phases à l'équilibre et photo-excitée, pour lesquelles la contribution de cette pastille s'annule.

L'encart de la Figure V-13 rappelle le spectre d'absorption UV-visible d'une solution colloïdale de particules de **RbCoFe**. La bande à transfert de charge métal-métal, centrée vers 510 nm, correspond à la transition optique $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, que nous cherchons à exploiter. A. Goujon *et al.* ont montré que si le processus de photo-excitation est efficace sur une large gamme de longueurs d'onde, le taux de conversion est maximum autour de 700-750 nm, soit dans le pied de la bande d'absorption.^[12] Ceci permet notamment de limiter les effets d'échauffement. Les expériences d'irradiation décrites à la suite ont été réalisées à l'aide d'une diode laser émettant à 643 nm, avec une puissance de 20 mW/cm^2 .

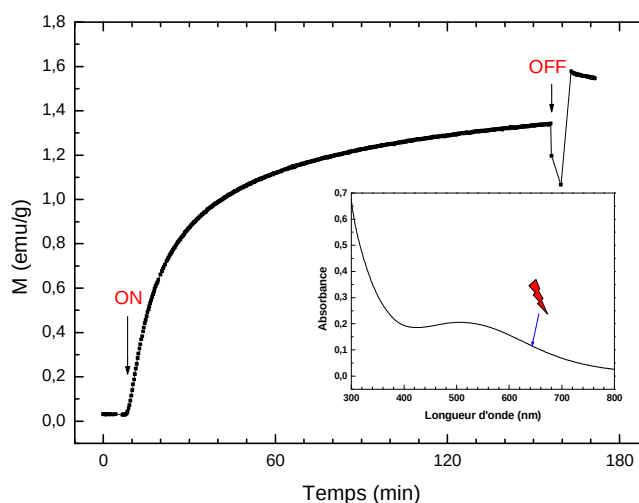


Figure V-13 : Suivi de l'aimantation au cours de l'irradiation à 10 K ($\lambda = 643 \text{ nm}$, $P = 20 \text{ mW}/\text{cm}^2$) et sous 100 Gauss. En encart est présenté le spectre d'absorption UV-visible d'une solution colloïdale du composé **RbCoFe**.

La Figure V-13 montre le suivi de l'irradiation à 10 K. La brusque augmentation de l'aimantation de l'échantillon après exposition à la lumière rouge (« ON ») traduit la conversion de paires diamagnétiques $\text{Co}^{\text{III}}(^6t_{2g}^0e_g, S=0) - \text{Fe}^{\text{II}}(^6t_{2g}^0e_g, S=0)$ en paires magnétiques

$\text{Co}^{\text{II}}(^5t_{2g}^2e_g, S= 3/2) - \text{Fe}^{\text{III}}(^5t_{2g}^0e_g, S= 1/2)$. A la température de l'expérience, ces paires présentent un couplage de type ferrimagnétique,^[15] ce qui explique l'amplitude du changement observé. Au-delà de 30 min, l'augmentation de l'aimantation devient plus progressive. Après 2h30, l'irradiation est stoppée même si la saturation n'est pas atteinte. Ceci est probablement attribuable au fait que la couche de poudre est trop épaisse par endroits. La photo-excitation doit être ici considérée comme un processus frontal,^[12] qui débute par les couches supérieures et s'étend progressivement aux couches plus profondes. Elle est alors limitée par l'absorption du composé. Lorsque l'on coupe l'irradiation (« OFF »), l'aimantation augmente car l'échauffement lié à l'absorption à la longueur d'onde d'irradiation cesse. La décroissance de l'aimantation observée ensuite pourrait résulter d'une relaxation rapide des paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ situées à la couche frontière entre zone photo-excitée et zone non photo-excitée, comme suggéré par Goujon *et al.*^[12]

II.1.2. Caractérisation de l'état métastable

II.1.2.1. Nombre de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ converties sous lumière

L'analyse de la variation thermique du produit, $\chi_M.T$ entre 100 et 300 K a montré que l'échantillon **RbCoFe** contient 0,29 centres Co^{II} par unité formulaire. Sa formule globale est $\text{Rb}_{0,46}\text{Co}^{\text{III}}_{0,71}\text{Co}^{\text{II}}_{0,29}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0,79} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$, ce qui correspond à 0,71 paire $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ par unité formulaire.

La phase formée après irradiation ne correspond pas à un état photo-stationnaire (Figure V-13), on peut donc anticiper que la fraction de paires Co-Fe converties n'est pas de 100%. A partir de la différence de susceptibilité magnétique extraite des courbes $M(H)$ enregistrées à 35 K dans l'état photo-excité et dans l'état relaxé[‡] (cf. Figure V-14), il est possible de calculer le nombre de paires transformées. Cette différence est alors uniquement attribuable à la création de paires paramagnétiques $\text{Co}^{\text{II}}(S= 3/2) - \text{Fe}^{\text{III}}(S= 1/2)$. Le nombre N_{paires} de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ formées sous irradiation peut alors s'écrire simplement comme :

$$N_{\text{paires}} = \frac{\Delta\chi_M.T}{C_{\text{Co}^{\text{II}}} + C_{\text{Fe}^{\text{III}}}}$$

où T représente la température, $C_{\text{Co}^{\text{II}}}$ et $C_{\text{Fe}^{\text{III}}}$ les constantes de Curie respectives des ions Co^{II} et Fe^{III} et $\Delta\chi_M$ la variation de susceptibilité magnétique molaire déduite des courbes $M(H)$. La différence de pente entre les courbes relatives aux états photo-excité et relaxé vaut $0,284.10^{-1} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, ce qui correspond à la conversion de 0,25 paire $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ par unité formulaire sur les 0,71 initialement présente. Les constantes de Curie associées aux espèces Co^{II}

[‡] obtenu après un traitement thermique à 160 K.

et Fe^{III} ont été estimées à 3,2 et 0,75 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[16] Elles ont été évaluées à partir de données de susceptibilité magnétique, prises entre 100 et 300 K, pour des ions Co^{II} et Fe^{III} respectivement dans les dérivés $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4,2 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 3,2 \text{ H}_2\text{O}$, où les ions $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ et $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$ sont paramagnétiques, et les ions $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$ et Zn^{II} sont diamagnétiques.

Le taux de conversion déterminé, d'environ 35%, reste faible et ne traduit probablement pas seulement le fait qu'une partie de l'échantillon n'ait pas été photo-excité. Cartier dit Moulin *et al.* ont en effet observé qu'après irradiation dans le rouge du composé $\text{Rb}_{0,45}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$, seuls 50% des paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ avaient été transformées.^[17] Leur hypothèse est que les ions Co^{III} actifs doivent présenter suffisamment de lacunes $\text{Fe}(\text{CN})_6$ en premiers voisins pour accommoder l'expansion locale de leur polyèdre de coordination associée à l'élongation d'environ 0,2 Å de la liaison $\text{Co}(\text{N},\text{O})$.^[18] Comme le composé **RbCoFe** étudié ici présente une stœchiométrie proche, il est possible que la différence de taux de conversion, de 35 à 50%, soit due à une plus faible pénétration de la lumière dans l'échantillon. Le taux de conversion est également sous-estimé car les constantes de Curie des ions Co^{II} et Fe^{III} utilisées pour le calcul correspondent à des valeurs moyennes prises entre 100 et 300 K, alors que les expériences d'irradiation ont été réalisées à 35 K.

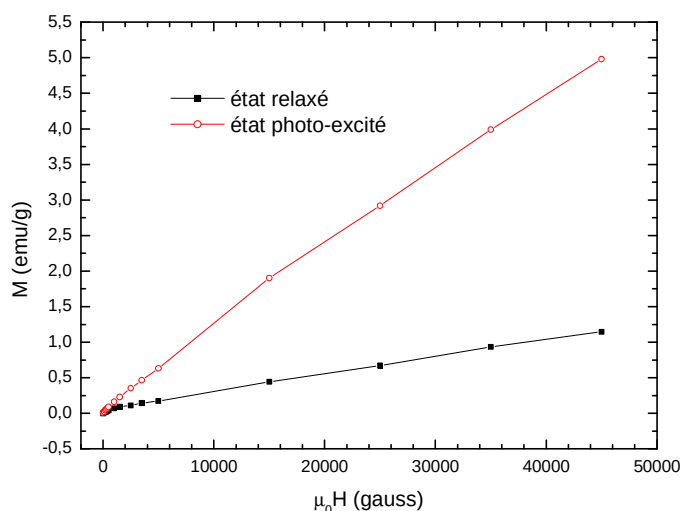


Figure V-14 : Courbes d'aimantation à 35 K pour l'échantillon **RbCoFe** dans l'état photo-excité et l'état relaxé, obtenu après un recuit à 160 K.

II.1.2.2. Mise en ordre des paires photo-excitées

Après l'arrêt du laser, l'échantillon est recuit à 35 K pour sortir de l'état dit « brut de lumière » décrit pour la première fois par Varret *et al.*,^[19] puis une courbe d'aimantation *Field Cooled* sous 100 G est enregistrée de 5 à 35 K afin de caractériser les propriétés magnétiques de l'état photo-excité (Figure V-15). Cette courbe est comparée à celle de la phase à l'équilibre, mesurée après un recuit à 160 K ; elle montre une mise en ordre magnétique au-dessous de 17,5 K pour la phase

photo-excité. Cette température déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe FC est comparable à celle mesurée pour des analogues de composition chimique proche.^[20, 21]

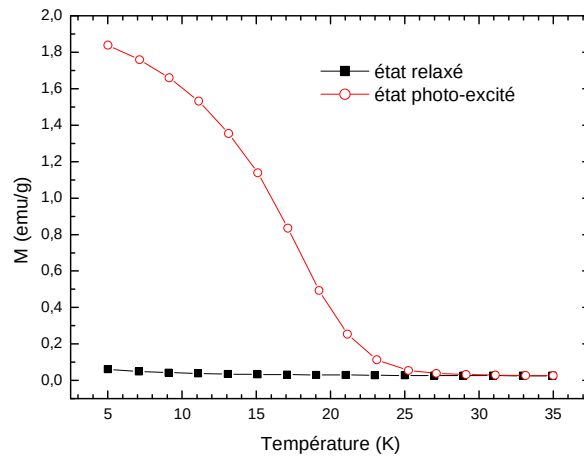


Figure V-15 : Aimantations *Field Cooled* mesurées sous 100 Gauss pour l'échantillon **RbCoFe**, mesurée dans l'état photo-excité après irradiation à 10 K, et après un recuit à 160 K pour caractériser l'état relaxé.

II.1.2.3. Relaxation de l'état métastable

Une mesure d'aimantation est alors effectuée sous 2000 G, de 5 à 160 K, puis la température est redescendue à 5 K et la mesure est reproduite une seconde fois pour caractériser l'état relaxé, supposé identique à celui avant irradiation. Ces courbes sont comparées en Figure V-16. La température de retour de l'état créé sous lumière est déterminée comme la température où les deux courbes se rejoignent, soit 104,5 K. Elle est comparable à la température de relaxation de 105 K déterminée à partir de mesures de réflectivité (cf. § I.2.1.4, chapitre II).

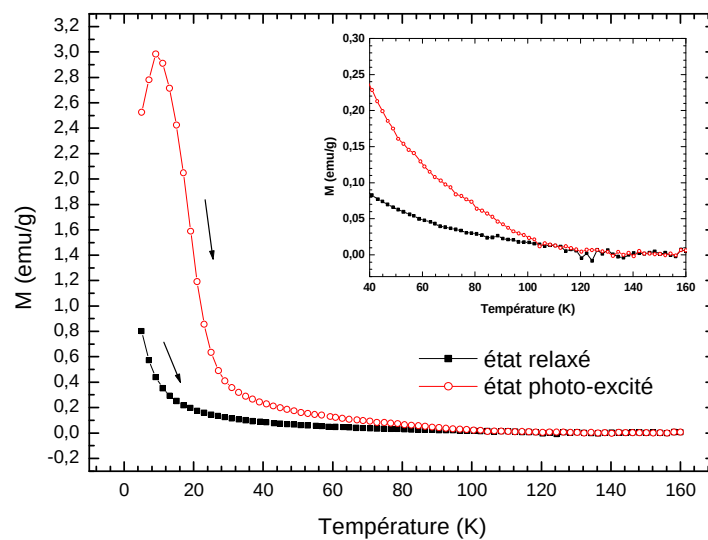


Figure V-16 : Aimantations mesurées sous 2000 Gauss pour l'échantillon **RbCoFe** dans l'état photo-excité et l'état relaxé après un recuit à 160 K. Les mesures ont été réalisées avec une rampe en température de 1 K.min⁻¹.

II.2. Propriétés photo-magnétiques de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**

Les mesures précédentes ont servi de base pour l'interprétation des mesures magnétiques sous illumination réalisées sur les échantillons cœur-coquille. L'objectif était cette fois d'observer une modification des propriétés magnétiques de la phase **RbNiCr** par un effet de magnéto-striction inverse, suite aux contraintes mécaniques engendrées par l'expansion de la phase **RbCoFe** sous irradiation.

II.2.1. Expériences d'irradiation

Les conditions d'irradiation sont similaires à celles mises en œuvre pour l'échantillon **RbCoFe**, soit une longueur d'onde d'excitation de 643 nm et une puissance de 50 mW/cm². La masse d'échantillon utilisée, environ 88 µg, est à nouveau estimée par comparaison de courbes $M(H)$ à 10 K pour l'échantillon déposé en couche mince et pour un second de masse connue (1,3 mg).

Dans un premier temps, l'irradiation a été réalisée à 35 K, *i.e.* dans le domaine paramagnétique pour la phase **RbCoFe** photo-excitée de façon à faciliter l'interprétation des résultats. La Figure V-17 présente le suivi de l'aimantation au cours de l'irradiation. On observe comme pour les particules primaires une augmentation brutale du moment magnétique sous éclaircissement dans le rouge. Après 30 min environ, la valeur de l'aimantation sature. Un gain d'aimantation est à nouveau observé une fois l'irradiation stoppée ; il est associé à la thermalisation de l'échantillon.

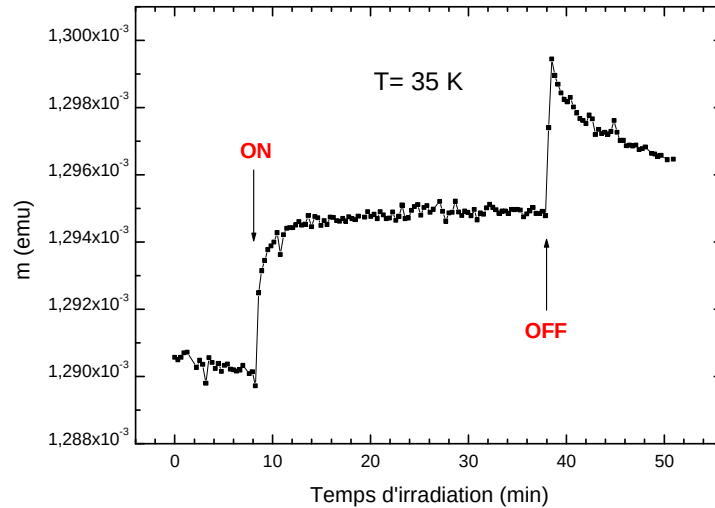


Figure V-17 : Suivi de l'aimantation au cours de l'irradiation à 35 K ($\lambda = 643$ nm, $P = 50$ mW/cm²) et sous 100 Gauss pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**.

Le premier point est que l'on atteint ici un état photo-stationnaire à la différence de ce qui avait été rapporté pour l'échantillon **RbCoFe**. Ceci ne vient pas de la température utilisée car des tests d'irradiation à 10 K montrent un effet de saturation similaire. La quantité d'échantillon

impliquée dans ces nouvelles mesures est par contre plus faible, et surtout la fraction volumique de phase **RbCoFe** est fortement réduite dans les systèmes cœur-coquille. C'est la phase **RbNiCr** qui est majoritaire et celle-ci absorbe peu à la longueur d'onde d'excitation.^[22]

Le second point est que la décroissance « quasi-exponentielle » du moment magnétique une fois l'irradiation stoppée est beaucoup plus importante à 35 qu'à 10 K (encart de la Figure V-20(a)). Il est probable que les paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ qui relaxent ici ne correspondent pas à celles d'une couche frontière entre zone irradiée et non irradiée. On doit plutôt considérer que l'échantillon est homogènement photo-excité mais que la température de retour thermique est proche de la température à laquelle est réalisée l'irradiation. Ceci est confirmé par des tests de photo-excitation réalisés à 10 K, qui montrent que la variation d'aimantation observée dans l'état paramagnétique est près de sept fois plus grande que celle rapportée pour l'irradiation effectuée à 35 K.

II.2.2. Caractérisation de l'état métastable

II.2.2.1. Nombre de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ converties sous lumière

Contrairement à la méthodologie décrite pour l'échantillon **RbCoFe**, ce sont les données de la Figure V-17 qui ont été utilisées pour remonter à la quantité de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ converties en paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ dans l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**. Si l'on considère que le gain d'aimantation observé correspond uniquement à la création de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, la formule à appliquer pour calculer ce nombre de paires, N_{paires} reste la même qu'au paragraphe II.1.2.1. La différence de susceptibilité magnétique, $\Delta\chi_M$ est alors liée à la variation de moment magnétique Δm induite par l'irradiation, à la valeur du champ appliqué H et au nombre de moles n_{RbCoFe} du composé **RbCoFe** dans le composite :

$$\Delta\chi_M = \frac{\Delta m}{H \times n_{\text{RbCoFe}}}$$

Pour ne pas induire d'erreur due à la dispersion en taille des particules, n_{RbCoFe} n'est pas calculé à partir de la fraction volumique des particules de **RbCoFe**, mais à partir du rapport molaire $\text{Co/Ni} = 0,36$ déduit des mesures de fluorescence X pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**. Il correspond à $n_{\text{RbCoFe}} = 7,72 \cdot 10^{-8}$ mol pour 88 μg d'échantillon. Le nombre de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ converties est ainsi évalué à 7, soit une valeur bien plus grande que le nombre de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ par unité formulaire, 0,71. Comme ce nombre est aberrant, il paraît évident que l'irradiation de l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** a provoqué une modification des propriétés magnétiques de la coquille au sein des hétérostructures étudiées.

Il a été mentionné précédemment que l'état photo-stationnaire ne correspondait probablement pas à 100% de conversion des paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$. Pour 100% ou même 35% de paires converties, la différence de moment magnétique, Δm aurait dû être respectivement de $6,2 \cdot 10^{-7}$ ou $2,2 \cdot 10^{-7}$ emu. L'écart entre cette valeur et celle observée expérimentalement vaut alors $5,5 \cdot 10^{-6}$ ou $5,9 \cdot 10^{-6}$ emu. Il traduit directement le gain d'aimantation de la phase **RbNiCr**. Si l'on compare ces valeurs à celle du moment magnétique avant irradiation (cf. Figure V-17), on en déduit que l'aimantation du composé **RbCoFe@RbNiCr_25** a augmenté de 0,4% à 0,5%. Cet effet photo-magnétique pourrait être attribuable à un couplage photo-strictif/magnétostrictif sur lequel il est difficile de conclure en l'absence de mesures structurales complémentaires. Néanmoins, l'hypothèse d'une augmentation de l'aimantation de la phase « coquille » liée à la relaxation de contraintes internes semble la plus évidente.

II.2.2.2. Mise en ordre des paires photo-excitées et relaxation de l'état métastable

La Figure V-18 présente les aimantations *Field Cooled* enregistrées sous 100 G, pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, avant et après irradiation pendant 30 min à 35 K. On observe qu'en dessous de 21 K, l'aimantation de l'état photo-excité est inférieure à celle de l'échantillon avant irradiation, puis devient supérieure pour des températures au-delà de 21 K. Cette diminution de l'aimantation en dessous de 21 K pourrait être expliquée sur la base d'un couplage d'échange entre les couches **RbCoFe** et **RbNiCr** à l'interface. Il est cependant difficile de se prononcer sur l'existence d'un tel couplage ainsi que sur la variation d'aimantation associée sans une étude approfondie des valeurs de constante d'échange entre métaux à l'interface, ces valeurs étant susceptibles d'être modifiées par rapport à celles déterminées dans la littérature pour des phases volumiques.^[8-10] Les deux courbes FC se rejoignent finalement autour de 62 K, à l'approche de la transition ferro-paramagnétique pour la phase **RbNiCr**. Celle-ci n'est pas modifiée et vaut 70,0 K lorsqu'elle est évaluée sous 100 G. La valeur de l'aimantation, plus importante entre 21 et 62 K après irradiation, traduit à nouveau des effets photo-magnétiques relatifs à la phase **RbNiCr**.

La mise en ordre des paires photo-excitées $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ pour le composé **RbCoFe** est censée intervenir en dessous de 17,5 K. Cette valeur dépend bien sûr de la fraction de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ créées sous irradiation.^[5] Cette signature des paires magnétiques $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ créées n'est pas directement visible sur la courbe FC de l'état photo-excité pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**.

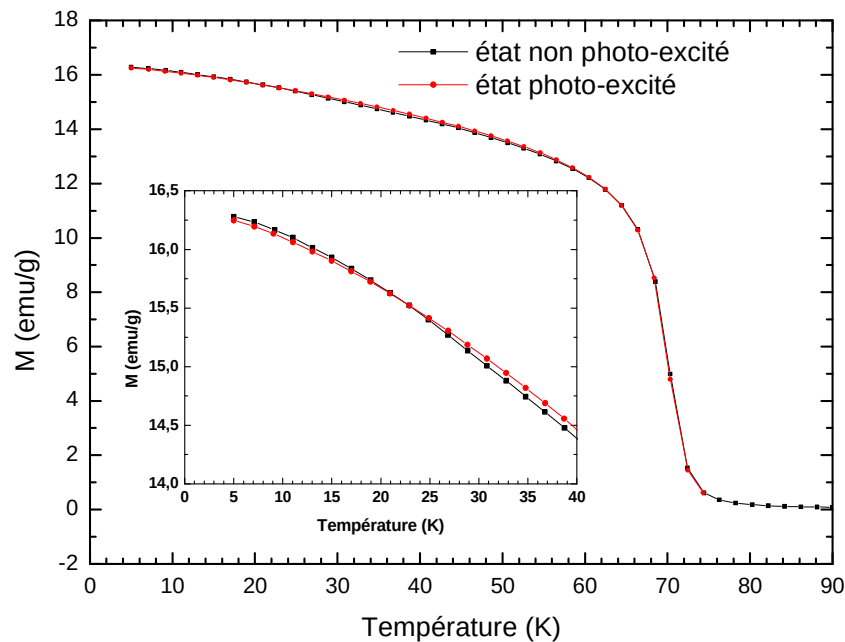


Figure V-18 : Aimantations *Field Cooled* mesurées sous 100 Gauss pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, avant et après irradiation à 35 K. En encart, zoom dans la gamme 0-40 K.

Pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25**, la majeure partie du signal magnétique vient de la contribution de la phase ferromagnétique **RbNiCr**, dont la fraction volumique est 8 fois plus grande que celle des particules de **RbCoFe**. Nous avons donc cherché à vérifier si la signature de la transition ferri-paramagnétique des paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ créées sous lumière devait être mesurable. Sur la Figure V-19, les courbes FC sous 100 G des états avant et après irradiation sont comparées à une courbe FC calculée correspondant à un nombre de paires converties comparable à celui mesuré pour la phase « cœur » (données expérimentales obtenues pour l'échantillon **RbCoFe**). Rappelons que ce taux de conversion ne reflète pas un état homogène, mais probablement une couche photo-excitée avec la totalité des paires actives transformées et une couche non photo-excitée ou relaxée. En faisant l'hypothèse que les moments majoritaires des phases **RbNiCr** et **RbCoFe** sont alignés et de même sens que le champ magnétique externe, la Figure V-19 montre que la signature des paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ devrait être détectée.

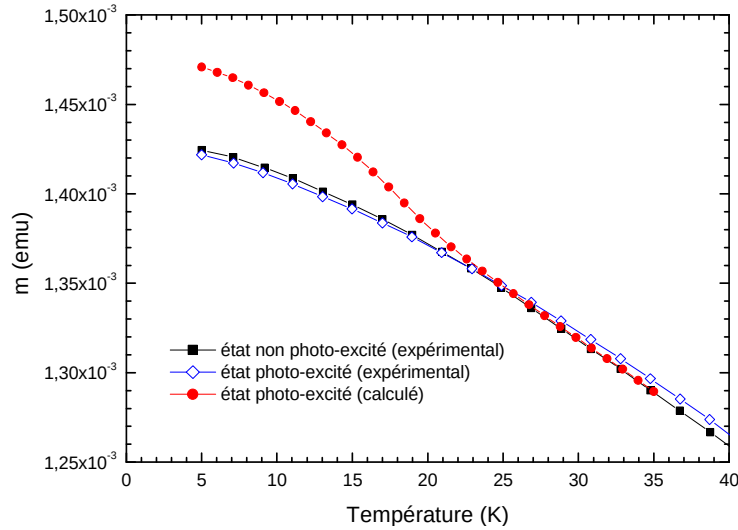


Figure V-19 : Aimantations *Field Cooled* mesurées sous 100 gauss pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** : avant et après irradiation (respectivement en noir et en bleu) à 35 K, ainsi que la courbe calculée correspondant à un taux d'environ 35% de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ converties (en rouge).

Il semblerait que le nombre de paires photo-excitées $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ soit bien plus faible qu'escompté, ne permettant pas l'apparition d'un ordre magnétique. Ceci est conforté par la courbe de première aimantation enregistrée à 10 K après irradiation à 35 K, qui est quasiment superposable à celle de l'état relaxé (cf. Figure V-20(b)). Cette hypothèse serait en accord avec une diminution de la température de retour thermique pour des particules **RbCoFe** confinées dans une coquille, comme suggéré par les expériences de photo-cristallographie réalisées au LCRMM à Nancy et par l'importante relaxation observée à 35 K une fois l'irradiation stoppée (Figure V-17). Goujon *et al.* ont établi le diagramme de dilution magnétique pour l'analogue $\text{Rb}_{0,52}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,84} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ de composition proche ; il montre que la mise en ordre intervient pour un seuil critique de 10 à 15% de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.^[12] Dans notre cas, l'absence d'ordre magnétique indiquerait que la fraction de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ est inférieure à cette valeur seuil.

Des essais d'irradiation à 10 K ont montré la possibilité d'un gain d'aimantation beaucoup plus important que celui observé sur la Figure V-17, et donnant lieu cette fois à une mise en ordre des paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. La mise en évidence de celle-ci nécessite toutefois un recuit à 35 K pour sortir de l'état dit « brut de lumière » (Figure V-20(a)). La courbe de première aimantation correspondante, enregistrée à 10 K après recuit rapide à 35 K, est donnée en Figure V-20(b). Cette fois, un gain net d'aimantation est observé à champ fort, comparativement au cas de l'irradiation à 35 K. Ceci suggère donc que pour des expériences d'irradiation réalisées à 35 K, la compétition entre photo-excitation et relaxation conduit à la conversion d'un nombre trop réduit de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ en paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. La photo-excitation est plus efficace à 10 K, même si le recuit rapide à 35 K a dû faire relaxer une partie des paires créées. Elle conduit alors à un changement de 3,5% de l'aimantation du composé **RbNiCr**. Le faible gain d'aimantation de 0,5% après irradiation à 35 K serait donc principalement dû à une trop faible fraction de paires converties.

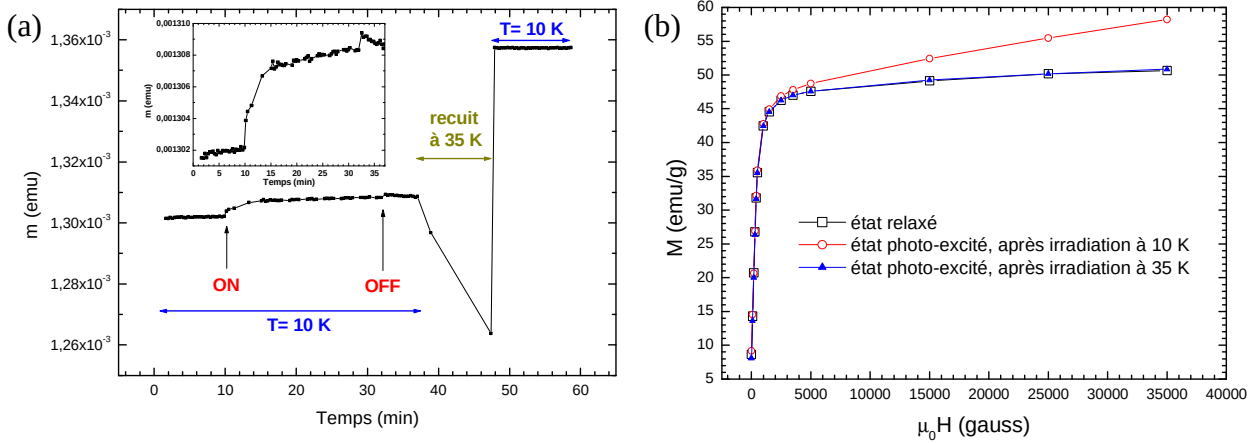


Figure V-20 : Pour l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** : (a) suivi de l'aimantation au cours d'une irradiation à 10 K ($\lambda = 643$ nm, $P = 20$ mW/cm²) et sous 100 Gauss, suivie d'un recuit rapide à 35 K puis retour à 10 K, avec en encart un zoom dans la gamme 0-40 min. (b) courbes de première aimantation enregistrées à 10 K pour les états photo-excité après irradiation à 10 K et recuit rapide à 35 K, photo-excité après irradiation à 35 K, et relaxé après un recuit thermique à 150 K.

Les mesures photo-magnétiques réalisées sur l'échantillon **RbCoFe@RbNiCr_25** sous irradiation dans le rouge ont montré la possibilité d'une modulation des propriétés de la phase ferromagnétique **RbNiCr**. Elle se traduit par une augmentation de 0,5% de l'aimantation du composé sans modification de la valeur de la température de Curie. Néanmoins, pour ces expériences réalisées à 35 K, le taux de conversion des paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ s'est avéré faible, inférieur à 10-15%, ce qui pourrait expliquer l'absence d'effets magnéto-strictifs plus importants. Une étude réalisée par Zentková *et al.* a mis en évidence une diminution de l'aimantation à saturation du composé $\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lors de l'application d'une pression hydrostatique.^[23] L'augmentation de l'aimantation observée ici après irradiation va dans le sens d'une relaxation des contraintes dans la phase **RbNiCr**, celles-ci ayant probablement été générées par le fort désaccord de paramètres de maille entre les phases **RbCoFe** et **RbNiCr**. La température de relaxation de l'état photo-excité est abaissée dans les hétérostructures par rapport à l'échantillon **RbCoFe**, suggérant soit un effet de confinement analogue au cas d'une pression hydrostatique, soit une « rétroaction » du couplage élastique, les deux phases étant si fortement couplées que l'expansion de la phase **RbCoFe** est alors limitée par la compressibilité de la coquille. Par ailleurs, la relaxation structurale qui intervient dès les premières monocouches de coquille pourrait limiter la propagation des contraintes dans la couche magnétique. La présence de nombreux défauts étendus, mis en évidence *via* l'analyse des largeurs de raie, pourrait également dissiper une partie de ces contraintes.

II.2.3. Analyse et discussion des résultats

Outre la maîtrise de la composition chimique de la coquille, une des contraintes que nous nous étions fixées était une croissance en hétéro-épitaxie. Pour les particules primaires constituant le « cœur », le paramètre de maille entre la phase à l'équilibre à basse température et la phase générée sous irradiation dans le rouge varie approximativement de 9,96 à 10,30 Å.^[13] Celui de la phase $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ est de 10,48 Å ; un cas idéal aurait donc été de former une coquille en épitaxie contrainte sur toute son épaisseur avec un paramètre de maille réduit. Dans ces conditions, l'irradiation aurait conduit au relâchement d'une partie des contraintes imposées par les particules primaires et une modification plus importante des propriétés magnétiques de la phase « coquille » aurait été attendue. Dans le cas présent, si les mesures de microscopie électronique en transmission ont confirmé le caractère épitaxial de la reprise de croissance, une relaxation structurale intervient dès les premières monocouches de coquille. Rappelons que la variation de volume de maille de près de 10 % rapportée pour différents analogues du Bleu de Prusse sous irradiation est rendue possible par la grande flexibilité du réseau cyanométallate. Si cette propriété devait permettre la propagation des déformations loin de la zone de contrainte, nous observons ici qu'elle conduit également à une relaxation du paramètre de maille au voisinage direct de l'interface. Cet aspect pourrait limiter les effets de couplage attendus, sauf peut-être à diminuer très fortement l'épaisseur de la coquille.

Plusieurs publications des équipes de D. Talham et M. Meisel de l'Université de Floride parues depuis 2010 mentionnent la possibilité d'un couplage mécanique entre des composés photo-strictif et piézomagnétique analogues du Bleu de Prusse, à la fois dans des multicouches et des particules cœur-coquille, avec des variations significatives de l'aimantation sous éclaircissement, de 15 à 20% pour les systèmes optimisés.^[22, 24-26] Ces résultats ne sont pas remis en cause par nos propres expériences. Néanmoins, leur compréhension nécessiterait des caractérisations complémentaires, relatives aux modifications structurales notamment. Dans leur cas, la phase photo-strictive est l'hexacyanoferrate de cobalt $\text{Rb}_{0,2}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Lors de l'élaboration à température ambiante, c'est une phase de grand paramètre de maille (10,26 Å) qui est formée, qui doit donc contenir une majorité de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ et peu de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ photo-actives. Elle présente alors un désaccord de paramètre de maille de moins de 2% avec la phase piézomagnétique $\text{K}_{0,8}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (10,42 Å)^[26] ou $\text{Rb}_{0,2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ^[25] de composition chimique similaire à celle décrite dans ce manuscrit. Après irradiation à 40 K du composé cœur-coquille $\text{Rb}_{0,2}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}@\text{K}_{0,8}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,7} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, les valeurs de susceptibilité magnétique de la courbe *Field Cooled* sont inférieures de 15 à 20% à celles enregistrées avant éclaircissement (cf. Figure V-21). On note également la mise en ordre ferrimagnétique vers 20 K des paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ créées sous éclaircissement. Par ailleurs, la température de relaxation des systèmes **PS@PM** élaborés par ces équipes n'est pas modifiée, et

vaut toujours 120 K environ^[22] comme pour les systèmes monophasés, contrairement à ce qui a été observé dans le cadre de ce travail.

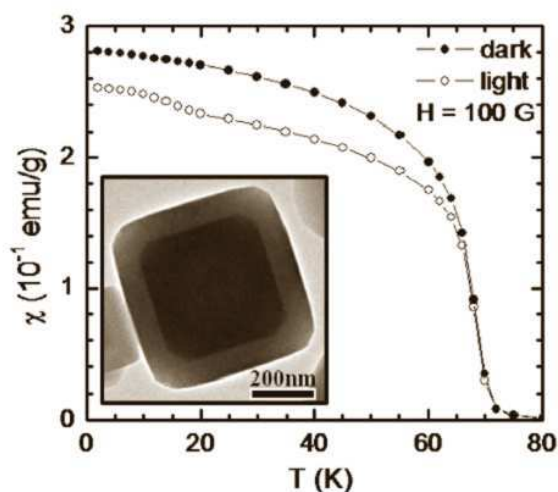


Figure V-21 : Courbes de susceptibilité magnétique, χ enregistrées en mode FC pour le composé $\text{Rb}_{0.2}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.8} \cdot z\text{H}_2\text{O}@\text{K}_{0.8}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.7} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avant (« dark ») et après (« light ») irradiation à 40 K pendant 11h (source de lumière blanche, 2 mW). En encart, un cliché MET-HR des particules cœur-coquille correspondantes, d'après la référence^[26].

Le composé photo-strictif mis en jeu doit forcément présenter une transition de spin en température, non mentionnée et non caractérisée dans les publications, faisant basculer l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ à température ambiante vers un état $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ à basse température. Notons que V. Escax a observé qu'une transition de spin en température intervient entre 170 et 240 K pour le composé $\text{Rb}_{0.15}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.7} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.^[16] Pour ce qui est de la perte globale d'aimantation, les équipes américaines évoquent une désorientation des moments magnétiques dans la phase Ni-Cr due aux contraintes appliquées par la phase Co-Fe lors de son expansion. Toutefois, si l'on considère que les hétérostructures formées à température ambiante ne présentent que 2% de désaccord de paramètres de maille et que la phase Ni-Cr est alors peu contrainte, la transition de spin en température doit s'accompagner de la génération de contraintes en volume ou à l'interface puisque les deux phases ont alors des paramètres de maille qui diffèrent de 5%. Il est alors possible que la nature de ces contraintes diffère de celles présentes dans les échantillons étudiés ici, conduisant à une augmentation plutôt qu'à une diminution de l'aimantation. Un suivi par diffraction des rayons X est donc un pré-requis nécessaire pour comprendre l'origine des effets photo-magnétiques observés dans ce type d'hétérostructure.

III. Conclusion

Ce chapitre était dédié à la caractérisation fine de l'interface des systèmes cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr** par le biais de mesures de microscopie électronique en transmission et de diffraction des rayons X. La direction de croissance $\langle 100 \rangle$ ainsi que son caractère épitaxial ont été mis en évidence par l'analyse des images de microscopie haute résolution et des largeurs de raie de diffraction. Toutefois, la coquille est en épitaxie relaxée et cette relaxation intervient dès les premières monocouches atomiques comme suggéré par l'évolution de l'intensité des raies de Bragg avec l'épaisseur de la coquille. Cette relaxation est associée à la création de défauts étendus ségrégés dans toute l'épaisseur de la coquille, montrant la possibilité d'un couplage mécanique efficace entre « cœur » et « coquille ». Les données magnétiques ont révélé que l'interdiffusion des espèces au cours du temps était limitée dans les systèmes biphasés, sans doute grâce à la maîtrise des conditions de reprise de croissance.

Dans un second temps, les propriétés de commutation sous lumière, ainsi que les propriétés photo-magnétiques des systèmes cœur-coquille ont été étudiées. La photo-excitation s'est avérée efficace pour les particules primaires de **RbCoFe** mais nettement plus limitée dans le cas des systèmes composites. Nous avons mis en évidence que la température de retour de l'état photo-excité est plus faible pour les structures cœur-coquille que pour l'échantillon monophasé correspondant. Comme l'interdiffusion s'est avérée limitée, ceci pourrait venir d'un effet de confinement des particules photo-strictives dans une coquille qui agirait alors comme une pression externe, ou alors d'une « rétroaction » du couplage élastique. La conséquence de l'abaissement de la température de relaxation de la phase photo-excitée est que les hétérostructures présentent des effets photo-magnétiques assez faibles avec un gain d'aimantation d'au maximum 3,5% pour des expériences d'irradiation réalisées à 10 K.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Srinivasan, *Annual Review of Materials Research*, Vol 40 **2010**, 40, 153.
- [2] L. Catala, D. Brnzei, Y. Prado, A. Gloter, O. Stephan, G. Rogez, T. Mallah, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 183.
- [3] P. Scherrer, *Nachrichten Göttinger Gesellschaft* **1918**, 2, 98.
- [4] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 3ème Edition, Ed. Dunod, Paris, **1964**,
- [5] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704.
- [6] D. Papanikolaou, S. Margadonna, W. Kosaka, S. Ohkoshi, M. Brunelli, K. Prassides, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 8358.
- [7] H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E.D.L. Dangui, K. Boukheddaden, S.I. Ohkoshi, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 423.
- [8] S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Chemical Physics Letters* **1999**, 314, 210.
- [9] D.M. Pajerowski, J.E. Gardner, D.R. Talham, M.W. Meisel, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 12927.
- [10] V. Gadet, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **1992**.
- [11] V. Ksenofontov, G. Levchenko, S. Reiman, P. Gutlich, A. Bleuzen, V. Escax, M. Verdaguer, *Physical Review B* **2003**, 68, 024415.
- [12] A. Goujon, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **2001**.
- [13] I. Maurin, D. Chernyshov, F. Varret, A. Bleuzen, H. Tokoro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Physical Review B* **2009**, 79, 064420.
- [14] M. Itoi, en préparation.
- [15] G. Champion, V. Escax, C.C.D. Moulin, A. Bleuzen, F.O. Villain, F. Baudelet, E. Dartyge, N. Verdaguer, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 12544.
- [16] V. Escax, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **2002**.
- [17] C.C.D. Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.A. Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J.J. Gallet, M. Verdaguer, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 6653.
- [18] T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato, K. Hashimoto, *Physical Review B* **1998**, 58, 8257.
- [19] F. Varret, A. Goujon, A. Bleuzen, *Hyperfine Interactions* **2001**, 134, 69.
- [20] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C.C.D. Moulin, M. Verdaguer, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 6648.
- [21] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 4405.
- [22] D.M. Pajerowski, J.E. Gardner, F.A. Frye, M.J. Andrus, M.F. Dumont, E.S. Knowles, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 3045.
- [23] M. Zentkova, Z. Arnold, J. Kamarad, V. Kavecansky, M. Lukacova, S. Mat'as, M. Mihalik, Z. Mitrova, A. Zentko, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2007**, 19, 266217.
- [24] D.M. Pajerowski, Thèse de l'Université de Floride, **2010**.
- [25] D.M. Pajerowski, M.J. Andrus, J.E. Gardner, E.S. Knowles, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 4058.
- [26] M.F. Dumont, E.S. Knowles, A. Guet, D.M. Pajerowski, A. Gomez, S.W. Kycia, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 4295.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de thèse était l'élaboration et l'étude des propriétés d'hétérostructures de type multiferroïque associant deux composés, l'un piézo-magnétique (**PM**) et l'autre photo-strictif (**PS**). L'idée était d'exploiter le couplage d'origine élastique entre ces propriétés pour permettre l'observation d'effets photo-magnétiques à des températures plus élevées que celles rapportées pour les matériaux monophasés. Pour réaliser de telles hétérostructures, notre choix s'est porté sur les composés moléculaires analogues du Bleu de Prusse de formule générique $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ (où A est un alcalin et M,M' des métaux de transition). Ce choix se justifie par le fait que ces polycyanométallates peuvent présenter l'une ou l'autre des propriétés recherchées, simplement en jouant sur la nature des ions métalliques qui les composent, tout en conservant la même structure cristalline et des paramètres de maille similaires. Ceci permettait d'envisager la formation d'interfaces bien définies en hétéro-épitaxie, et susceptibles de transférer efficacement les contraintes mécaniques imposées par la phase photo-strictive.

Après avoir envisagé de travailler sur des empilements de couches minces qui ont fait l'objet de travaux préliminaires dans le groupe, l'étude s'est focalisée sur des nanoparticules de type cœur-coquille, dont la faisabilité de la synthèse avait été démontrée dans des travaux antérieurs. Le choix motivé des composés à associer a fait l'objet du chapitre I. Il s'est porté sur le composé ferromagnétique $Rb_{0,2}Ni[Cr(CN)_6]_{0,7} \cdot zH_2O$ (**RbNiCr**), choisi comme phase piézo-magnétique et sur le composé photo-strictif $Rb_{0,5}Co[Fe(CN)_6]_{0,8} \cdot z'H_2O$ (**RbCoFe**). **RbNiCr** possède une température de mise en ordre d'environ 70 K et **RbCoFe** présente des effets photo-strictifs jusqu'à 110 K. Ces températures sont relativement basses, mais ces composés présentaient un double intérêt ; leur synthèse par voie colloïdale était déjà connue et les propriétés des matériaux massifs correspondants avaient fait l'objet d'études détaillées. Par ailleurs, la forte variation du volume de maille de la phase photo-strictive, de l'ordre de 10%, laissait entrevoir des effets de couplage élastique particulièrement marqués.

Les chapitres II et III décrivent l'élaboration d'hétérostructures **RbCoFe@RbNiCr** et **RbNiCr@RbCoFe** par voie colloïdale. Partant de la synthèse colloïdale de chacun des composés considérés séparément, la difficulté était de maîtriser la croissance d'une coquille autour de particules préformées en contrôlant son épaisseur, sa composition chimique et le caractère épitaxial de la croissance, tout en évitant la nucléation de particules en phase homogène et en maintenant une bonne dispersion colloïdale. L'étude de différents paramètres expérimentaux a été entreprise, en se basant sur les mécanismes fondamentaux de la chimie des colloïdes régissant les phénomènes de nucléation et de croissance. Un protocole a été mis au

point, permettant l'élaboration du système **RbCoFe@RbNiCr** avec une coquille d'épaisseur contrôlée, chacune des phases présentant la composition attendue sans interdiffusion notable aux interfaces. De façon inattendue, l'application de ces mêmes principes au cas de la structure *inverse* **RbNiCr@RbCoFe** s'est révélée nettement plus difficile. La gestion des différents paramètres de synthèse permettant un contrôle de la croissance s'est révélée incompatible avec l'obtention d'une coquille présentant la composition **RbCoFe** attendue. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer cette difficulté, dont notamment le problème de croissance en hétéro-épitaxie lorsque l'on considère un désaccord de paramètre de maille de 5% entre le cœur et la coquille, ou bien des phénomènes liés à la formation d'une phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ cinétiquement favorisée dans les conditions requises pour former une hétérostructure.

Le chapitre IV est consacré à l'étude des propriétés structurales de l'échantillon monophasé **RbCoFe** et du système cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr**, notamment à la compréhension d'une anomalie du coefficient d'expansion thermique. Une analyse détaillée de données de diffraction des rayons X acquises sur synchrotron a permis de montrer que cette anomalie avait pour origine une mobilité ou un réarrangement des molécules d'eau zéolitique présentes dans la structure. Ces travaux ont été poursuivis par l'étude des propriétés de photo-striction de la phase **RbCoFe**. Si l'objectif initial était de mettre en évidence le couplage mécanique entre phases au cours de l'irradiation afin de le corrélérer aux données photo-magnétiques, les mesures de photo-cristallographie limitées au domaine 70-300 K ont suggéré une modification des propriétés de commutation de la phase **RbCoFe** au sein des composites. La température de relaxation de 105 K pour les particules de **RbCoFe** serait abaissée à moins de 70 K dans les hétérostructures cœur-coquille.

Dans le chapitre V, une caractérisation structurale très complète a été réalisée sur les échantillons cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr** dont la synthèse était maîtrisée. La croissance épitaxiale de la phase **RbNiCr** sur les particules primaires de **RbCoFe** a été mise en évidence par l'étude de clichés de microscopie électronique haute résolution, combinée à l'analyse des largeurs de raies de diffraction des rayons X. Les diffractogrammes laissent apparaître deux paramètres de maille distincts correspondant à chacune des phases séparées, indiquant une relaxation structurale qui intervient dès les premières monocouches de coquille. Celle-ci a pour origine le fort désaccord de paramètres de maille entre les deux phases. D'après l'analyse des largeurs de raies, le relâchement des contraintes s'accompagne de la création de défauts dans toute l'épaisseur de coquille. Les études photo-magnétiques montrent que si la photo-commutation des particules primaires de **RbCoFe** s'est avérée efficace, avec un taux de conversion des paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ d'au moins 35%, il n'en a pas été de même pour les hétérostructures. La température de relaxation de l'état photo-excité est abaissée dans les matériaux composites par rapport à l'échantillon **RbCoFe** monophasé. De fait, la modification des propriétés magnétiques sous irradiation dans le système cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr** a été réduite à un gain d'aimantation de l'ordre de quelques pourcents pour une irradiation réalisée à 10 K.

Dans des systèmes cœur-coquille à base d'analogues **RbNiCr** et **RbCoFe**, un désaccord de paramètres de maille de l'ordre de 5% entre les phases, associé à la flexibilité du réseau cyanométallate, ne permet pas à la coquille d'être en épitaxie contrainte et limite de fait les effets de couplage attendus, sauf à diminuer très fortement l'épaisseur de la coquille. Le choix d'un composé piézomagnétique présentant une plus faible différence de paramètre de maille avec la phase photo-strictive et dont l'amplitude des changements magnétiques sous contrainte serait plus importante que ceux de la phase **RbNiCr** sont des alternatives à considérer pour exacerber les effets photo-magnétiques dans ce type d'hétérostructures. Par ailleurs, les expériences relatives à la compréhension des effets de blocage de la commutation dans les hétérostructures cœur-coquille nécessiteraient d'être poursuivies, en suivant notamment l'évolution de la température de relaxation dans les particules de **RbCoFe@RbNiCr** en fonction de l'épaisseur de coquille. Ceci serait envisageable par le biais de mesures de réflectivité qui sont principalement sensibles à la phase photo-strictive.

A.1 Caractérisations physico-chimiques

I. Compositions chimiques

Le Tableau A-1 regroupe les formules chimiques des principaux échantillons décrits dans ce manuscrit. Pour le calcul des masses molaires, utiles pour l'exploitation des données magnétiques notamment, les formules chimiques suivantes ont été considérées.

Abbréviation	Formule proposée
RbCoFe	$K_{0,08 \pm 0,01} Rb_{0,46 \pm 0,02} Co[Fe(CN)_6]_{0,79 \pm 0,04} \cdot 3,2 \pm 0,6 H_2O (*)$
RbCoFe@RbNiCr_15	$Rb_{0,46 \pm 0,02} Co[Fe(CN)_6]_{0,79 \pm 0,04} \cdot 3,2 \pm 0,6 H_2O @ Rb_{0,16 \pm 0,06} Ni[Cr(CN)_6]_{0,72 \pm 0,02} \cdot 3,5 H_2O (**)$
RbCoFe@RbNiCr_25	$Rb_{0,46 \pm 0,02} Co[Fe(CN)_6]_{0,79 \pm 0,04} \cdot 3,2 \pm 0,6 H_2O @ Rb_{0,22 \pm 0,06} Ni[Cr(CN)_6]_{0,74 \pm 0,02} \cdot 3,3 H_2O (**)$
RbNiCr-A	$K_{0,003 \pm 0,001} Rb_{0,13 \pm 0,01} Ni[Cr(CN)_6]_{0,82 \pm 0,04} \cdot 5,1 \pm 0,7 H_2O (*)$
RbNiCr-B	$Rb_{0,13} Ni[Cr(CN)_6]_{0,78} \cdot 5 H_2O (***)$

Tableau A-1 : Formule chimique proposée pour les principaux échantillons étudiés.

Plusieurs méthodes ont été employées pour déterminer les compositions chimiques :

- les formules chimiques marquées du signe * ont été déterminées par des mesures de spectrométrie d'émission atomique ICP, combinées à une analyse CHN.
- pour les formules chimiques marquées du signe **, le ratio Cr/Ni a été déterminé à partir de mesures de spectroscopie de fluorescence X avec analyse dispersive en énergie. La teneur en rubidium a ensuite été déduite de l'électroneutralité pour la phase de type « coquille ». La teneur en eau a été calculée en tenant compte du remplacement des entités $[Cr(CN)_6]$ lacunaires par des molécules d'eau coordonnées, et en faisant l'hypothèse que chaque sous-octant vide de la structure *cfc* est occupé par une seule molécule d'eau.
- pour l'échantillon **RbNiCr-B** (***), nous avons fait l'hypothèse d'une teneur en rubidium et en eau similaire à celles de l'échantillon **RbNiCr-A**. Le plus faible ratio Cr/Ni vient d'un rapport surface/volume plus faible. En effet, nous avons noté pour l'échantillon **RbNiCr-A** un excès formel d'ions chromicyanures, venant probablement d'espèces en surface (cf. chapitre III, § I.2.1).

II. Préparation des échantillons pour l'imagerie par microscopie électronique

Pour l'imagerie par MEB, un substrat de silicium est d'abord nettoyé dans une solution de piranha (mélange d'un volume de H_2O_2 à 30% pour 3 volumes de H_2SO_4 à 96%). Ce mélange acide et très oxydant permet de décomposer toute trace de matière organique. Le substrat est ensuite rincé abondamment à l'eau distillée et puis séché. Il est alors mis à tremper 30 min dans une solution aqueuse d'un polychlorure de diallyldiméthylammonium (PDDAC) à 20% en masse, diluée au 1/10. Il est ensuite rincé à l'eau distillée puis séché sous flux d'azote. On y dépose alors quelques gouttes de la solution de particules à imager. Après 10 min, le substrat est à nouveau rincé à l'eau distillée puis séché.

Pour l'imagerie par MET, l'échantillon est préparé en diluant une petite quantité de poudre dans de l'eau distillée. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille commerciale de cuivre recouverte d'une peau de carbone amorphe, ayant préalablement subi un traitement par plasma d'hydrogène dans le but d'en augmenter l'hydrophilie et de favoriser la dispersion des particules sur la grille.

III. Mesures de photo-cristallographie

Les expériences de photo-cristallographie ont été réalisées au laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations de l'Institut Jean Barriol de l'Université de Nancy. Le diffractomètre PANalytical X'Pert utilisé, monté en géométrie Bragg-Brentano, est équipé d'un monochromateur avant et d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$). Un cryostat fermé fonctionnant à l'hélium liquide (11-300 K), avec une fenêtre optique permet l'excitation in situ. L'excitation est continue (laser Ar-Kr) à 647 nm, et une puissance variant de 30 à 80 mW/cm² a été utilisée pour le laser. Le faisceau laser illumine toute la surface du porte-échantillon.

Pour la préparation de l'échantillon, on dépose une faible quantité de poudre (moins de 0,5 mg) sur un porte-échantillon circulaire en métal, puis on ajoute 2-3 gouttes d'eau distillée en homogénéisant avec une spatule, et on laisse sécher le tout.

IV. Mesures de réflectivité

Les mesures de réflectivité ont été réalisées au GEMAC à l'Université de Versailles, elles reposent sur l'existence d'un contraste d'indice optique entre la phase basse température à l'équilibre et la phase photo-excitée. L'appareil de réflectivité utilise des photo-diodes comme détecteurs de lumière incidente et réfléchi, et est connecté à un contrôleur de température (Oxford Instrument[®]) permettant de réguler la température au niveau de l'échantillon entre 80 et 300 K. L'échantillon sous forme de poudre est placé dans un cylindre de cuivre, pour une meilleure thermalisation. La fibre optique, en forme de « Y », est constituée de plusieurs brins de silice séparés en deux fagots (Figure A-1). L'un est utilisé pour l'irradiation et l'autre pour la mesure du signal réfléchi. L'irradiation est réalisée à l'aide d'une source de lumière à large bande (lampe halogène de tungstène, ORIEL). Un filtre passe-haut $\lambda \geq 665$ nm fournit une forte intensité lumineuse dans la gamme 600-1000 nm, jusqu'à ~ 100 mW/cm².

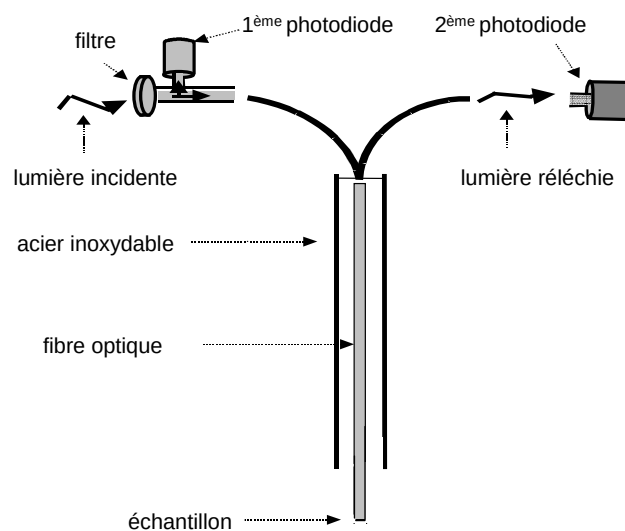


Figure A-1 : Schéma de la fibre optique en « Y » utilisée pour les expériences de réflectivité.

V. Analyse structurale en température par diffraction des rayons X

Les données de diffraction des rayons X sur poudre exploitées dans le chapitre IV ont été enregistrées à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*, Grenoble) entre 2005 et 2007, sur des échantillons de composition $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ces mesures ont été réalisées sur la ligne BM1a, en géométrie Debye-Scherrer.

V.1. Principe des mesures et extraction des données synchrotron

Les échantillons, sous forme de poudre, ont été introduits dans un capillaire en verre de Lindmann de diamètre 0,2 mm placé sur une tête goniométrique, puis mis en rotation afin que le faisceau de rayons X ($\lambda=0,7114 \text{ \AA}$) soit diffracté par un maximum de cristallites. Le capillaire a été refroidi à l'aide d'un cryostat à jet d'azote (Oxford Instrument[®]), permettant de contrôler la température entre 90 et 300 K. La Figure A-2(a) donne une représentation simplifiée du montage utilisé.

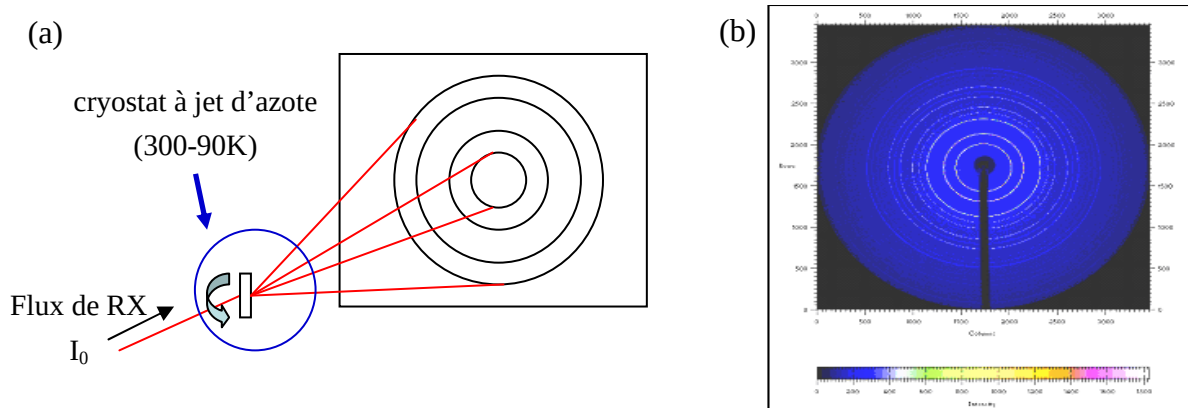


Figure A-2 : Schéma simplifié de l'expérience de diffraction des rayons X en géométrie Debye-Scherrer (a) et cliché correspondant pour l'échantillon $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (300 K, $\lambda = 0,7114 \text{ \AA}$) visualisé à l'aide du programme *Fit2D* (b).

Les faisceaux diffractés par le capillaire sont collectés par un détecteur bidimensionnel de type image plate MAR3450 (cf. Figure A-2(b)). Pour convertir ces données en diagramme de poudre classique, nous avons utilisé le programme *Fit2D* développé à l'ESRF pour intégrer ce type d'images 2D. Le logiciel *Fullprof*^[1] permet alors de visualiser et traiter les diffractogrammes obtenus. La Figure A-3(a) présente ceux enregistrés à 300 K, puis à 90 K. On peut noter une différence importante dans l'intensité du fond continu (cf. encart de la Figure A-3(a)). Ceci est

^[1] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, 192, 55.

dû à une variation de l'intensité incidente I_0 . En effet, les mesures ont été enregistrées avec des temps d'acquisition constants (60 s typiquement) et sur des durées assez longues, environ 5 h pour une rampe en température de 300 à 90 K. A ces échelles de temps, il faut tenir compte de la diminution du courant dans l'anneau de stockage et donc du flux I_0 de photons X émis. Dans notre cas, des électrons ont été réinjectés dans l'anneau entre la mesure à 300 K et la mesure à 90 K, expliquant l'augmentation du fond continu. Une procédure de normalisation de l'intensité des diagrammes, pour une même série de mesures, est donc nécessaire. Celle-ci ne peut être faite à faible 2θ (ici $2\theta \leq 15^\circ$) du fait d'une diffusion incohérente importante à basse température (diffusion par les molécules de gaz condensées au voisinage de la tête du cryostat). Une normalisation à grand 2θ ($2\theta \sim 32,4^\circ$) dans une région sans pic de Bragg a donc été choisie, en supposant que la contribution de diffusion diffuse de l'échantillon est négligeable dans cette zone. Les diagrammes normalisés sont représentés sur la Figure A-3(b). L'écart-type sur l'intensité diffractée, $I(2\theta)$, a été évaluée comme :

$$\sigma_{I(2\theta)} = \sqrt{\frac{I(2\theta)}{N(2\theta)}}$$

$N(2\theta)$ étant le nombre de pixels exposés pour l'angle de Bragg 2θ , et $i(2\theta)$ l'intensité mesurée sur un pixel. On fait alors l'hypothèse que la réponse de chaque pixel, $i(2\theta)$, suit une statistique de Poisson :

$$\sigma_{i(2\theta)} = \sqrt{i(2\theta)}$$

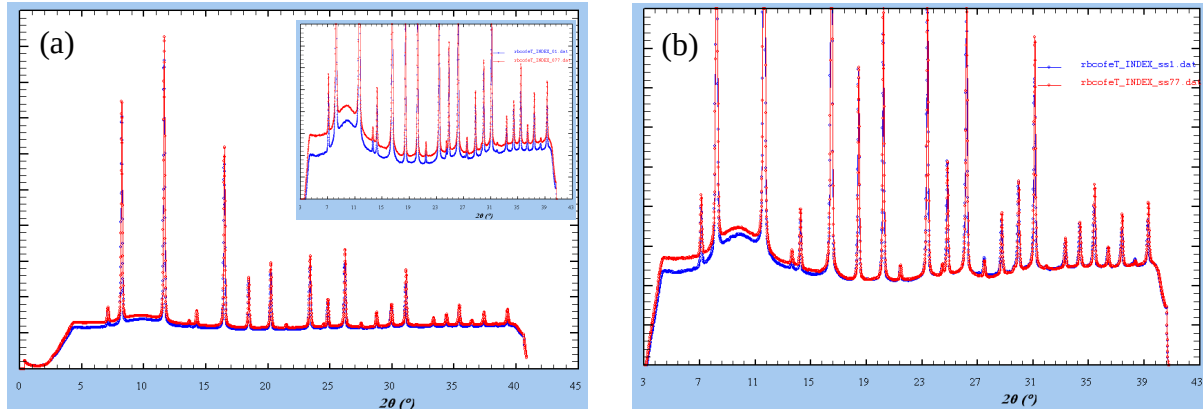


Figure A-3 : (a) diffractogrammes à 300 K (en bleu) et à 90 K (en rouge), avec en encart une dilatation de l'échelle des ordonnées montrant la différence de fond continu des deux diagrammes. (b) diffractogrammes après normalisation, à 300 K (en bleu) et à 90 K (en rouge).

V.2. Analyse des données par la méthode de Rietveld

Le programme *Fullprof* a été développé pour effectuer des ajustements de diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par la méthode de Rietveld. Une première étape appelée

« affinement de profil total » consiste à ajuster les diagrammes en position angulaire 2θ . La seconde étape connue sous le nom d'« affinement Rietveld » permet d'ajuster l'intensité des pics de Bragg, en tenant compte de la position des atomes dans la maille. Les procédures d'ajustement décrites ci-dessous ne font intervenir que les paramètres qui nous ont été nécessaires.

V.2.1. Affinement de profil total

L'option « Full pattern matching » de *Fullprof* permet l'affinement en 2θ du diagramme dans son ensemble. Dans cette première étape, le paramètre de maille, le fond continu, ainsi que les paramètres de fonction de profil de raies sont ajustés. Les pics de diffraction des rayons X sont modélisés à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt qui est une combinaison linéaire entre une fonction de Cauchy-Lorentz, L et une fonction gaussienne, G :

$$\eta L + (1 - \eta)G$$

où η est un paramètre de mélange à ajuster. La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur, FWHM, des pics de Bragg est approximée par une fonction de Caglioti :

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

où les paramètres de profil de raie U , V , W doivent être ajustés.

Les fichiers d'entrée de *Fullprof* sont de deux types :

- un fichier de données (.dat) qui contient les positions angulaires 2θ , l'intensité diffractée correspondante $I(2\theta)$ et l'erreur sur cette intensité $\sigma_{I(2\theta)}$,
- un fichier (.pcr) qui est un fichier de contrôle contenant les différentes informations sur les conditions de mesures (nature du rayonnement, longueur d'onde correspondante, polarisation du faisceau...) et sur le modèle structural utilisé pour décrire l'échantillon (groupe d'espace, position des atomes...).

Le programme peut être utilisé en mode automatique, ou « cyclic », pour traiter un grand nombre de diffractogrammes, comme par exemple une série de données mesurées à différentes températures. Dans ce cas, à la fin de l'ajustement du fichier de données n , le fichier .pcr est réactualisé et sert de fichier d'entrée pour ajuster le fichier de données $n+1$.

Les paramètres affectant fortement le diagramme calculé sont ajustés les premiers. Il est important de respecter un certain ordre en ce qui concerne les paramètres à affiner, pour éviter que l'ajustement n'aboutisse à de faux minima ou ne diverge. On ajuste tout d'abord le fond continu. Une fois optimisé, il est bloqué, puis sont affinés dans l'ordre suivant : le paramètre de maille a , un décalage constant en 2θ (zero), puis les paramètres de profil de raie, *i.e.* le paramètre

de mélange η et les variables de la fonction de Caglioti U, V et W. Il faut noter qu'il n'est pas possible d'ajuster ensemble les variables U et V qui présentent une dépendance en 2θ , au vu du trop faible nombre d'observables (gamme angulaire restreinte, $Q \leq 6 \text{ \AA}^{-1}$). Enfin, le fond continu est à nouveau ajusté après cette première optimisation.

Quand le programme a convergé, plusieurs grandeurs sont calculées qui représentent l'accord entre les diagrammes observés et calculés. Il s'agit des facteurs d'accord R_p (facteur de profil) et R_{wp} (facteur de profil pondéré), dont l'expression est :

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i},$$

$$\text{et } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}} = \sqrt{\frac{M}{\sum w_i y_i^2}}$$

où w_i est le poids attribué à chaque intensité y_i , et y_{ci} est l'intensité calculée correspondante. $w_i = 1/\sigma_i$ avec σ_i l'écart-type de la variable y_i . Ainsi, plus les valeurs de R_p et R_{wp} obtenues après affinement sont faibles, meilleur est l'ajustement. Le résidu χ^2 doit également prendre une valeur qui tend vers 1.

$$\chi^2 = \frac{w_i (y_i - y_{ci})^2}{(N - P + C)}$$

avec $(N-P+C)$ le nombre de degrés de liberté, où N est le nombre de points du diagramme, P est le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

Une courbe appelée résidu représentant la différence entre les diagrammes observé et calculé permet également de rendre compte de la qualité de l'affinement (cf. Figure A-4).

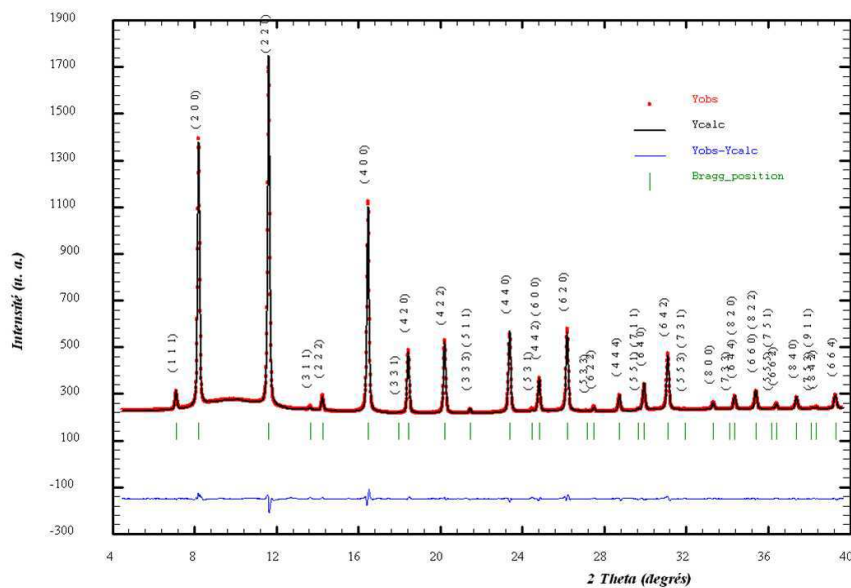


Figure A-4 : Diffractogramme calculé (en noir) et courbe de résidu (en bleu) obtenus après l'ajustement des données expérimentales (en rouge) pour l'échantillon $\text{Rb}_{0.5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (300 K, $\lambda = 0.7114 \text{ \AA}$).

V.2.2. Affinement Rietveld

Cette analyse fait suite à l'étape d'affinement de profil total. Le fichier de contrôle .pcr contient alors des informations relatives aux atomes présents dans l'unité asymétrique, *i.e.* la nature des atomes, leurs coordonnées fractionnaires, leur facteur d'agitation thermique et leur taux d'occupation. Le processus consiste à minimiser par moindres carrés la fonction :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Il s'agit cette fois d'ajuster les paramètres atomiques en même temps que les paramètres globaux optimisés lors de l'affinement de profil total. Le déroulement de l'affinement suit l'ordre : facteur d'échelle, décalage du zéro, paramètre de maille, fond continu, paramètres de profil de raie, positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique. Des facteurs d'accord R_p et R_{wp} sont également calculés par le programme à la fin de l'ajustement. Ils sont définis de la même façon que précédemment, mais ils prennent désormais en compte les intensités données par le calcul du facteur de structure F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \times \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \times \exp(-B_j)$$

où N_j est le taux d'occupation pour l'atome j , f_j est son facteur de diffusion, x_j , y_j et z_j sont ses coordonnées réduites, et B_j est son coefficient d'agitation thermique. (h , k , l) sont les indices de Miller correspondant à la réflexion considérée.

Le programme *Fullprof* a été utilisé en mode automatique sur tous les fichiers enregistrés au refroidissement. Le fichier .pcr initial a été optimisé à partir des données à 300 K. Puis le même traitement a été reproduit sur tous les fichiers enregistrés au réchauffement, en optimisant cette fois-ci le fichier .pcr initial à partir des données à 90 K.

A.2 Données complémentaires

I. Spectres infrarouge des échantillons cœur-coquille **RbCoFe@RbNiCr**

Les spectres infrarouge des échantillons **RbCoFe@RbNiCr**₂₅ et **RbCoFe@RbNiCr**₁₅ sont comparés à ceux des composés de référence, **RbCoFe** et **RbNiCr-B** en Figure A-5. La déconvolution du spectre de l'échantillon de référence **RbCoFe** dans la gamme 2000-2250 cm⁻¹ correspondant au mode d'élongation de la triple liaison des ligands cyanures fait apparaître deux bandes, l'une à 2070 cm⁻¹ et l'autre à 2121 cm⁻¹ respectivement caractéristiques d'enchaînements Co^{II}-NC-Fe^{II} et Co^{III}-NC-Fe^{II}. L'échantillon de référence **RbNiCr-B** fait quant à lui apparaître trois contributions à 2137, 2161 et 2175 cm⁻¹, la première correspondant à un ligand cyanure non pontant lié par le carbone à un atome de chrome au degré d'oxydation +III, et les suivantes à des enchaînements Ni^{II}-CN-Cr^{III} (pont cyanure isomérisé) et Ni^{II}-NC-Cr^{III}. Les spectres des deux composés cœur-coquille révèlent deux contributions principales. La plus intense vers 2120 cm⁻¹ correspond à l'élongation de la liaison C≡N avec l'atome d'azote lié à un cobalt et l'atome de carbone à un fer, comme dans le composé **RbCoFe**. La bande moins intense vers 2170 cm⁻¹ est caractéristique de l'étirement de la liaison C≡N pour un pont Ni^{II}-NC-Cr^{III}. L'intensité relative de ces deux bandes est principalement liée à la différence de coefficient d'extinction molaire pour les enchaînements Ni^{II}-NC-Cr^{III} et Co^{III}-NC-Fe^{II} (le premier étant 2,3 fois plus faible que le second).^[2]

^[2] M.F. Dumont, E.S. Knowles, A. Guiet, D.M. Pajerowski, A. Gomez, S.W. Kycia, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 4295.

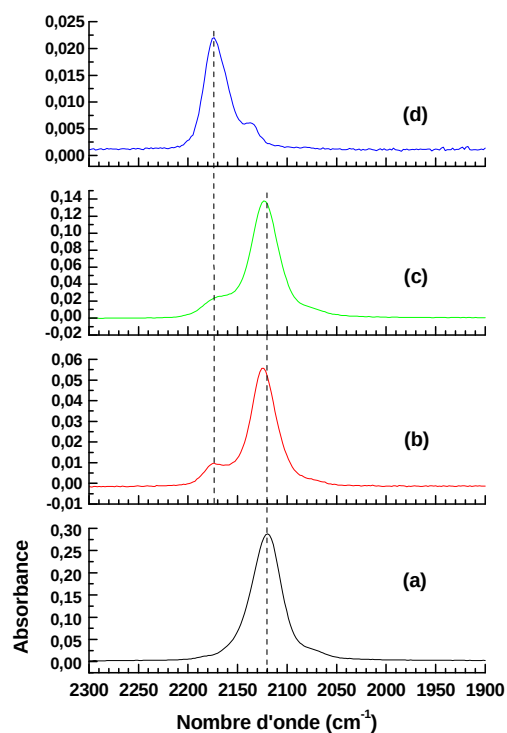
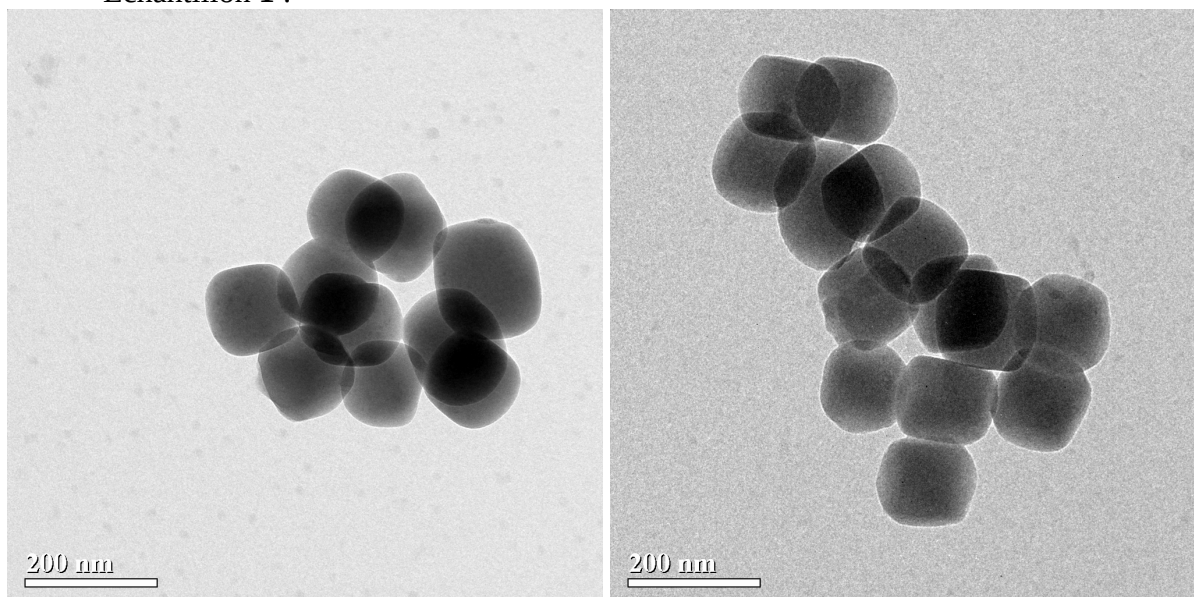


Figure A-5 : Spectres infrarouge mesurés en réflexion sur les poudres des échantillons **RbCoFe** (a), **RbCoFe@RbNiCr_25** (b), **RbCoFe@RbNiCr_15** (c) et **RbNiCr-B** (d), dans le domaine 1900-2300 cm^{-1} .

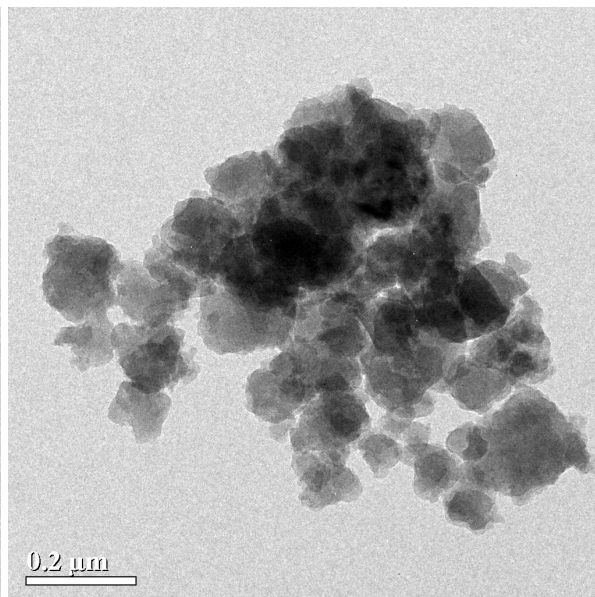
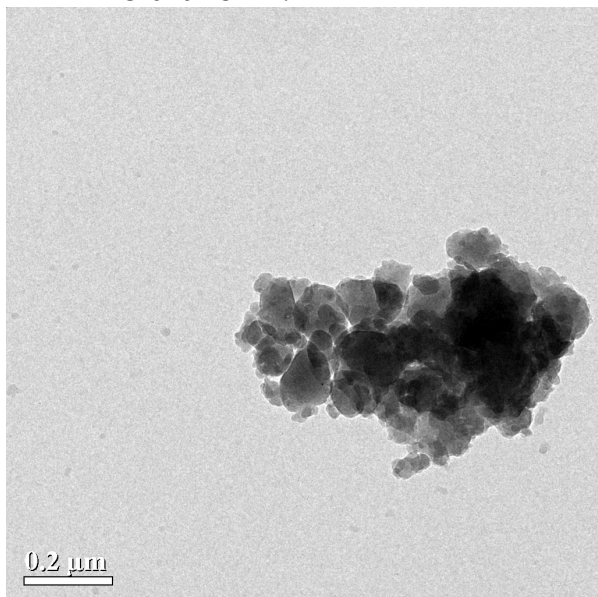
II. Imagerie par microscopie électronique en transmission des échantillons cœur-coquille décrits dans le chapitre III

L'imagerie a été réalisée sur un microscope Philips CM30 opérant à 300 kV.

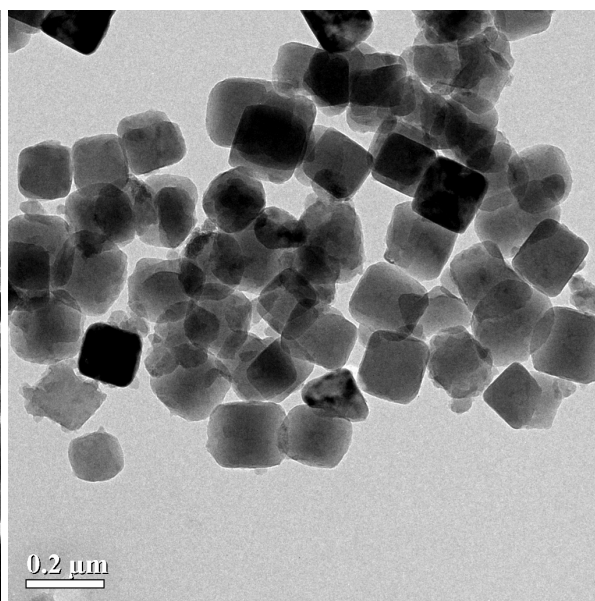
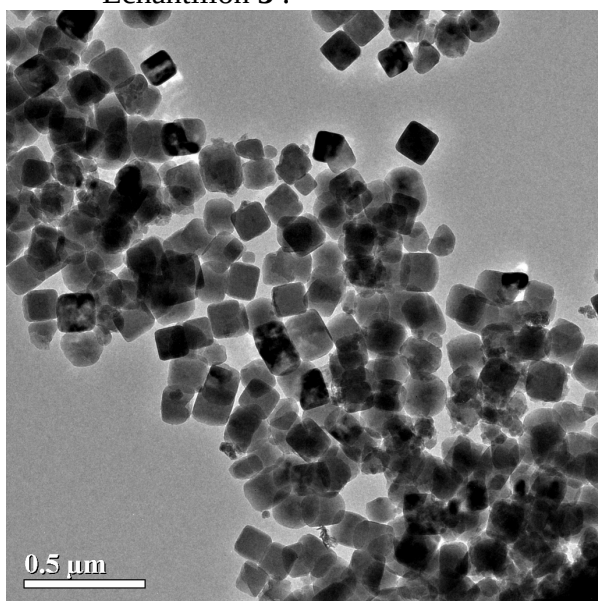
- Échantillon 1 :



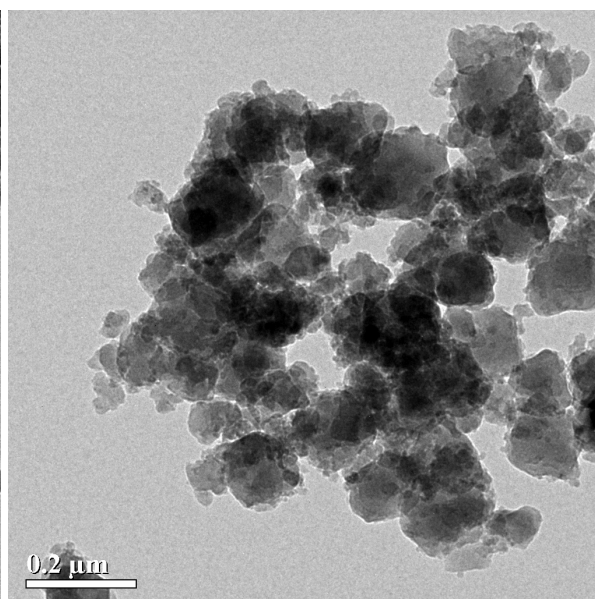
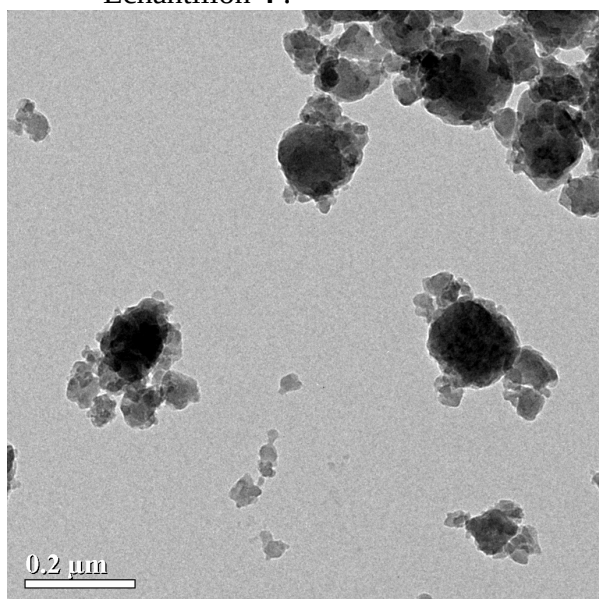
- Échantillon 2 :



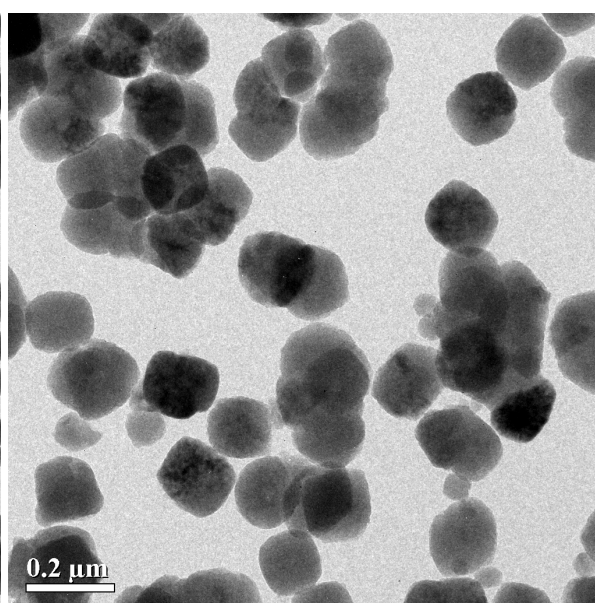
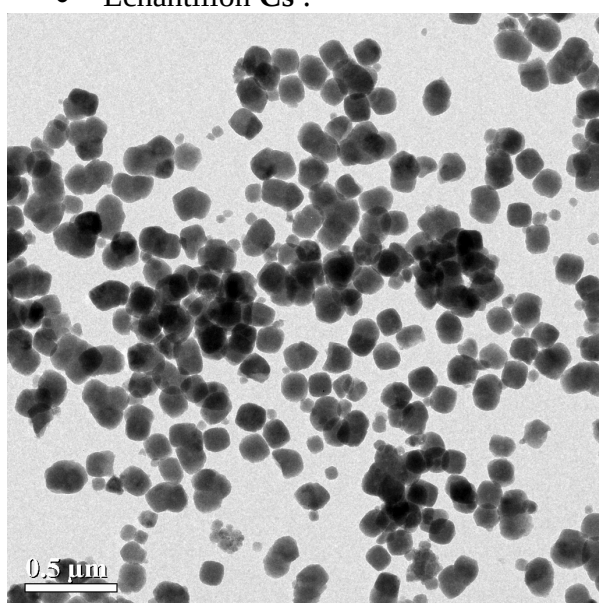
- Échantillon 3 :



- Échantillon 4 :



- Échantillon Cs :



RÉSUMÉ :

Le contrôle optique des propriétés physiques d'un matériau suscite l'intérêt des scientifiques pour des enjeux aussi bien fondamentaux qu'appliqués. L'axe de recherche original que nous avons développé dans le cadre de ce travail de thèse visait à la réalisation et l'étude d'hétérostructures moléculaires photo-magnétiques dans des gammes de température susceptibles d'applications. L'approche proposée consistait à élaborer des hétérostructures de type multiferroïque constituées de deux phases, l'une piézomagnétique et l'autre photo-strictive. L'idée était d'exploiter le couplage, d'origine élastique, entre ces propriétés pour permettre l'observation d'effets photo-magnétiques à des températures plus élevées que celles rapportées pour les matériaux monophasés. La couche photo-strictive peut se déformer sous irradiation lumineuse, générant des contraintes biaxiales dans la couche magnétique. Si celle-ci présente une forte réponse piézomagnétique, son aimantation peut être fortement modifiée, notamment au voisinage du point de Curie, allant jusqu'à un éventuel décalage de la température critique sous contrainte. Les composés moléculaires analogues du Bleu de Prusse, de formule générique $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ (où A est un alcalin et M, M' des métaux de transition), semblaient particulièrement adaptés à l'élaboration de telles hétérostructures.

L'objectif principal de ce travail de thèse était la croissance contrôlée d'hétérostructures à base de dérivés du Bleu de Prusse sous forme de particules cœur-coquille, en se focalisant sur la composition $Rb_{0,5}Co[Fe(CN)_6]_{0,8} \cdot zH_2O$ pour la phase photo-déformable et $Rb_{0,2}Ni[Cr(CN)_6]_{0,7} \cdot z'H_2O$ pour la phase magnétique. Nous avons développé un protocole permettant la maîtrise de la composition chimique de la coquille, limitant de fait l'interdiffusion à l'interface. Le second point était la caractérisation de l'arrangement structural au travers de l'interface, en cherchant à préciser les relations d'épitaxie et l'éventuel caractère polycristallin de la coquille. Pour finir, le changement des propriétés magnétiques des hétérostructures cœur-coquille sous irradiation lumineuse a été étudié. Ces mesures ont révélé une augmentation de l'aimantation de la phase magnétique sous lumière, mais limitée à quelques pourcents. Nous avons mis en évidence une diminution de la température de relaxation de la phase photo-strictive, qui pourrait résulter d'un effet de confinement, lorsque celle-ci est encapsulée dans une coquille. Cette relaxation exacerbée pourrait être à l'origine des faibles effets photo-magnétiques observés.

ABSTRACT:

The optical control of the physical properties of a material has drawn considerable attention during the past few years for a fundamental point of view and for applications. The originality of the project developed during this thesis was based on the synthesis and the study of photo-magnetic heterostructures in a temperature range convenient for applications. The approach consisted of developing multiferroic-like heterostructures that associate a piezomagnetic phase and a photo-strictive phase. The idea was to exploit the coupling of elastic origin between these properties, to allow the observation of photo-magnetic effects at temperatures higher than those reported for single-phase materials. The photo-strictive phase can deform under light irradiation, generating biaxial strain in the magnetic phase. If the piezomagnetic response of the latter is high enough, its magnetisation could be modulated, especially at the vicinity of the Curie temperature, with a possible shift of the critical temperature under stress. In this project, we focused on molecular solids based on polycyanometallates, namely Prussian blue analogues, whose generic formula is $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ (where A is an alkali metal and M, M' transition metals).

The main objective of this work was the controlled growth of core-shell particles based on these Prussian Blue derivatives, focusing on $Rb_{0,5}Co[Fe(CN)_6]_{0,8} \cdot zH_2O$ for the photo-strictive phase and $Rb_{0,2}Ni[Cr(CN)_6]_{0,7} \cdot z'H_2O$ for the magnetic phase. We developed a protocol for controlling the chemical composition of the shell, thereby limiting interdiffusion phenomena at the interface. The second point was the characterisation of the structural arrangement across the interface, to clarify the epitaxial relationships and the polycrystalline nature of the shell. Finally, magnetisation changes under light irradiation were investigated. These measurements showed an increase of a few percents of the magnetisation of the $Rb_{0,2}Ni[Cr(CN)_6]_{0,7} \cdot z'H_2O$ phase after light irradiation. Nevertheless, the relaxation temperature of the photo-strictive phase was found to be reduced in the core-shell system compared to that of the single-phase material. This could be explained by confinement effects when the photo-strictive phase is encapsulated in a shell. The weakness of the photo-magnetic effects observed in the heterostructures could result from this strongly depressed relaxation temperature.